

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**ATIKSU ARITMA TESİSİ ÇIKIŞ SUYUNDA BULUNAN
MİKROKİRLETİCİLERİN SUCUL ORTAM ÜZERİNDEKİ EKOTOKSİK
ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ**

Merve ÖZKALELİ AKÇETİN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ

ŞUBAT 2021

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**ATIKSU ARITMA TESİSİ ÇIKIŞ SUYUNDA BULUNAN
MİKROKİRLETİCİLERİN SUCUL ORTAM ÜZERİNDEKİ EKOTOKSİK
ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ**

Merve ÖZKALELİ AKÇETİN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ

ŞUBAT 2021

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ

**ATIKSU ARITMA TESİSİ ÇIKIŞ SUYUNDA BULUNAN
MİKROKİRLETİCİLERİN SUCUL ORTAM ÜZERİNDEKİ EKOTOKSİK
ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ**

Merve ÖZKALELİ AKÇETİN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ

Bu tez Akdeniz Üniversitesi tarafından FDK-2018-3692 nolu proje ile desteklenmiştir.

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ

**ATIKSU ARITMA TESİSİ ÇIKIŞ SUYUNDA BULUNAN
MİKROKİRLETİCİLERİN SUCUL ORTAM ÜZERİNDEKİ EKOTOKSİK
ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ**

Merve ÖZKALELİ AKÇETİN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ

Bu tez 23/02/2021 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ayça ERDEM ÜNŞAR

Prof. Dr. Bülent TOPKAYA

Prof. Dr. Cafer TURGUT

Prof. Dr. Mehmet İŞLEYEN

Doç.Dr. Çiğdem MORAL

ÖZET

ATIKSU ARITMA TESİSİ ÇIKIŞ SUYUNDA BULUNAN MİKROKİRLETİCİLERİN SUCUL ORTAM ÜZERİNDEKİ EKOTOKSİK ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ

Merve ÖZKALELİ AKÇETİN

Doktora Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayça ERDEM ÜNŞAR
Eş Danışman: Prof. Dr. Perihan KURT KARAKUŞ

Şubat 2021; 126 sayfa

Poliaromatik Hidrokarbonlar (PAH), Poliklorlu bifeniller (PCB) ve Bisfenol A (BPA) gibi endokrin bozucu kimyasallar, genel adıyla mikrokirleticiler (MKler), son yüzyılda insanoğlunun gündelik yaşamında istemeden maruz kaldığı ve güçlü toksik etkilere sahip kirleticilerdir. Bilinçsizce kullanılan zirai ilaçlar, artan plastik kullanımı, proseslerde meydana gelen eksik yanmalar, kişisel kullanım ürünleri ve sanayi kuruluşlarından oluşan yüzlerce ürün ve faaliyet MKlerin atık kaynağını oluşturmaktadır. MKlerin çevresel ortamlara olan zararları; doğal süreçlerle tamamının bozunmaması, biyo-birikim mekanizması ve ana kirleticiden daha zararlı olan metabolitlerinin oluşması olarak sıralanabilmektedir. Fizikokimyasal özelliklerinden dolayı çevresel ortamlarda bulunma şekilleri, bozunma mekanizmaları, yan ürünleri farklılaşmakla birlikte aynı zamanda yine fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak taşınabilme özelliğine de sahiptirler. MKler doğal ya da antropojenik yollarla çevresel ortamlara kontrollü/kontROLSÜZ olarak girmektedir. Çevresel ortamlara kontrollü olarak salınan bu kirleticilerin nihai ulaşım noktası atıksu arıtma tesisleridir. Özel arıtma teknikleriyle belirli bir seviyeye kadar arıtılabilen bu kirleticilerin geleneksel yöntemlerle işletilen AATlerde arıtımı söz konusu değildir.

Atıksu arıtma tesislerine giren MKler, özel bir arıtım sürecine tabi tutulmaması durumunda, deşarj sonucu direkt olarak alıcı ortamlara geçebilmektedir. Bu ortamlarda bulunan flora ve faunayı doğrudan etkilediği gibi, besin zinciri yoluyla en üst canlı olan insanlara kadar ulaşabilmektedir. Canlı ve çevre sağlığını tehdit eden bu kirletici grubu için Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifi (AB-SÇD) öncü direktif niteliğindedir. AB-SÇD’de yer alan öncelikli kirletici listesinin oluşturulmasıyla birlikte yönetmelik ülkemize entegre edilmiş çeşitli ulusal mevzuatlarda MKler için alıcı ortamlardaki konsantrasyon belirleme çalışmaları gerçekleştirilmeye başlanmıştır.

Doktora tezi kapsamında; (i)Antalya ili merkez sınırları içinde bulunan evsel ve kentsel nitelikli atıksuların arıtıldığı atıksu arıtma tesislerinde, organik yapıda olan hedef MKlerin (PAH, PCB ve BPA) tespit edilmesi ve ölçüm tekniklerinin geliştirilmesi (ii) atıksu arıtma tesisi çıkış suyunda bulunan hedef mikrokirleticilerin sucul çevresel ortamlarda meydana getirecekleri ekotoksik etkilerin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda tez çalışmasında; organik MKların disk bazlı otomatik katı-sıvı faz ekstraksiyon sistemi ile atıksulardan eş zamanlı ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş ve gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC-MS) ile MK

konsantrasyonları tespit edilmiştir. Atıksu arıtma tesisi (AAT) çıkış suyunda bulunan hedef MKlerin gerçek deniz ve yüzeysel su örnekleri ile bu su ortamlarını temsil eden sentetik su ortamlarında yaşayan model alg türleri üzerindeki ekotoksik etkiler enzim aktivitesi analizleri ile belirlenmiştir. Ekotoksik etkilerin tespit edilmesi aşamasında OECD 201 ve ISO10256:2016 test prosedürlerine bağlı kalınarak yürütülen deneysel çalışmalarda yüzeysel su alg *Chlorella vulgaris* ve deniz suyu alg *Phaeodactylum tricornutum* indikatör organizma olarak kullanılmıştır.

Atıksu arıtma tesislerinde gerçekleştirilen izleme çalışmaları sonucunda atıksu arıtma tesislerinde giriş yapılarında tespit edilen kirletici konsantrasyonlar $\sum_8\text{PAH}$: 7,52-94,52 $\mu\text{g/L}$; $\sum_7\text{PCB}$: 8,42-21,25 $\mu\text{g/L}$; BPA: 8,78-75,59 $\mu\text{g/L}$ 'dir. Arıtılmış olarak deşarj edilen çıkış yapılarındaki kirletici konsantrasyonları $\sum_8\text{PAH}$: 1,22-39,46 $\mu\text{g/L}$; $\sum_7\text{PCB}$: 2,31-13,35 $\mu\text{g/L}$; BPA: 5,16-28,06 $\mu\text{g/L}$ 'dir.

Tez çalışması kapsamında hedef kirleticilerin ekotoksik etkilerin tespit edilmesine yönelik çalışmalarda ise yeşil alg türü olan *Chlorella vulgaris*'e ait inhibisyon değerlerinin %3-60 oranında, *Phaeodactylum tricornutum*'a ait inhibisyon değerlerinin ise % 8-89 arasında olduğu tespit edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Atıksu, antioksidan enzim aktivitesi, ekotoksik etki, kahverengi alg, yeşil alg

JÜRİ: Doç. Dr. Ayça ERDEM ÜNŞAR

Prof. Dr. Bülent TOPKAYA

Prof. Dr. Cafer TURGUT

Prof. Dr. Mehmet İŞLEYEN

Doç. Dr. Çiğdem MORAL

ABSTRACT

DETERMINING THE ECOTOXIC EFFECTS OF MICROPOLLUTANTS OCCURRENCE IN THE EFFLUENT OF THE WASTEWATER TREATMENT PLANTS ON AQUATIC ENVIRONMENT

Merve ÖZKALELİ AKÇETİN

Ph.D Thesis, Environmental Engineering

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ayça ERDEM ÜNŞAR

Co-Adviser: Prof. Dr. Perihan KURT KARAKUŞ

February 2021; 126 pages

Endocrine disrupting chemicals such as Polyaromatic Hydrocarbons (PAH), Polychlorinated biphenyls (PCB) and Bisphenol A (BPA), generally known as micropollutants (MPs), are pollutants with strong toxic effects that human beings have been exposed to unintentionally in daily life in the last century. Insensible using of pesticides, increasing using of plastic, incomplete combustion in processes or nondegradeable organics compound, personal use products and industrial establishments constitute the waste source of MPs.

Micropollutants's damaged effects may occurred differents ways in the environmental media for example incomplete combustion or biodegradability, bioaccumulate mechanism and occurrence of metabolites. Due to the physicochemical properties, its behaviors have differents in the environmental media. In addition, they have the ability to be transported depending on their physicochemical properties.

MPs may entered with the natural and anthropogenic ways as controlled or noncontrolled in the environmental media. When the release of MPs as a controlled their final points are in waste water treatment plants. MPs's are not possible treat in the convensional treatment plants but they may treat with the special treatment process.

MPs entered the wastewater treatment plants can pass directly to receiving environments as a result of discharge if they are not applied to a special treatment process. As well as directly affecting the flora and fauna in these environments, it can reach the highest living creatures through the food chain.

The European Union Water Framework Directive (EU-WFD) is the lead directive for this pollutant group that threatens living and environmental health.

With the creation of the priority pollutant list in the EU-WFD, the regulation has been integrated into our country and the concentration determination studies for the CCs in the receiving environments have been started in various national legislation.

Within the scope of doctorate thesis; (i) In the wastewater treatment plants in the city center of Antalya where domestic and urban wastewater is treated, target MPs (PAH, PCB and BPA) in organic structure have been detected and measurement techniques have

been developed. (ii) The ecotoxic effects of the target micro-pollutants in the wastewater treatment plant effluent in the aquatic environment have been determined.

In the thesis; organic MPs were extracted together with a disk-based automatic solid-liquid phase extraction system and MPs concentrations were determined by gas chromatography mass spectrometry (GC-MS). The surface water algae *Chlorella vulgaris* and seawater algae *Phaeodactylum tricornutum* were used as indicator organisms in the experimental studies carried out in accordance with the OECD 201 and ISO10256: 2016 test procedures during the detection of ecotoxic effects.

As a result of the monitoring studies carried out in wastewater treatment plants, the pollutant concentrations detected in the influent $\sum_8$ PAH: 7.523-94.524 $\mu\text{g} / \text{L}$; $\sum_7$ PCB: 8.42-21.25 $\mu\text{g} / \text{L}$; BPA: 8.78-75.59 $\mu\text{g/L}$. Pollutant concentrations in the effluent $\sum_8$ PAH: 1.22-39.46 $\mu\text{g} / \text{L}$; $\sum_7$ PCB: 2.31-13.35 $\mu\text{g} / \text{L}$; BPA: 5.16-28.06 $\mu\text{g} / \text{L}$. Within the scope of the thesis study, it was determined that the inhibition values of *Chlorella vulgaris*, a green algae species, were between 3-60 % and the inhibition values of *Phaeodactylum tricornutum* between 8-89 % in studies aimed at determining the ecotoxic effects of target pollutants.

KEYWORDS: antioxidane enzym activity, brown algae, ecotoxic effect, green algae, wastewater

COMMITTEE: Assoc. Prof. Dr. Ayça ERDEM ÜNŞAR

Prof. Dr. Bülent TOPKAYA

Prof. Dr. Cafer TURGUT

Prof. Dr. Mehmet İŞLEYEN

Assoc. Prof. Dr. Çiğdem MORAL

ÖNSÖZ

MKlar; diğer kirleticiler gibi suda istenmeyen ve arıtmaları için özel teknolojilerin kullanılmasını gerektiren yeni nesil kirleticilerdir. Bu kirleticiler bütün çevresel ortamlarda bulunmakta ve canlı sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Tespit edilmeleri ve izlenmeleri oldukça hassas çalışmalar ve enstürmental analizler gerektirmektedir. Makro kirleticiler gibi atıksudan kolay ayrılmayan MKlar atıksu arıtma tesisleri içinde önemli bir sorundur. Özellikle biyolojik arıtma ve ileri arıtma teknikleri ile işletilen atıksu arıtma tesislerinde, arıtmı olumsuz yönde etkilemektedir. Özel tekniklerin uygulanarak işletildiği atıksu arıtma tesislerinde ise MKlar tam olarak arıtilamamakta ve özellikle nonpolar yapıdaki kirleticiler faz değiştirerek çamur yapısında birikmektedir. Atıksu arıtma tesislerinden çıkan çamur fazındaki biyokütle son yıllarda toprak iyileştirici malzeme, kalorifik değerinden dolayı çimento santrallerinde yakma ürünü, biyolojik metan potansiyelinden dolayıda enerji üretiminde kullanılabilecek bir son üründür. Ancak arıtilamayan MKlar bu ürünlerin kullanılma kalitelerini düşürmekte ya da kullanılamamalarına sebep olabilmektedir.

Ülkemizde MKların sucul ortamlarda izlenmesine yönelik çalışmalar son yıllarda artış göstermiş durumdadır. Bunun en büyük sebebi ülkemizin Avrupa Birliği tarafından hazırlanıp üye ülkeler tarafından da kabul edilen ve Türkiye tarafından da uyarlanan su çerçeve direktifi ve aynı direktifin eklerinde yer alan çevresel kalite standartlarının sağlanması için çalışmaların hızlandırılmasıdır. Ancak gerek izleme çalışmalarının örnekleme aşamasının zorluğu, çalışmaların hassasiyeti ve zorluğu, gereksede cihaz altyapısı ihtiyacı sebebiyle halen istenilen yoğunluğa ulaşılamamıştır.

Bu tez çalışmasında farklı atıksu karakteristiğine sahip atıksu arıtma tesislerinden 1 yıl boyunca 3'er aylık dönemlerde giriş ve çıkış yapılarından kompozit numuneler alınmıştır. Alınan numunelerde hedef MKların bulunmaları ve seviyeleri belirlenmiştir. Bununla birlikte alıcı ortamlara deşarj edildiğinde canlılar üzerindeki etkilerinin tespit edilmesi amacıyla ekotoksik etki çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla yüzeysel ve deniz suyu ortamları üzerinde yeşil ve kahverengi algler kullanılarak inhibisyon, şeker, protein ve enzim aktivitelerinin belirlenmesi için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Tez; aynı anda farklı fizikokimyasal özelliğe sahip kirleticilerin tek bir metotla tespit edilmesi ve gerçekleştirilen ekotoksik etki çalışmalarıyla özgün değere sahiptir.

Literatürde yapılan tarama sonucunda ülkemiz sınırlarındaki atıksu arıtma tesislerinde gerçekleştirilen çalışmalardan hareketle hedef MKların izlemesinin henüz çalışılmadığı tespit edilmiştir. Literatürdeki mevcut çalışmalar Tez çalışması iki farklı aşamasında da özgündür.

Lisansüstü eğitimim ve tez çalışmam süresince ilminden faydalandığım, bana güvenerek ve inanarak cesaretlendiren, akademik yaşamıma katmış olduğu tecrübelerden dolayı danışman hocam Doç. Dr. Ayça ERDEM ÜNŞAR'a teşekkür ederim.

Bilgi birikimi ve tecrübelerini benimle paylaşan, yorumları, yönlendirmeleri ve öngörülleri ile beni daha donanımlı hale getiren, tez eş danışmanım Prof. Dr. Perihan KURT-KARAKUŞ'a teşekkür ederim.

Doktora eğitimimin tez aşamasında, TÜBİTAK 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Doktora Burs Programı- Doktora tez teşvik bursu ile destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Doktora tezimin oluşmasını yararlı katkı ve yorumlarıyla tezimi zenginleştiren Tez İzleme Komitesi Üyeleri olan, Prof. Dr. Bülent Topkaya'ya ve Prof. Dr. Cafer Turgut'a teşekkür ediyorum.

Doktora tezimin izleme çalışmalarının temelini oluşturulmasında, enstrümental analizlere dair gerekli temel bilgi birikimini benimle paylaşan, yönlendirmeleriyle düşüncelerimi genişleten Doç. Dr. Kadir GEDİK'e teşekkür ederim.

Bursa Teknik Üniversitesinde alg yetiştirme aşamasında laboratuvar altyapısını kullanmam için olanak sunan Prof. Dr. Mete YILMAZ'a ve laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen doktora öğrencileri, Kübra ŞENTÜRK, Gözde YAMAN ve Esra DÖKÜMCÜOĞLU'na teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitimim sırasında NanoKOK laboratuvarında yolumuzun kesiştiği ve çalışmalarında yardımlarını aldığım; Ediz KÜMÜK, Bihter OLGUN, Ebru Nur DOKUMACI, Gamze AKGÜL ve Duygu Hazal GÖKTEPE'ye teşekkür ederim. Aynı zamanda NanoKOK laboratuvarında yolumun kesiştiği herkese ve yaşattığı bütün duygulara teşekkür ederim.

Ekotoksik etki analizleri deneysel çalışmalarında kullandığım kahverengi alglerin temin edilmesinde ve üretim aşamasında vermiş olduğu desteklerden ötürü Doç. Dr. Leyla HİZARCIYA teşekkür ederim.

Ekotoksik etki testleri için kullanmış olduğum yüzeysel su örneklerimi alırken göstermiş oldukları büyük sabır ve özveriden dolayı dayım Mehmet Ali KÖKOĞLU ve yengem Canan TOKULLUOĞLU KÖKOĞLU'na teşekkür ederim.

Bursada başlayan yaşamıma ortak olan, farklı şehirlerde doğup büyüüp birbirine bu kadar çok benzeyen kendisi inşaat mühendisi ancak şen kahkaların mimarı Gülden KELEŞ KOÇAK'a, bizi birbirimize kazandırdığı için Alper BAHADIR KOÇAK'a, minik elleriyle hayatımıza büyük neşe katan, kahkahası beni daha çok mutlu eden Hazel KOÇAK'a teşekkür ederim.

Bursada başlayan yaşamıma katmış oldukları neşe, keyif ve bir o kadar kahkaha dolu zamanları birlikte geçirdiğimiz kıymetli arkadaşlarım Selinay TOPÇU, Fatma ÇİMENCİOĞLU ve Hatice GEZGİN'e teşekkür ederim.

Sosyal yaşamımda ve lisansüstü eğitimim sırasında benimle birlikte olan, yorumlarıyla beni hep aydınlatan ve hoş sohbetiyle içimi ısıtan çok kıymetli dostum Dr. Elçin KÖKDEMİR ÜNŞAR'a teşekkür ederim.

Bu zorlu süreçte sevinçli ve hüzünlü her anımda desteklerini yanımda hissettiğim, dualarıyla bugünlere geldiğim canım ailemin değerli üyeleri; başta Annem Hülya ÖZKALELİ ve Babam Veli ÖZKALELİ olmak üzere kardeşlerim Gökçe ÖZKALELİ TATTAN ve Hüseyin Emre ÖZKALELİ'ye teşekkür ederim. Ailemizin yeni üyesi ve

tanımaktan büyük mutluluk duyduğum, fahri Antep ve Birecikli olan Ozan TATTAN' a ve bana dünyanın en mutlu hisslerini yaşatan minik yeğenim Aslan TATTAN'a teşekkür ederim.

Uzun bir süredir hayatımda olan ve gelecekte de yanımda olmasını istediğim, bana yaşatmış olduğu mutlulukların yanı sıra sakın ve tarafsız duruşuyla hayatımı kolaylaştıran, bu yolda yürümekten pişman olmadığım hayat arkadaşım Aykut AKÇETİN'e ve Akçetin ailesinin değerli üyelerine teşekkür ederim.

“Doktora tezimi, bir süre önce aramızdan ayrılıp bizi derin yasa boğan, bu dereceme gökyüzünden tanıklık ettiğine inandığım, çok sevdiğim dayım Müslüm KÖKOĞLU'na ithaf ediyorum”

Merve ÖZKALELİ AKÇETİN

23/02/2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	Vii
ÖNSÖZ	ix
AKADEMİK BEYAN	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xviii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Su Çerçeve Direktifi ve Mikrokirleticilerin Önemi	3
2.2. Ulusal ve Uluslararası Yönetmelikler ve Projelerde Mikrokirleticiler	4
2.3. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar	5
2.4. Poli Klorlu Bifeniller.....	7
2.5. Bisfenol A	9
2.6. Serbest Radikaller	12
2.7. Enzimatik Savunma Sistemleri Olarak Antioksidanlar.....	12
2.7.1. Süperoksit dismutaz (SOD)	13
2.7.2. Katalaz aktivitesi (KAT)	14
2.7.3. Glutasyon enzimi	15
2.8. Literatür Özeti	15
2.8.1. Mikrokirletici izleme çalışmaları	15
2.8.2. Mikrokirletici-ekotoksik etki çalışmaları	18
3. MATERYAL VE METOT	22
3.1. İzleme Çalışması için AATlerin seçimi	22
3.2. İzlemesi Çalışmalarının Yapıldığı Atıksu Arıtma Tesisleri.....	23
3.2.1. Antalya organize sanayi bölgesi atıksu arıtma tesisi (AOSB-AAT):	23
3.2.2. Lara ileri atıksu arıtma tesisi (Lara-İAAT):	24
3.2.3. Hurma atıksu arıtma tesisi (Hurma-AAT):	24
3.3. İzleme Çalışmaları Hazırlık Süreci ve Numune Alma.....	25
3.3.1. Çalışma kapsamında kullanılan malzemelerin temizlenmesi	25
3.3.2. Numune alımı.....	25
3.3.3. Tez Çalışmasında Kullanılan Kimyasallar ve Diğer Malzemeler.....	26
3.4. Enstrümental Analiz.....	26

3.4.1. PAH, PCB ve BPA Standartlarının hazırlanması	26
3.4.2. Enstrümental analiz.....	28
3.5. Ekstraksiyon Metot Optimizasyonu.....	32
3.6. OKSFE Cihazında Kullanılan Disk ve Özellikleri:	33
3.7. Analizlerde Kalite Güvencesi ve Ölçüm Kontrolü	34
3.8. Ekotoksik Etki Çalışmaları	39
3.8.1. Ekotoksisite Çalışmalarında Kullanılacak Alg Kültürlerinin hazırlanması ..	39
3.8.2. Gerçek su örneklerinin karakterizasyon analizleri	40
3.8.3. Mikrokirletici solüsyonlarının hazırlanması	41
3.8.4. Alg inhibisyon analizi	41
3.8.5. Lipid peroksidasyon	41
3.8.6. Antioksidan enzim aktivitesi.....	41
3.8.7. Protein ve Şeker Analizleri	43
3.8.8. Etkili Konsantrasyonların Hesaplanması	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	44
4.1. AAT İzleme Çalışması Sonuçları.....	44
4.1.1. Teşhis oranlarının hesaplanması	54
4.2. Ekotoksik Etki Analiz Sonuçları.....	55
4.2.1. Analizlerde kullanılan gerçek suların karakterizasyon analiz sonuçları	55
4.2.2. Sentetik ve Gerçek Yüzeysel Su Örneklerine Ait Analiz Sonuçları	56
4.2.2.1. Bisfenol A'ya ait etki analizi sonuçları	56
4.2.2.2. Benzo(a)Piren'e ait etki analizi sonuçları	65
4.2.2.3. PCB 28'e ait etki analizi sonuçları.....	73
4.2.3. Sentetik ve Gerçek Deniz Suyu Örneklerine Ait Analiz Sonuçları	82
4.2.3.1. Bisfenol A'ya ait etki analizi sonuçları.....	82
4.2.3.2. Benzo(a)Piren'e ait etki analizi sonuçları	87
4.2.3.3. PCB 28'e ait etki analizi sonuçları.....	92
4.2.4. İnhibisyon sonuçlarına ait hesaplanan etkili konsantrasyonlar	98
5. SONUÇLAR	101
6. KAYNAKLAR	104
7. EKLER.....	117
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Doktora Tezi olarak sunduğum “Atıksu Arıtma Tesisi Çıkış Suyunda Bulunan Mikrokirleticilerin Sucul Ortam Üzerindeki Ekotoksik Etkilerinin Belirlenmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

23/02/2021

Merve ÖZKALELİ AKÇETİN

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%	: yüzde
$\mu\text{g/L}$	: Mikrogram litre
$\mu\text{g/ml}$	: Mikrogram mililitre
μL	: mikrolitre
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
alg/ml	: mililitre alg
dk	: dakika
m^3	: metreküp
$\text{m}^3/\text{gün}$	: metreküp gün
m^3/saat	: metreküp saat
mg/L	: Mililgram litre
ml	: mililitre
mm	: milimetre
ng/L	: Nanogram litre
nm	: nanometre
nmol/hücre	: nanomol hücre
sn	: saniye

Kısaltmalar

AAT	: Atıksu arıtma tesisi
AB SÇD	: Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifi
AB	: Avrupa Birliği
AMA	: Ağır molekül ağırlığı
AOSB	: Organize sanayi bölgesi
BOİ ₅	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (5 günlük)
BPA	: Bisfenol A
CAT	: Katalaz aktivitesi
ÇKS	: Çevresel Kalite Standartları
EI	: (Electron Ionization) Elektron iyonlaşması
GC-MS	: (Gas Chromatography Mass Spectrophotometry) Gaz kromatografisi Kütle Spektrometresi
GSH	: Glutasyon redüktaz
HMA	: Hafif molekül ağırlığı
IDL	: (Instrument Detection Limit) Cihaz ölçüm sınırı
IS	: (Internal Standart) İç standart
ISO	: (International Organisation for Standards)- Uluslararası Standartlar Teşkilatı
İAAT	: İleri atıksu arıtma tesisi
MDA	: Malondialdehit
MDL	: (Method Detection Limit) Metot ölçüm sınırı
MK	: Mikro Kirletici
NHYP	: Nehir Havzası Yönetim Planları
OKSFE	: Otomatik katı sıvı faz ekstraksiyon
PAH	: Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbon

PBS	: Fosfat tamponu
PCB	: Poliklorlu Bifenil
SÇD	: Su Çerçeve Direktifi
SIM	: (Selected Ion Monitoring) Seçilmiş iyon izleme
SOD	: Süperoksit dismutaz
SPE	: (Solid Phase Extraction) Katı faz ekstraksiyon
SS	: (Surrogate Standart) Vekil standart
TBA	: (Thiobarbituric acid) Thio barbiturük asit
TCA	: (Trichloroacetic acid) Triklora asetik asit
USEPA	: (United States Environmental Protection Agency)- Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Kurumu
YSKK	: Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. SÇD hedefleri ve akış şeması	4
Şekil 2.2. PAH bileşiklerinin çevresel ortamlardaki muhtemel yol izleri	7
Şekil 2.3. PCBlerin moleküler yapısı.....	8
Şekil 2.4. BPA'nın çevreye salınımındaki muhtemel yollar.....	11
Şekil 3.1. Antalya ili (A); Merkez ilçesinde (B) yer alan ve proje kapsamında örnekleme yapılacak olan Lara (1); Hurma (2); ve AOSB (3) atıksu arıtma tesislerinin harita üzerinde gösterimi.....	22
Şekil 3.2. AOSB-AAT üstten görünüm	23
Şekil 3.3. Lara-İAAT üstten görünüm	24
Şekil 3.4. Hurma-AAT üstten görünüm.....	25
Şekil 3.5. Hedef kirleticilere ait kromatogramlar, (a) PAH bileşikleri, (b) PCB türdeşleri, (c) BPA	30
Şekil 3.6. Geri kazanım verimi kimyasallarına ait kromatogramlar, (a) döteryum etiketli PAH bileşikleri, (b) PCB türdeşleri (PCB-14, ve -166, (c) ¹³ C ₁₂ -BPA	31
Şekil 3.7. Internal (iç) Standarda ait kromatogram.....	31
Şekil 3.8. OKFE Cihaz ve Ekipmanları: 1-Taşıyıcı gaz (yüksek saflıkta azot gazı), 2- Atık solvent şişesi, 3- Solvent şişeleri, 4- Atık bidonu, 5- Vakum pompası, 6- Ekstraksiyon ünitesi, 7- OKSFE cihazı kontrol ünitesi	32
Şekil 3.9. OKSFE Cihazı numune proses ve kontrol ekranı görüntüsü 1) PC kontrol ünitesi; 2) proses edilcek giriş atıksuyu; 3) OKSFE cihazına yüklemesi yapılan atıksu numunesi; 4) Ekstraksiyon işleminde kullanılan disk görüntüsü.....	34
Şekil 4.1. AOSB AAT İzleme çalışması sonuçları	46
Şekil 4.2. Lara AAT İzleme çalışması sonuçları	47
Şekil 4.3. Hurma AAT İzleme çalışması sonuçları.....	50
Şekil 4.4. AAT konsantrasyonlarına göre hesaplanan teşhis oranları	54
Şekil 4.5. Bisfenol A kirleticisine ait alg inhibisyon sonuçları a) Çok yumuşak SYS; b) Orta sert SYS; c) Çok sert SYS	56
Şekil 4.6. Bisfenol A kirleticisine ait protein miktarı sonuçları a) Çok yumuşak SYS; ..	58
Şekil 4.7. Bisfenol A kirleticisine ait çözünmüş şeker miktarı sonuçları a) Çok yumuşak SYS; b) Orta sert SYS; c) Çok sert SYS	59
Şekil 4.8. Bisfenol A kirleticisine ait MDA üretim miktarı sonuçları a) Çok yumuşak SYS; b) Orta sert SYS; c) Çok sert SYS.....	60
Şekil 4.9. BPA kirleticisine ait analiz sonuçları a) İnhibisyon, b) Çözünmüş şeker, c)Protein Miktarı, d) MDA Üretimi	61
Şekil 4.10. BPA+ C. vulgaris'e ait enzim analizleri sonuçları a) CAT aktivitesi; b) GSSH içeriği; c) SOD	63

Şekil 4.11. B(a)P kirleticisine ait alg inhibisyon sonuçları a) Çok yumuşak SYS; b) Orta sert SYS; c) Çok sert SYS.....	66
Şekil 4.12. B(a)P kirleticisine ait protein miktarı sonuçları a) Çok yumuşak SYS; b) Orta sert SYS; c) Çok sert SYS.....	67
Şekil 4.13. B(a)P kirleticisine ait çözünmüş şeker miktarı sonuçları a) Çok yumuşak SYS; b) Orta sert SYS; c) Çok sert SYS.....	68
Şekil 4.14. B(a)P kirleticisine ait MDA üretim miktarı sonuçları a) Çok yumuşak SYS; b) Orta sert SYS; c) Çok sert SYS	69
Şekil 4.15. B(a)P kirleticisine ait gerçek yüzeysel su analiz sonuçları.....	70
Şekil 4.16. B(a)P + C. vulgaris'e ait enzim analizleri sonuçları a) CAT aktivitesi; b) GSSH içeriği; c) SOD	72
Şekil 4.17. PCB 28 kirleticisine ait alg inhibisyon sonuçları a) Çok yumuşak SYS; b) Orta sert SYS; c) Çok sert SYS.....	74
Şekil 4.18. PCB 28 kirleticisine ait protein miktarı sonuçları a) Çok yumuşak SYS; b) Orta sert SYS; c) Çok sert SYS.....	75
Şekil 4.19. PCB 28 kirleticisine ait çözünmüş şeker miktarı sonuçları a) Çok yumuşak SYS; b) Orta sert SYS; c) Çok sert SYS.....	76
Şekil 4.20. PCB 28 kirleticisine ait MDA üretim miktarı sonuçları a) Çok yumuşak SYS; b) Orta sert SYS; c) Çok sert SYS.....	77
Şekil 4.21. PCB 28 kirleticisine ait analiz sonuçları.....	78
Şekil 4.22. PCB 28+ C. vulgaris'e ait enzim analizleri sonuçları a) CAT aktivitesi; b) GSSH içeriği; c) SOD	81
Şekil 4.23. Bisfenol A kirleticisine ait <i>P. tricornutum</i> inhibisyon sonuçları:.....	82
Şekil 4.24. BPA kirleticisine ait protein miktarı sonuçları a) Sentetik Deniz Suyu; b) Gerçek Deniz Suyu	83
Şekil 4.25. BPA kirleticisine ait çözünmüş şeker miktarı sonuçları a) Sentetik Deniz Suyu; b) Gerçek Deniz Suyu.....	84
Şekil 4.26. BPA kirleticisine ait MDA üretim miktarı sonuçları a) Sentetik Deniz Suyu; b) Gerçek Deniz Suyu.....	84
Şekil 4.27. BPA+ <i>P. tricornutum</i> 'a ait enzim analizleri sonuçları a) CAT aktivitesi; b) GSSH içeriği; c) SOD	85
Şekil 4.28. B(a)P kirleticisine ait <i>P. tricornutum</i> inhibisyon sonuçları a) Sentetik Deniz Suyu; b) Gerçek Deniz Suyu.....	87
Şekil 4.29. B(a)P kirleticisine ait protein miktarı sonuçları a) Sentetik Deniz Suyu; b) Gerçek Deniz Suyu	88
Şekil 4.30. B(a)P+ <i>P.tricornutum</i> 'a ait çözünmüş şeker miktarı sonuçları a) Sentetik Deniz Suyu; b) Gerçek Deniz Suyu	89
Şekil 4.31. B(a)P+ <i>P.tricornutum</i> 'a ait MDA üretim miktarı sonuçları a) Sentetik Deniz Suyu; b) Gerçek Deniz Suyu.....	89

Şekil 4.32. B(a)P+ <i>P. tricornutum</i> 'a ait enzim analizleri sonuçları a) CAT aktivitesi; b) GSSH içeriği; c) SOD.....	91
Şekil 4.33. PCB 28 + <i>P.tricornutum</i> 'a ait <i>P. tricornutum</i> inhibisyon sonuçları a) Sentetik Deniz Suyu; b) Gerçek Deniz Suyu	92
Şekil 4.34. PCB 28+ <i>P.tricornutum</i> 'a ait protein miktarı sonuçları a) Sentetik Deniz Suyu; b) Gerçek Deniz Suyu.....	93
Şekil 4.35. PCB 28+ <i>P.tricornutum</i> 'a ait çözünmüş şeker miktarı sonuçları a) Sentetik Deniz Suyu; b) Gerçek Deniz Suyu	93
Şekil 4.36. PCB 28+ <i>P.tricornutum</i> 'a ait MDA üretim miktarı sonuçları a) Sentetik Deniz Suyu; b) Gerçek Deniz Suyu	94
Şekil 4.37. PCB 28+ <i>P. tricornutum</i> 'a ait enzim analizleri sonuçları a) CAT aktivitesi; b) GSSH içeriği; c) SOD.....	96
Şekil 4.38. İnhibisyon EC ₅₀ Değerleri.....	100

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. 16 PAH bileşiğinin fizikokimyasal özellikleri (Cerniglia vd. 1992; Singh vd. 2008; Yakout vd. 2013).....	6
Çizelge 2.2. PCB bileşiklerinin fizikokimyasal özellikleri (IARC 2016)	9
Çizelge 2.3. BPA'ya ait fizikokimyasal özellikler (Groshart ve Okkerman 2001)	10
Çizelge 2.4. Çeşitli antioksidanların hücre içerisindeki yeri ve özellikleri (Büyük vd. 2012)	13
Çizelge 2.5. Literatürde atıksu örneklerinde tespit edilen PAH, PCB ve BPA konsantrasyonları	16
Çizelge 3.1. Hedef kirleticilerin listesi	26
Çizelge 3.2. Hedef kirleticilerin molekül yapıları	27
Çizelge 3.3. Otomatik katı sıvı faz ekstraksiyon cihazı yazılımında kullanılan terimler	33
Çizelge 3.4. Ekstraksiyonda kullanılan C ₁₈ diskin özellikleri	33
Çizelge 3.5. Sertifikalı referans madde geri kazanım verimleri	34
Çizelge 3.6. Optimizasyon modülünde kullanılan parametreler	35
Çizelge 3.7. Kirleticilerin geliş zamanları, hedef ve yardımcı kütleleri, kalibrasyon eğrisi r ² değerleri, kalibrasyon grafiğinde belirlenebilen en düşük konsantrasyon değerleri (IDL) ile metot ölçüm sınırı (MDL) değerleri (IS: Internal Standart, SS: Surrogate Standart).....	36
Çizelge 3.8. Hedef mikrokirleticilerin geri kazanım verimleri.....	37
Çizelge 3.9. Döner buharlaştırıcı işlemi sırasında oluşan geri kazanım verimleri	38
Çizelge 3.10. Geri kazanım standartlarının (recovery standard) ekstraksiyon verimleri	38
Çizelge 3.11. Yeşil Alg kültürleri için hazırlanacak besiyerlerin içeriği (EU 2002).....	39
Çizelge 3.12. Kahverengi Alg kültürleri için hazırlanacak besiyerlerin içeriği (ISO 10253)	39
Çizelge 3.13. Sentetik deniz suyu içeriği (ISO 2016).....	40
Çizelge 3.14. Sentetik yüzeysel su örnekleri içeriği	40
Çizelge 3.15. SOD analizi için gerekli kimyasal ve örnek hacimleri	42
Çizelge 4.1. Literatür örneği karşılaştırma tablosu (Mezzanotte vd. 2016).....	49
Çizelge 4.2. İzleme çalışmalarından elde edilen sonuçlarla literatür çalışmaları karşılaştırma tablosu.....	51
Çizelge 4.3. Su örneklerine ait karakterizasyon analizi sonuçları	55

1. GİRİŞ

Su, 21. yüzyılda insanoğlunun mücadele verdiği hemen her alanın başında gelmekte olup, kuşkusuz tüm insanlık için güvenli suya en büyük sorunlardan birisidir. 2018 yılı verilerine göre dünyada yaklaşık 844 milyon insan kaliteli ve kullanılabilir suya ulaşamamaktayken 2020 yılı verilerine göre ise 785 milyon insan aynı durumdadır (URL1 2018). Bununla birlikte her 90 saniyede bir ise bir çocuk su ile ilişkili bir hastalıktan ve yılda 1 milyon insan sulardaki hijyen eksikliğinden dolayı hayatını kaybetmektedir (Viljoen ve van der Walt 2018; URL 2020). İstatistiki veriler her geçen gün artmakta ve her gün yüzlerce ton su çeşitli kirliliklerden dolayı kullanılamaz hale gelmektedir.

Ülkelerin su ve güvenli suya ulaşma politikaları değişmekle birlikte ülkeler temelde tek bir noktada, suyun gelecek nesillere güvenli bir şekilde aktarılması hedefinde birleşmektedir. Kullanılabilir su bakımından gelecek yıllarda sıkıntı çekmesi beklenen başta ülkemiz olmak üzere diğer ülkeler de güvenli suyun kullanılması ve aynı zamanda varolan su kaynaklarında sağlıklı bir şekilde kullanılmasını sürdürmek istemektedir.

Hızlı sanayileşme, teknolojinin gelişmesiyle artan ve çeşitlenen atık türleri, nüfusun artışı gibi çeşitli birçok parametre suyun makro ya da mikro kirleticiler ile kirlenmesine sebep olmaktadır. Klasik atıksu arıtma proseslerinde makro kirleticiler olarak sınıflandırılan ve genellikle ppm düzeyindeki azot, fosfor, karbon ve patojenik yapıya sahip olan kirleticilerin arıtılması sağlanmaktadır. Ancak mikro kirleticiler (MKlar) gibi özel bir sınıfa giren, ppb veya ppt konsantrasyonlarda bulunan çeşitli kimyasallar klasik arıtma yöntemleriyle tamamen arıtılamamakta ve büyük bir kısmı suda kalmaktadır. Son yıllarda oldukça fazla sayıda bulunan metabolik rahatsızlıklar, ümmün ve otoimmün hastalıkların artması sebebiyle MKler hızla önem kazanmaktadır.

Çoğu MK; çok geniş bir grubunu kapsayan, AB-SÇD (WFD 2000) direktifleri ve uyarlamalarının yanı sıra, Basel (BC 1989), Stokholm (SC 2009) ve Rotterdam Sözleşmeleri (RC 2013) ve çevre örgütlerinin çalışmalarında birçoğu öncelikli kirleticiler ya da aday listesinde yer almaktadır. Söz konusu direktiflerde bu kirleticilerin; üretilmesi, ticareti, kullanılması ve nihai son ürünlere dönüştürülmesi için gerekli uygulamaların oluşturulması sağlanmaktadır. MKlar yaygın olarak kullanılan ürünler olmakla birlikte ilaçlar, zararlılarla mücadele için kullanılan pestisitler (herbisit, fungusit) ya da direkt olarak kullanımda olmasalar dahi yan ürünler olarak besin zinciri yoluyla canlı hayatını tehdit edecek şekilde karşımıza çıkan oldukça geniş bir grubu kapsamaktadır (Zhang vd. 2007; Sánchez A vd. 2009; Tuncel ve Topal 2015). MK olarak adlandırılan ancak esasında doğal ve sentetik birçok kirleticinin yanında endokrin bozucu kimyasalları da içerisine alan bir grubu temsil etmektedir.

MKların, endokrin bozucu ya da kanserojen olarak adlandırılması; bu kirleticilerin ciddi toksik etkiye sahip olduğu ve organizmanın bu kirleticilere maruz kalmasıyla endokrin sistemde toksik etkiye neden olacağı anlamına gelmektedir (Singh R vd. 2019).

Çevresel ortamlarda mikro/nano konsantrasyonlarındada tespit edilmelerine rağmen sağlık çalışmaları sonucunda vücudumuzda bulunan ve hormon üretiminden sorumlu olan salgı bezlerinin işlevsel özelliklerini inhibe etme ihtimali her geçen gün netlik kazanmaktadır (Schriks vd. 2006; Starek-Świechowiec vd. 2017; Yang vd. 2017).

Bununla birlikte yapılarına ait fizikokimyasal özelliklerinden dolayı çoğu polar olmayan yapıdaki MKlar yağ dokuda birikme eğiliminde olduklarından çevresel ortamlardaki tehlikeleri artmaktadır.

İzleme ve mevcudiyet çalışmalarının yanında MKların çevresel ortamlarda bulunan canlılara verebilecekleri toksik etki de izleme çalışmaları kadar önem taşımaktadır. Alıcı ortamlara kontrollü ya da kontrolsüz olarak deşarj edilen MK içeren sular, ekosistemi güçlü bir şekilde tehdit etmektedir. Konsantrasyonları her ne kadar mikro ya da nano düzeyde olsa da söz konusu konsantrasyon seviyesi birçok canlı hayatını olumsuz yönde etkileyecek seviyededir. Polar (suda çözünebilir) ve nonpolar (suda çözünemeyen) yapılarda bulunan bu kirleticiler fizikokimyasal özelliklerinden dolayı farklı çevresel ortamlarda bulunabilmektedir. Örneğin; nonpolar yapıda olan PCB ve PBDE kirleticileri daha çok yağ dokuda ya da organik maddeler üzerinde tutunurken polar yapıdaki BPA kirleticisi su ortamında daha kolay şekilde tutunmaktadır. Temel sonuç olarak kirleticilerin bu ortamlarda bulunması su konusunda büyük çevresel problemlerle karşılaşılmasını kaçınılmaz hale getirmektedir. Bu çevresel problemlerin en büyük sonucu ise çevresel ortamlarda meydana gelen etkilerin yanı sıra aynı zamanda besin zinciri yoluyla ve çeşitli birçok süreçle doğaki en basit canlıdan en gelişmiş canlı olan biz insanlara kadar ulaşması çok olasıdır.

Su; sınırsız bir kaynak değildir. Bunun aksine sınırlı olan ve çeşidi her geçen gün artan çevresel sorunlar ve kirleticiler sebebiyle de sınırları daha da kısıtlı hale gelmiş önemli bir mirastır. Dünyada ve ülkemizde su sıkıntılarının başgösterdiğini yakın zamanda tecrübe etmiş durumdayız. Ülkemiz, üç tarafı denizlerle çevrili olan ve aynı zamanda yer altı ve yer üstü su kaynakları bakımından da oldukça verimli bir coğrafya üzerinde bulunmaktadır. Ancak suların bilinçsizce tüketimi, tarımsal arazilerde gerçekleştirilen verimsiz ve kayıpların çok yüksek olduğu sulama sistemleri, küresel ısınmadan dolayı çok hızlı ve fazla miktardaki buharlaşma, endüstriyel ve kişisel tüketim ürünlerinden kaynaklanan sebeplerle su kaynaklarını hızlı bir şekilde tüketmekteyiz. Sıralanan bu tüketim girdilerinin oldukça geniş bir kısmını insan eliyle çeşitli kirleticilerle kirletmek oluşturmaktadır. Atıksuların geleneksel arıtım teknolojileri ile 2. ve 3. derece'ye kadar arıtılması mümkündür. Ancak bu sular hem tüketicilerin bu tür suları kullanmayı reddetmesinden dolayı hemde özellikle MKlar gibi özel kirleticilerin içerisinde bulunduğu suların gelecekte canlılar üzerindeki sebep olabileceği etkiler henüz tam olarak bilinmediğinden dolayı kullanılamamaktadır.

Bu tür sorunların çözümü ise; mümkünse MKlar gibi birçok alanda kullanılan bu kirleticilerin kullanılmalarının kısıtlanması, kontrol edilmesi, kullanılabilecek minimum konsantrasyonlarının tespit edilmesi ya da zararsız olan ikameleri ile değiştirilmeleridir. Bu konuya dair diğer bir mücadele şekli ise geleneksel arıtma sistemlerimizi artan kirletici çeşitliliğine uyumlu bir şekilde yenilemek ve değiştirmekten geçmektedir. Ancak yakın gelecekte bu teknolojilerin var olan sistemlere entegre edilmesi zor gibi görülmektedir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Su Çerçeve Direktifi ve Mikrokirleticilerin Önemi

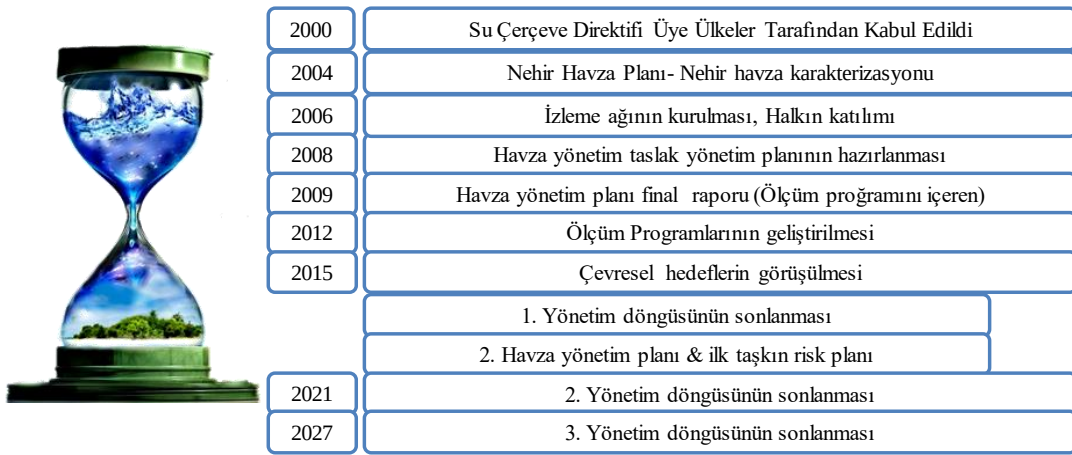
Su Çerçeve Direktifi (SÇD) Avrupa Birliği'nin (AB) su üzerine olan politikalarının bütününe kapsayan ve bu bağlamda gerçekleştirilmesi planlanan eylemleri kapsamaktadır (WFD 2000). AB'nin su ile ilgili çeşitli politikaları arasında; suyun ticari unsur olmasından öte bir miras olarak görülmesi ve gelecek nesillere kullanılabilecek nitelikte bırakılması bulunmaktadır. Sınır aşan suları da kapsayan ve birçok yönetmeliği içine alan SÇD'nin ülkemizdeki karşılığı “Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliğidir” (YSKK 2012).

Üç tarafı denizlerle kaplı olan ülkemiz doğuda Ermenistan, Gürcistan, Azerbaycan ve İran, batıda Yunanistan ve Bulgaristan, güneyde ise Irak ve Suriye ile sınır komşuluğu yapmakta ve bu ülkelerle sınır aşan sular politikaları kapsamında aynı çatıda birleşmektedir. Yüzeysel sular ile kıyı ve geçiş sularının biyolojik, kimyasal, fiziko-kimyasal ve hidromorfolojik kalitelerinin belirlenmesi, sınıflandırılması, su kalitesinin ve miktarının izlenmesi, bu suların kullanım maksatlarının sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde sürdürülmesi SÇD'nin temel amaçları arasında yer almaktadır (WFD 2000).

SÇD kirletici listeleri 26 adet ana madde ile hesaplamalar ve gerekli bütün kılavuz bilgileri içeren toplam 11 ekten oluşmaktadır. Avrupa başta olmak üzere sınır aşan sularıda kapsamı içerisine alan SÇD 22 Kasım 2000 tarihinde uygulamaya alınmış ve su yönetimine yeni bir bakış açısı getiren direktife ait akış şeması Şekil 2.1' de gösterilmiştir.

Birçok direktifi kapsamı içerisine alan SÇD aynı zamanda entegre olmasıyla birlikte su kaynaklarının kullanılması ve korunmasına yönelik çalışma önerilerini de beraberinde getiren bir rehber niteliği taşımaktadır. SÇD'nin hedefleri genel olarak su kaynaklarının verimli olarak kullanılması, korunması ve iyileştirilmesi, sucül ekosistemlerin korunması olarak sıralanmaktadır. Bu hedefler doğrultusunda su kaynaklarını sadece miktarsal olarak iyileştirmek ve korumanın yanında aynı zamanda kalite olarak da korunmasına yönelik çalışmaların gerçekleştirilmesini amaçlamaktadır. Bu sebeple ülkelerin birincil su kaynağı olan nehirler için Nehir Havzası Yönetim Planları (NHYP) hazırlanması önerilmektedir. SÇD'de NHYP hazırlama detayları bulunmakta bunun yanında özel olarak plan hazırlamaya yönelik bulunan yönetmelikte detaylar verilmektedir (Gökdereli 2015).

SÇD öncelikli kirletici listesinde yer alan kimyasal grupların oldukça zararlı olduğu bilinmekte, toksik etkileri ve mekanizmaları araştırılmaktadır. Listede özellikle kalıcı organik kirletici grubunda olan ve halen ülkemiz sınırlarında herhangi bir çevresel ortamda izleme çalışmasının yapılmadığı kirleticiler bulunmaktadır. Bu kirleticilerin herhangi bir çevresel ortamda bulunması, taşınması ya da herhangi bir şekilde kontamine olması su kalitesini bozduğu gibi birçok canlıyı olumsuz yönde etkilemektedir. Bazı pestisitler, PCBler ve PAHlar SÇD'nin listesinde yer alan kirleticilerdir. Bu kirleticilerin birçoğu fizikokimyasal özelliklerinden dolayı hiçbir azalma ve bozunmaya uğramadan bulunduğu ortamda uzun süre birikerek kalabilmektedir.



Şekil 2.1. SÇD hedefleri ve akış şeması

SÇD'nin ilk hedefi bozulmuş olan su kütlelerinin 2015 yılına kadar iyi duruma ulaşması ya da var olan kalitelerinin korunmasının sağlanmasıdır. SÇD'de su kütlelerindeki iyi durum değerlendirmesi ekolojik ve kimyasal durumlarının değerlendirmesi olarak 2 ana başlıkta gerçekleştirilmektedir. Ekolojik durum değerlendirmesi, sucul ekosistemin yapısı ve fonksiyonu göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmektedir. Kimyasal durum değerlendirmesinde ise çevresel kalite standartları (ÇKS) kullanılmaktadır. ÇKS, SÇD'nin kirletici listelerinde yer alan kimyasalların su kütlelerindeki durumunun değerlendirilmesini sağlayan maksimum ve yıllık ortalama konsantrasyonu belirtmektedir.

2.2. Ulusal ve Uluslararası Yönetmelikler ve Projelerde Mikrokirleticiler

AB süreci üyeliği çalışmaları kapsamında su kaynaklarının entegre yönetimi ve korunması amacıyla 2000 yılında SÇD yayımlamıştır (WFD 2000). Direktif su havzalarının; su kütleleri şeklinde ele alınmasını esas almakta ve sınır aşan sular dahil olmak üzere tüm su kaynaklarında uygulanmak üzere geliştirilmiştir. Ülkemizin SÇD ve taraf olduğu diğer sözleşme ve direktiflerin dışında, su ve sucul ortamlarda bulunan MKların izlenmesine yönelik kendi bünyesinde geliştirmiş olduğu herhangi bir yönetmelik bulunmamaktadır. Ancak söz konusu direktiflere bağlı kalınarak projeler ile izleme çalışmaları yapılmıştır. SÇD, sucul ortamlarda MK farkındalığının ve muhtemel etkilerinin incelenmesinin başlatılmasına yönelik öncü adımlardan birisidir. AB üye ülkelerle birlikte su kütlelerinin korunmasına yönelik yapılan aktif çalışmalarla birlikte gelecekte insanlığı beklediği düşünülen su sorununa karışık güçlü bir savunma niteliğindedir.

Rhine (İsviçre) nehrinin korunması için kurulan uluslararası komisyonun (ICPR) çalışmalarıyla atıksu arıtma tesislerinde arıtılamayan mikrokirleticiler kapsamı altında evlerde kullanılan kimyasal kalıntıları, kişisel kullanım ürünleri, hormon benzeri ilaçlar, antibiyotikler olarak tanımlamışlardır. AB üyesi ülkelerden Avusturya, Belçika ve İtalya'nın içlerinde bulunduğu projelerle söz konusu kirleticilere dair ölçüm ve izleme çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamla birlikte mikrokirleticiler, endüstriyel ve evsel atıksularla ilgili 2010 yılında bir strateji raporu yayınlamışlardır (ICPR 2010).

Slovenya, SÇD’de yer alan aşamalara uygun olarak çalışılmaktadır. Bu çalışmalarla birlikte Çevresel Kalite Parametrelerinin belirlenmesi ve uygulanması için çalışmalara başlamışlardır. SÇD’nin kapsamı içerisinde bulunan sınır aşan sular sebebiyle Slovenya gibi diğer Avrupa ülkeleri de aynı şekilde SÇD içerisinde yer alan öncelikli kirleticiler ve ÇKSler için çalışmaktadırlar (Durjava vd. 2013).

Horizon 2020 kapsamında AB güvencesi altında ve İsviçre’nin koordinatörlüğünü üstlendiği 2017 yılında bir proje başlatılmıştır. Bu projeyle birlikte İsviçre Greifense gölünde 12 farklı mikrokirleticinin değişimlerinin farklı mevsim ve gölün çeşitli derinliklerden alınan örneklerle ölçülmüştür. 2019 yılında sonlanan projenin çevreye salınan kirleticilerin risk değerlendirmesi ve yönetimi konusunda iyileştirme uygulamaları sunması beklenmektedir (Horizon 2020).

Japon hükümetine bağlı Çevre Bakanlığı kapsamında yeraltı suları su kalitelerinin tespiti için 2 farklı ÇKS konrantrasyonu çalışmışlardır. İçlerinde ağır metallerle birlikte organik ve inorganik bazlı 27 adet kirleticinin izleme çalışmaları sonucunda ÇKS konsantrasyonlarını belirlenmiştir (MEGJ 1997).

2.3. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar

Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAHlar) oluşum mekanizmaları ve çevresel ortamlarda bulunmaları ile organik kirlilik oluşturan, organik maddenin yanmasının tam gerçekleşmemesi sebebiyle kanserojen kalıntıların oluşmasına sebep olan, karbon, hidrojen ve 2 ya da daha fazla halkalı yapının birleşmesi ile oluşan bileşiklerdir (Battaloğlu 2009). Organik kirleticilerin bir kısmını oluşturan PAHlar çoğunlukla hidrofobik özellik göstermektedir. Doğal veya insan kaynaklı olarak çevremizde bulunmakla birlikte yüzey akışı, kentsel ve endüstriyel atıkların atılması gibi birçok yolla çevresel ortamlara girebilmektedir (Ünlü ve Alpar 2006).

PAHlar genel olarak düşük molekül ağırlıklı (2 ve 3 halkalı) ve yüksek molekül ağırlıklı (4 halkalı ve daha yüksek) olarak 2 farklı sınıfta değerlendirilmektedir. Düşük molekül ağırlıklı PAHlar yüksek molekül ağırlıklı PAHlara göre daha uçucu, kolay bozunur ve kolay uçabilme özelliğine sahipken yüksek molekül ağırlığına sahip PAHlar için aynı durum söz konusu değildir. Düşük molekül ağırlıklı PAHlara göre daha kararlı olup, bozunma ya da parçalanma süreçleri çok yavaş olduğundan genellikle kalıcılık özellikleri çok daha yüksektir (Cerniglia 1992; Bisht vd. 2015).

Birçok çeşitli kaynaktan çevresel ortamlara girebilen bu kirleticiler suda kolay çözünmemesinden dolayı partiküler halde ya da buhar fazında bulunabilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı sucul çevresel ortamlarda sulardan sediman tabakasına, atıksu arıtma tesislerinde ise arıtma işlemi sırasında faz değiştirerek atıksudan çamura geçmektedirler (ATSDR 1995; Salihoglu vd. 2010). Bunun yanı sıra hem düşük molekül ağırlıklı hem de yüksek molekül ağırlıklı PAHlar (floranten, piren, benzo(a) antrasen, benzo(b)floranten, benzo(g,h,i) perilen) sucul ortamlarda yaygın olarak bulunmaktadır (Cerniglia 1992; Bisht ve 2015).

Yüzden fazla farklı PAH çeşidi bulunmakta ancak çeşitli sebeplerden ötürü bunların 16 tanesi Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA)’nın öncelikli kirleticiler listesinde yer almaktadır. Bunlar; Naftalin (Nap), Asenaftilen (AcPy),

Asenaften (Acp), Floren (Flu), Fenantren (PA), Antrasen (Ant), Floranten (FL), Piren (Pyr), Benzo(a)Antrasen (BaA), Krizen (CHR), Benzo(b)Floranten (BbF), Benzo(k)Floranten (BkF), Benzo(a)Piren (BaP), İndeno(1,2,3-cd)Piren (IND), Dibenzo(a,h)Antrasen (DBA), Benzo(g,h,i)Perilen (BgHiP)(EPA 2008). 16 PAH bileşiği içerisinde kanserojenik potansiyeli en yüksek olarak bilinen PAH türü BaP olup, atmosferde bol miktarlarda bulunduğu bilinmektedir (Hanedar 2009; WHO 2010).

USEPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde bulunun 16 PAH bileşiğine ait fizikokimyasal özellikler Çizelge 2.1'de gösterilmektedir. Söz konusu PAHların kaynama noktaları 218–524°C arasında değişmektedir. Genel kimyasal formülleri $C_{2n}H_{2n}$ şeklindedir. Kaynakları evsel ve endüstriyel kaynaklı olarak 2 ana başlık altında incelenebilmektedir. Evsel kaynaklar ısınma ve pişirmeden kaynaklanırken, endüstriyel kaynaklı PAHların petrokimya, atık yakımı, ticari ısı ve güç üretimi, motorlu araçların emisyonları, anız yakılması gibi faaliyetleri kapsamaktadır. PAHların bir diğer kaynağı ise kütleli ve fizikokimyasal özellikleri ile birlikte kaynağından başka bir yere taşınması ve birikmesidir.

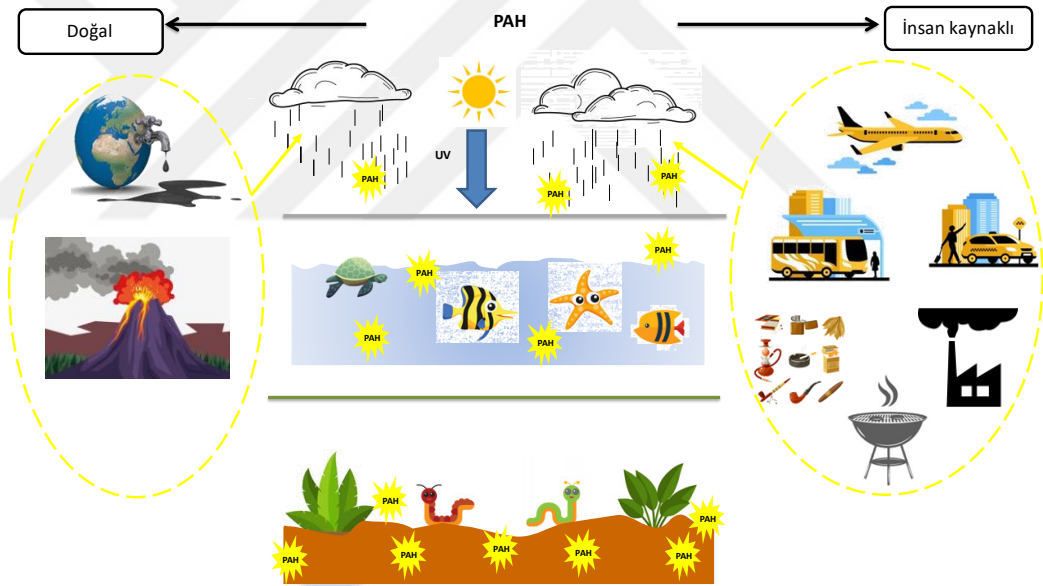
Çizelge 2.1. 16 PAH bileşiğinin fizikokimyasal özellikleri (Cerniglia vd. 1992; Singh vd. 2008; Yakout vd. 2013)

PAH	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı (g)	Suda Çözünürlük (mg/L)	Log K _{ow}	Log K _{oc}
Naftalin	C ₁₀ H ₈	128,12	31,7	3,30	-
Asenaftelin	C ₁₂ H ₈	152,2	3,93	4,07	1,40
Floren	C ₁₃ H ₁₀	166,2	1,68-1,98	4,18	3,66
Asenaften	C ₁₂ H ₁₀	154,21	1,93	3,98	3,92
Fenantren	C ₁₄ H ₁₀	178,2	1,2	4,45	4,15
Antrasen	C ₁₄ H ₁₀	178,2	0,076	4,45	4,15
Florenten	C ₁₆ H ₁₀	202,26	0,20-0,26	4,9	4,58
Piren	C ₁₆ H ₁₀	202,3	0,077	4,88	4,58
Benzo(a)antrasen	C ₁₈ H ₁₂	228,29	0,01	5,61	5,30
Krisen	C ₁₈ H ₁₂	228,3	2,8x10 ⁻³	5,16	5,30
Benzo(k)flourenten	C ₂₀ H ₁₂	252,3	7,6x10 ⁻⁴	6,06	5,74
Benzo(b)flourenten	C ₂₀ H ₁₂	252,3	0,0012	6,04	5,74
Benzo(a)piren	C ₂₀ H ₁₂	252,3	2,3x10 ⁻³	6,06	6,74
Dibenzo(a,h)antrasen	C ₂₂ H ₁₄	278,35	5x10 ⁻⁴	6,84	6,52
Indeno(1,2,3-cd)piren	C ₂₂ H ₁₂	276,3	0,062	6,58	6,20
Benzo(g,h,i)perilen	C ₂₂ H ₁₂	276,34	2,6x10 ⁻⁴	6,5	6,20

K_{ow}: oktanol-su dağılım katsayısı, K_{oc}: oktanol-organik karbon dağılım katsayısı

MKların sucul ortamlarda istenmemesine sebep olan etkileri arasında, sucul ortamın kalitesini bozması, suda davranışı ve etkileri bilinmeyen bir kimyasalın yer almasının yanında kirleticinin özelliğine bağlı olarak sucul ortamlarda birikime sebep olan proseslerin bulunması yer almaktadır. Sucul ortamlarda MKların bulunması bu canlıların yaşam alanlarındaki faaliyetlerinin olumsuz etkilenmesine sebep olabilmektedir. Genel olarak 4 veya daha fazla halkalı yapıya sahip olan PAH bileşiklerinin 2 ve daha fazla halkalı olan PAHlardan daha tehlikeli olduğu bilgisi literatürde rapor edilmektedir (Kawamura vd. 1994).

Şekil 2.2’de PAHlara ait kaynaklar ve muhtemel yol izleri gösterilmektedir. Doğal veya insan kaynaklı faaliyetler sonucunda doğaya karışan PAHlar nihai olarak su, toprak veya hava ortamlarında bulunarak problemlere yol açmaktadırlar. Su insanlık için hayati bir içecek ve kullanım aracı olduğu gibi birçok canlıya ev sahipliği yapmaktadır. PAH gibi MKlerin sucul ortamlarda bulunması ve bunun yanısıra besin zinciri yoluyla artan bir konsantrasyonda en ilkel canlıdan en gelişmiş canlı olan insanlara kadar ulaşabilmektedir. Bu durumda ise deri ve göz’de tahriş gibi nispeten basit etkilerle başlayıp çeşitli organlarda kanser ya da kontrolsüz tümör büyümesi gibi birçok hastalığa sebep olmaktadır (Igwe ve Ukaogo 2015).



Şekil 2.2. PAH bileşiklerinin çevresel ortamlardaki muhtemel yol izleri

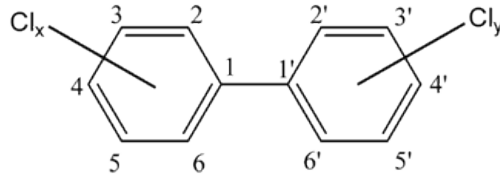
2.4. Poli Klorlu Bifeniller

Karbon, hidrojen ve klor atomlarından oluşan Poliklorlu Bifeniller (PCBler) insan ve çevre sağlığını tehdit eden bir başka kimyasal grubudur. Yapısındaki klor atomunun bağlandığı karbon atomuna ve klor atomu sayısına göre 209 muhtemel türdeşi (kongener) bulunan PCBlerin adlandırılmasında da yapısında bulunan klor sayısı ve klor atomunun bağlandığı karbon atomunun yeri baz alınmaktadır. 1929 yılından yasaklandığı yıl olan 1979 yılına kadar üretildiği bilinmektedir. Bunun yanı sıra yasaklandıktan sonrada üretime devam edilerek 1930-1980 yılları arasında yoğun bir şekilde üretimine devam edilmiştir (Wu vd. 2011). 2007 yılı kayıtlarını gösteren başka bir kaynağa göre ise 1930

yılında kullanılmaya başlanan PCBlerin dünyadaki toplam üretimi yaklaşık olarak 1.2 milyon tondur (Güvenç ve Aksoy 2007). 2013 yılında ise sadece Türkiye’de ki PCB miktarının yaklaşık olarak 6,5 ton olduğu bildirilmektedir (Ozcan vd. 2013). Ülkemizde PCBlerin hiç üretilmediği bilinmektedir, kayıt altına alınabilen PCB miktarının ise PCB içeren ekipmanlarla ithal edilmiş olduğu tahmin edilmektedir. Ülkemizde PCB'lerin kullanımı 1995 yılında yasaklanmıştır (NIP 2006).

Alev almama, kimyasal kararlılık, yüksek kaynama noktası ve elektriksel yalıtkanlığı sebebiyle birçok endüstride kullanılmaktadır (Gedik ve İmamoğlu 2012; Birgul vd. 2017). PCBler kalıcı organik kirleticiler grubunda bulunmakta ve aynı zamanda endokrin sistem bozan kimyasallar arasında sayılmaktadır. Yüksek kaynama noktası, alev almama ve herhangi bir proses sonucu bozunmadan kalabilme özelliğine sahip olması sebebiyle iç yükül akışkanlarda, elektrik endüstrisinde, plastiklerde, katkı maddelerinde, trafo ve kondansatör soğutma gibi bir çok alanda kullanılmaktadır (Gedik vd. 2010; Olisah vd. 2020).

Teorik olarak toplam 209 adet PCB türdeşi olmasına rağmen bunların ancak 130 tanesi ticari ürünlerde kullanılmıştır. PCBlerin yapılarında iki benzen halkası bulunur ve bu halkalara bağlı 1-10 arasında değişen sayıda klor atomu içerirler (Güvenç ve Aksoy 2007). Kimyasal formülleri $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ şeklindedir. PCBlerin özellikleri içerdikleri klor sayısına göre değişiklik gösterebilmektedir. 7 ana PCB bileşiğine ait fizikokimyasal özellikler Çizelge 2.2’de gösterilmektedir. Çoğu kirleticilerde olduğu gibi PCBlerde düşük su çözünürlüğü ile lipofilik özelliktedir (Ahlborg vd. 1992). İlk grupta 6 adet türdeş (congener) indikatör, ikinci grupta non-orto, üçüncü grupta ise mono-ortoPCBler olmak üzere 3 alt grupta incelenebilmektedir. Aynı zamanda non ve mono orto PCBlerin 12 tanesi dioksin benzeri PCB olarak da adlandırılmaktadır (Okay vd. 2009).



Şekil 2.3. PCBlerin moleküler yapısı

PCBler doğal yolla oluşmayan endüstriyel sentetik kirleticilerdir. Teorik olarak daha az klora sahip türdeşlerin (iki, üç ve dört klorlu bifeniller) suda çözünürlüğü fazlayken daha fazla klor sayısına sahip türdeşlerin çözünürlüğü daha düşüktür bu duruma paralel olarak ise yüksek buhar basıncına sahip olup gaz fazındaki atmosferik taşınımının arttığı bilinmektedir (Erickson 1997).

PCBler çevresel ortamların hemen hepsinde yüzeysel su (Eqani vd. 2012), hava (Chakraborty vd. 2013; Kurt-Karakus vd. 2018), deniz suyu ve sediment tabakasında (Bawana vd. 2020), canlı dokularda (Einar vd. 2015), anne sütü ,insan ve hayvan kanında (Bandow vd. 2020; Polak vd. 2016;Yavuz vd. 2018) tespit edilmiş olup aynı zamanda nörotoksisite, genotoksisite (Kang vd. 2020), karsinojenik ve üreme toksisitesi (Sari vd. 2020;Tsygankov vd. 2020) gibi etkileri de bildirilmiştir.

Çizelge 2.2. PCB bileşiklerinin fizikokimyasal özellikleri (IARC 2016)

PCB	Molekül Ağırlığı (g)	Molekül Formülü	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Suda Çözünürlüğü (mg/L)	LogK _{ow}	LogK _{oc}
#28	257,5	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	57-58	206-207	0,085	4,38	4,23
#52	292	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	87-89	-	0,046	-	4,67
#101	326,4	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	78,5	-	0,031	-	6,19
#118	326,4	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	106	-	0,013	-	-
#138	360,9	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	78,5–80	400	0,0159–0,0159	6,50–7,44	5,21–7,3
#153	360,8	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	103-104	-	0,0009- 0,00086	8,35- 6,72	4,75–7,68
#180	395,32	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	109-110	240–280	-	6,70–7,21	5,78–6,9

K_{ow}: oktanol-su dağılım katsayısı K_{oc}: oktanol-organik karbon dağılım katsayısı

Uzun yıllar bozunmadan doğada kalması, PCBlerin çevresel ortamlardaki toksik/ekotoksik etkileriyle ilgili kaygıları arttırmaktadır (Alegria vd. 2016). Bu nedenle PCBlerin hem canlılar hemde insanlar için bir tehdit kaynağı olması gün geçtikçe daha büyük bir hale gelmektedir.

PCBlerin çevresel ortamlarda oluşturduğu diğer bir tehlike ise kullanıldıkları alanlardan farklı çevresel ortamlara hava ve su kütleleri ile taşınabilmesidir (Totten vd. 2004; Yang vd. 2011). Sucul ortamlara bir kez giren PCBler, suda çözünmeleri zor olduğundan ya partiküller tarafından adsorbe/absorbe edilerek sediment içerisine girmekte ya da sucul canlıların bünyesine girerek ikincil kontaminasyona sebep olabilmektedir (Sahu vd. 2009; Yang ve 2011).

2.5. Bisfenol A

Yapısında 2 tane fenol ve polikarbonat grubunu bulunduran Bisfenol A (BPA) cam korumalarında, yapı malzemelerinde, kompakt disklerde, termal kâğıtlarda, elektrik-elektronik aksamaların kaplanması, optik lenslerde, toz boyalarda, yiyecek kaplarında, şişelerde, oyuncaklarda ve sağlık ürünlerini de kapsayan oldukça geniş bir alanda kullanılmaktadır (Staples vd. 1998; Huang vd. 2012; Lin ve Stanciu 2018). Oda sıcaklığında beyaz renkli, katı pul ya da toz halde bulunmaktadır. 25±0,5°C’de su içerisindeki çözünürlüğünün 120-300±5 mg/L olduğu tespit edilmiştir (EC 2003). Su içerisindeki çözünürlüğünün yüksek olması BPA içeren ürünlerin tüketilmesi/kullanılması ya da maruz kalınması sonucu canlı yapısına girmesi ya da alıcı ortamlarda bulunarak kaynakları tehlikeye sokabilecek konsantrasyonlarda bulunması ihtimalinin yüksek olduğu düşünülmektedir. Çizelge 2.3’de BPA’ya ait diğer fizikokimyasal özellikler gösterilmiştir.

İlk olarak 1930 yılında sentezlenen BPA, polikarbonat plastik ve epoksi reçine üretiminde kullanılmaktadır. Endüstriyel bir kimyasal olan BPA; 1960’lı yıllarda birçok sert plastiğin üretiminde kullanılmaya devam edilmesi üzerine zamanla zararlı etkilerinin

tespit edilmesi ihtiyacını da beraberinde getirmiştir (FDA 2010). Bu oldukça zararlı maddenin yasal mevzuatlardaki yeri ise çoğunlukla gıda ile temas eden kaplama malzemelerinde yer almaktadır. Ülkemizde su ile ilgili mevcut yönetmeliklerine uyarlanmış olduğu SÇD içerisinde yer alan öncelikli kirleticiler listesinde henüz bulunmamakta aynı zamanda aday kirletici listesinde yer almamaktadır.

Çevresel ortamlarda çözünme ve buharlaşma, adsorblanma, hidrolize olma, fotolize uğrama gibi farklı davranışlarda bulunabilmektedir (Groshart ve Okkerman 2001). Bu özellikleri sebebiyle çevresel ortamların kalite ve yaşamsal kriterlerini düşürmektedir.

2010 yılında açıklanan bir raporda BPAların bebekler ve çocuklar için tehlikeli olabileceği vurgulanmıştır (FDA 2010). Bu zararlı etkisine rağmen yıllık üretiminin 3,8 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir (Michałowicz 2014). Bununla birlikte 2018 yılında yayınlanan bir raporda 6 yaş ve üzeri bireylere ait 2517 üre örneği üzerinde yapılan bir çalışmada toplam örnek sayısının %93'ünde BPA'ya rastlandığı rapor edilmiştir (National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES III) (CDC 2004).

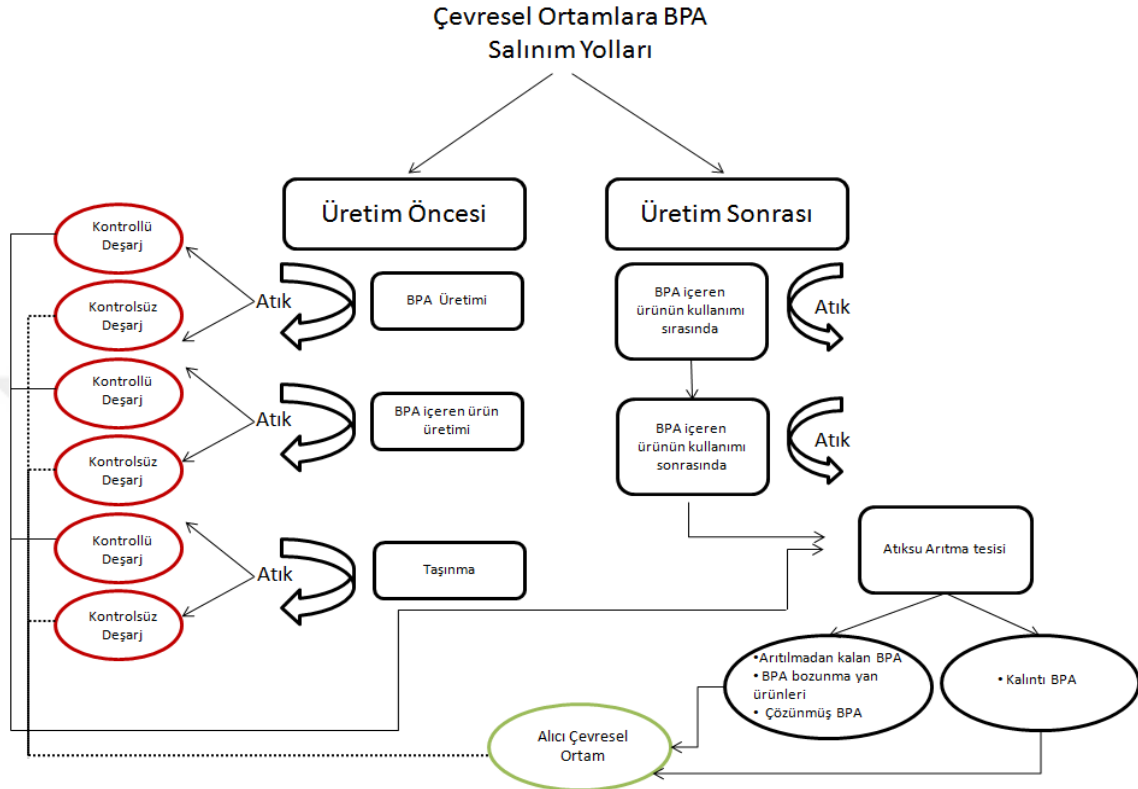
BPA'nın PAH bileşikleri ve PCB türdeşlerinden farklı olarak kişisel tüketim ürünlerinde bulunuyor olması, bir yan ürün ya da istenmeden oluşan bir ara ürün olmadan direkt kullanılıyor olması bu kirleticinin daha zararlı ve canlılara daha yüksek düzeyde ulaşıyor olmasını düşündürmektedir.

Çizelge 2.3. BPA'ya ait fizikokimyasal özellikler (Groshart ve Okkerman 2001)

Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (g)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Buhar Basıncı (kPa)	Yoğunluk (kg/m ³)	Suda Çözünürlük (mg/L)	Log K _{ow}	Log K _{oc}
C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228,29	150-157	360,5	4.1.10 ⁻¹⁰	1,1-1,2	120-300	3,32	314

K_{ow}: oktanol-su dağılım katsayısı K_{oc}: oktanol-organik karbon dağılım katsayısı

BPA polar bir yapıda olduğundan polar sistemler içerisinde kolayca çözünebilmektedir. Bu sebeple sadece kullanıldığı alanları tahrip etmekle kalmayıp diğer ortamlarda da varlığını sürdürebilmektedir.



Şekil 2.4. BPA'nın çevreye salınımındaki muhtemel yollar

Şekil 2.4'de BPA'nın üretim öncesi ve sonrasına ait çevresel ortamlara yayılımlarına dair muhtemel yol izleri gösterilmektedir. Şekilden de görüleceği üzere BPA içeren ürünlerin hem üretiminde hemde ürün olarak tüketildikten sonra hemen her adımda bir atık çıktısı bulunmaktadır.

ABD Sağlık ve İnsan Hizmetleri Bakanlığı Endokrin topluluğu EBKlar (Endokrin Bozucu Kimyasallar) için genel bir tanımlama kullanmakta ve bu kimyasallar için hormonal aktiviteleri engelleyen/rahatsız eden eksojenik kimyasal olarak tanımlamışlardır (Singh vd. 2019). EBKlerin vücuda alınma mekanizmaları; soluma, temas ve kontamine olmuş ürünlerin tüketilmesi şeklinde sıralanmakta ve bu gibi etkiler geçici etki olarak tanımlanabilmektedir. Ancak BPA içeren ürünlerin üretimleri sırasında ya da kullandıktan sonraki süreçleri kalıcı etkiler arasına alınmalıdır. Çünkü BPAlar çoğunlukla plastik malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. En basit plastik maddenin doğadaki parçalanma süresinin 100 yıldan fazla olduğu kabul edilmektedir. Bu demektir ki plastik malzeme tamamen parçalanana kadar çevresel ortamlara çeşitli konsantrasyonlarda BPA salınımı gerçekleşecek. Bunun sonucunda ise salınımın gerçekleştiği hedef çevresel ortamdaki en ilkel canlıdan başlayarak en gelişmiş canlıya kadar birçok hayatı etkileyecektir. BPA'nın da aralarında bulunduğu bu kimyasallar

temel olarak organizma büyümesini, gelişmesini ve çoğalmasını bozan metabolik aktiviteleri ve hormonların biyosentezini etkilediği rapor edilmiştir (Hampl vd. 2016). BPA'nın bazı kronik etkileri arasında beyin tümörü, astım ve obezite gibi çeşitli rahatsızlıklara sebebiyet vermiş olduğu görülmektedir (Rezg vd. 2014). 2014 yılında WHO tarafından yayınlanan Dünya Kanseri Raporu'nda yer alan bir makalede BPA ve kanser başlığı incelenmiştir. Çalışmada EPA'dan elde edilen verilere dayanılarak yetişkin bir bireyin günlük olarak maruz kalabileceği maksimum BPA miktarının 50 ug/kg gün olabileceği verilmiştir.

2.6. Serbest Radikaller

Serbest radikaller; bir veya birden fazla eslesmemiş elektrona sahip, kısa ömürlü, kararsız, ve moleküler olarak hafif olarak bilinmektedir (Mercan 2004). Oksidasyona neden olan serbest radikaller, temel olarak oksijen kaynaklı metabolitler (süperoksit anyonlar (O_2^-), hidrojen peroksit (H_2O_2), hidroksil radikali ($OH\cdot$), hipoklorik asit, kloroaminler, azotdioksit, ozon ve lipid peroksitlerdir. Bunlar organizmalar tarafından hücre içinde mitokondriyal solunum zincirinde ya da hücre dışında özellikle fagositler tarafından oluşturulur. Hücre içerisinde meydana gelen bir tahribat, aslında serbest radikallerin kontrolsüz bir davranışı sonucu meydana gelmektedir. Bilim adamları 1954'lerden beri serbest radikallerin yaşlanma ve dejeneratif hastalıklara neden olduğunu bilmektedirler (Kurt 2008).

İçinde bulunduğumuz çevrede çeşitli fiziksel ve kimyasal olaylar nedeniyle sürekli bir radikal oluşumu vardır. Hücrelerdeki metabolik olaylar sırasında farklı tür ve miktarlarda radikaller oluşmaktadır. Radikaller pozitif yüklü veya yüksüz olarak bulunabilirler. Radikaller homolitik kırılma, normal bir molekülün elektron kaybetmesi ve normal bir moleküle elektron transferi olarak başlıca 3 temel mekanizmayla oluşmaktadır (Cheeseman ve Slater 1993).

Dış kaynaklı stres şartları altında bitkilerde reaktif oksijen türleri (ROT) olarak bilinen ve oldukça toksik ve reaktif moleküller meydana gelmektedir. Bu moleküller protein, lipid, karbohidrat ve DNA'nın yapısını bozarak oksidatif stresin oluşmasına neden olmaktadır. Bu hasarların önlemesi için bitkilerde antioksidant savunma sistemleri bulunmaktadır. Bu antioksidant sistemler enzimatik (süperoksit dismutaz, katalaz, askorbat peroksidaz, glutatyon redüktaz vb.) ve enzimatik olmayan (fenolik bileşikler, alkaloid, askorbik asit, glutatyon vb.) olarak iki gruba ayrılmaktadır (Gill ve Tuteja 2010).

2.7. Enzimatik Savunma Sistemleri Olarak Antioksidanlar

Bütün canlı hücrelerde stres faktörlerine karşı çeşitli savunma sistemleri bulunmaktadır. Süperoksit dismutaz, peroksidaz ve katalaz gibi enzimatik sistemlerin yanı sıra askorbik asit, prolin, karateniols ve redükte glutatyon gibi enzimatik olmayan savunma sistemleri bulunmaktadır (Mallick ve Mohn 2000; Rezayian vd. 2019). Bu moleküllerin esas görevi oldukça toksik olan reaktif oksijen türlerinin zararsız moleküllere (H_2O ve O_2 gibi) dönüşmesini sağlayan ve canlıyı/hücreyi stres yaratacak ya da direkt olarak etkilenmesini sağlayacak olan etkileri azaltmaktır. Çizelge 2.4'de hücrelerde bulunan antioksidanların hücre içerisindeki yerleri ve görevlerine ilişkin bilgiler gösterilmektedir.

Çizelge 2.4. Çeşitli antioksidanların hücre içerisindeki yeri ve özellikleri (Büyük vd. 2012)

Enzimatik Olmayan Antioksidanlar	Görevi	Hücre İçerisindeki Yeri
Askorbik Asit	Direk olarak O_2^{*-} , OH^* ve H_2O_2 'yu temizler.	Kloroplast, apoplast, vakuol, sitozol
Tokoferoller	Lipit peroksidasyonunu kırar. Lipit peroksitlerini O_2^{*-} ve OH^* 'i temizler.	Bitkilerin tüm kısımlarında bulunur. Kloroplast membranlarında tokoferol yoğun olarak bulunur.
Karotenoidler	Peroksi radikalleri ile O_2^{*-} ve OH^* 'i temizler.	Sitozol, vakuol
Glutasyon	Redoks döngüsünün bir substratı olarak, OH^* ile $^1O_2$ 'nin direk temizlenmesinde yararlıdır.	Sitozol, endoplazmik retikulum, vakuol, mitokondri
Glutasyon Peroksidaz (GPX)	H_2O_2 'yi ve lipit peroksitlerini etkisizleştirir.	Kloroplast, sitozol, mitokondri, endoplazmik retikulum
Katalaz (CAT)	H_2O_2 'yi H_2O 'ya çevirir.	Peroksizom
Askorbat Peroksidaz (APX)	H_2O_2 'yi H_2O 'ya çevirir.	Kloroplast, sitozol, mitokondri, peroksizom
Süperoksit Dismutaz (SOD)	O_2^{*-} 'i H_2O_2 'ye dönüştürür.	Kloroplast, sitozol, mitokondri, Peroksizom
Fenolik Bileşikler	Antioksidan özelliklerini iyi birer hidrojen veya elektron vericisi olmaları, zincir kırıcı özellikleri ve geçiş metalleri ile şelat oluşturmaları ile gösterirler.	Sitozol, vakuol

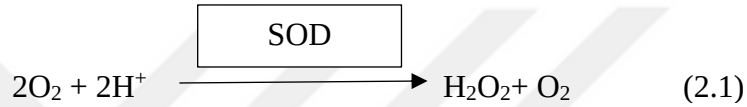
2.7.1. Süperoksit dismutaz (SOD)

Süperoksit dismutaz (SOD) canlılarda özellikle serbest radikallerden kaynaklanan zararlı etkilerin azaltılmasına yardımcı olan önemli bir metalo antioksidandır (Mallick ve Mohn 2000; Wang ve Zheng 2008). SOD; aktif merkezlerinde bulunan metal iyonlarına göre üç grupta incelenmektedir. Bunlar; bakır-çinko (Cu-Zn), mangan (Mn) ve demir (Fe) içeren dismutazlar olarak adlandırılmaktadır. Cu-Zn SODler ökaryotların

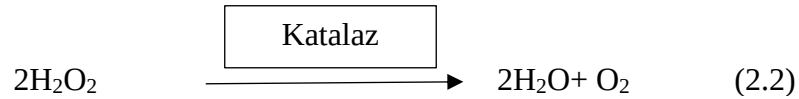
sitoplazmasında, kloroplastlarda ve bazı prokaryotların periplazmasında bulunmaktadır. Mn içeren dismutazlar ikinci sınıf bakterilerde, arkelerde, mitokondri ve kloroplastlarda bulunmaktadır. Fe içeren SODler ise başta aerobik ve anaerobik bakteriler olmak üzere bütün bitkilerde bulunmaktadır (Onaca vd. 2010).

SOD esasen hücre içerisinde bulunan bir enzimdir ve herhangi bir aktifleşmiş bölgesi bulunmamaktadır (Çizelge 2.4). Ancak literatürdeki mevcut çalışmalarda SOD miktarındaki artışın; biyotik ve abiyotik strese bağlı olarak oluşan, oksidatif stresle mücadele ederek canlılığın devam etmesine katkı sağlamada önemli rolleri olduğu ileri sürülmüştür (Büyük ve 2012).

SOD; süperoksit radikalini (O_2^-) hidrojen peroksit (H_2O_2) ve moleküler oksijene (O_2) katalizleyerek etkisini azaltmakla görevlidir. Hücredeki stres varlığında meydana gelen reaksiyon Denklem 1’de gösterilmektedir.

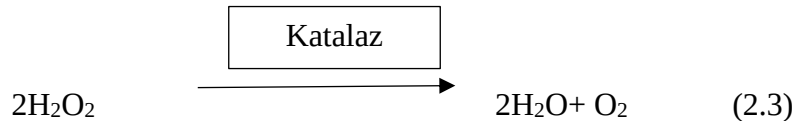


Hücre içerisindeki ya da canlı dokuda meydana gelen stresten dolayı SOD varlığında oluşan hidrojen peroksit (serbest radikal), katalaz enzimi yardımıyla serbest radikalden su ve oksijene dönüştürülür (Denklem 2). Böylelikle sistem içerisinde reaktif oksijen türleri yok edilerek canlılığın devam etmesi sağlanmış olur. Hücre içerisinde gerçekleştirilen bu süreç oldukça hızlı ve yüksek enerjide gerçekleşmektedir.



2.7.2. Katalaz aktivitesi (KAT)

KAT serbest radikallerin etkisini azaltan bir diğer antioksidan enzimdir. Hücrenin maruz kaldığı stres sonucu oluşan serbest radikal olan hidrojen peroksidin, direkt olarak zararsız yapıdaki su ve oksijene dönüştürülmesini sağlamaktadır (Büyük ve 2012).



Katalaz enzimi bitkilerde üç farklı sınıfa ayrılmaktadır. Her biri bitkinin farklı kısımlarında bulunan KATlar aynı zamanda farklı görevlere sahiptirler. 1. sınıf KATlar fotosentetik dokularda oldukça yoğun şekilde bulunmaktadır. Bununla birlikte fotosentetik solunum esnasında üretilen H_2O_2 'nin H_2O ve O_2 'ye çevrilmesini sağlamaktadır. 2. sınıf katalazlar vasküler dokularda yüksek oranda üretilir ve lignifikasyonda rol oynayabilir. 3. sınıf katalazlar ise, tohumlar ve genç bitkilerde oldukça fazladır ve bunların aktiviteleri glioksizomlarda glioksilat çevrimi sırasında yağ asidi

bozunması sırasında üretilen aşırı H_2O_2 'nin uzaklaştırılması ile bağlantılıdır (Willekens vd. 1994).

2.7.3. Glutasyon enzimi

Hücrel stres altında koruma mekanizmasını üstlenen bir diğer antioksidan enzim olan glutasyon; hücrelerde okside (GSSG) ve redükte (GSH) formda bulunmaktadır. Antioksidan etkisini GSSH ve GSH formları arasındaki döngüsü sırasında gerçekleştirmektedir (Karasakal 2013 ; Türkmenoğlu 2018). Glutasyon, biyolojik olarak iki önemli yapıyı (tiyol grubu ve g-glutamin) yapısında bulundurmaktadır (Aksoy 2002). Polar bir yapıda olan tiyol birçok hücrede çok yüksek konsantrasyonlarda bulunan glutasyon, biyolojik membranları lipid peroksidasyonuna karşı korumaktadır (Koca ve Karadeniz 2003).

Canlı hücrelerin kloroplast, sitozol, mitokondri, endoplazmik retikulum organellerinde bulunan GSH okside halinde kararlı redükte halinde ise kararsız bir yapıda bulunmaktadır.



GSH'ın esas reaktif grubu SH grubu, serbest radikallerin ortaklanmamış elektronu ile bağlanarak radikal oluşumunu azaltmaktadır. Lipit peroksidasyonu sonucunda, Denklem 4'te verildiği gibi, hücre içerisindeki GSH konsantrasyonu azalırken, GSSG konsantrasyonu yükselir (Türkmenoğlu 2018). Bu durumda ise oksidatif stresin varlığından ve hücrel bir yıkımın olduğundan söz etmek mümkün olmaktadır.

Serbest radikallerin etki sıraları incelendiğinde lipidlerin bu moleküllere karşı en hassas olan biyomolekül olduğu ortaya konmuştur. Hücre membranı çoklu doymamış yağ asitlerince zengindir ve serbest radikallerin direkt olarak etkisine maruz kalmaktadır. Bu etkileşim oldukça zararlıdır. Nedeni ise hem reaksiyonun tersinir şekilde devam etmesi hem de oluşan tahribatın onarılamayacak düzeyde olmasından kaynaklanmaktadır. Membrandaki doymamış yağ asitlerinin serbest radikallerle çok kolay bir şekilde reaksiyona girdiği tepkimenin sonucunda peroksidasyon ürünleri oluşmaktadır (Pekşen 2014).

2.8. Literatür Özeti

2.8.1. Mikrokirletici izleme çalışmaları

AATlerde mikrokirletici izleme çalışmaları 2000'li yılların başlarında yapılmaya başlanmış ve günümüze kadar artarak devam etmiştir. Çizelge 2.5'de AATlerde izlemeleri yapılan hedef MKların derlendiği literatür çalışmaları verilmektedir. İzlemesi yapılan kirletici gruplarından PAH ve PCB nonpolar, BPA ise polar bir yapıya sahiptir. Bu kirletici gruplarının AATlerde giriş-çıkış yapılarında ve ara kademelerde bulunmalarına ilişkin çalışmalar bulunmaktadır.

Ulusal ve uluslararası çalışmalardan derlenen örneklerde MKların AATlerde yapılan çalışmalara göre ng/L mertebesinden mg/L mertebesine kadar geniş bir skalada konsantrasyonları tespit edilmiştir.

Literatürden derlenen çalışmalardan hareketle, MK konsantrasyonlarının atıksuyun kaynak karakterine göre değiştiğini söylemek mümkündür. Çizelge 2.5’de verilen çalışmalardaki atıksuların, tez çalışması kapsamında izlemesi yapılan atıksularla aynı karakterde olmasına dikkat edilmiştir.

Çizelge 2.5. Literatürde atıksu örneklerinde tespit edilen PAH, PCB ve BPA konsantrasyonları

Kirletici Türü	Bileşik Sayısı	Birimi	Sonuç (Min - Max)	Referans
PAH	Σ_8	ng/L	Giriş: 0-7279 Çıkış: 0- 5396	Nas vd. 2020
	Σ_{10}	ng/L	Giriş: 56-1857 Çıkış: 31-1547	Biel-Maeso vd. 2019
	Σ_{16}	ng/L	944,1 - 1246,5	Cao vd. 2018
	Σ_{14}	mg/L	0,002 - 0,108	Onogbosele vd. 2018
	Σ_{16}	ng/L	11,1 - 26,1	Sun vd. 2018
	Σ_{16}	ng/L	Giriş: 554,3-723,2 Çıkış: 189,6-262,7	Liu vd. 2017
	Σ_{16}	ng/L	140 - 1540	Fatone vd. 2011
	Σ_{16}	ng/L	14300 - 3910	Sánchez vd. 2009
	Σ_{16}	ng/L	220 - 1340	Vogelsang vd. 2000
	Σ_{16}	$\mu\text{g/L}$	1,12 - 4,62	Busetti vd. 200
	Σ_{16}	ng/L	Giriş: 5160-6990 Çıkış: 767-1170	Wlodarczyk-Makula 2005
	Σ_6	ng/L	1277 - 3241	Blanchard vd. 2004
	Σ_{16}	$\mu\text{g/L}$	3,73 - 833	Aydin vd. 2004)

Çizelge 2.5.'in devamı

PCB	Σ_{12}	ng/L	Giriş: 34,65 - 228,3 Çıkış: 16,1 - 123,88	Abu-Shmeis vd. 2020
	Σ_1	$\mu\text{g/L}$	Ham Atıksu: 0,50±0,10 Arıtılmış su: 0,48±0,12	Ozcan 2011
	Σ_{12}	$\mu\text{g/L}$	Ham Atıksu: 12,12-51,81	Badawy ve Ali 2010
	Σ_{10}	ng/L	0,3 - 1 - 9 - 34	Bergqvist vd. 2006
	Σ_7	$\mu\text{g/L}$	0,001-0,044	Aydin vd. 2004b
	Σ_7	ng/L	20 - 36	Blanchard ve 2004
BPA	Σ_1	$\mu\text{g/L}$	Çıkış: 0 - 12,729	Al-Saleh vd. 2017
		$\mu\text{g/L}$	Ham atıksu: 8,8 Çıkış: 1,44 - 1,69	Toro-Velez vd. 2017
		ng/L	Ham atıksu: 270,5-606 Çıkış: 38,7-128,5	Pookpoosa vd. 2015
		ng/L	Giriş: 2880 Çıkış: 1430	Man vd. 2018
		ng/L	Ham atıksu: 109 – 615 Çıkış: 4 - 205	Wu vd. 2017

Çizelge 2.5.'in devamı

	ng/L	Ham atıksu: 400 Çıkış: 150	Guerra vd. 2015
	ng/L	Giriş: 407 – 1363 Çıkış: 72 – 395	Zhang vd. 2015
	ng/L	Çıkış: 93 – 1100	Lee vd. 2015
	ng/L	Giriş: 189 – 20400 - Çıkış: 16,2 – 1100	Sun vd. 201
	mg/L	11±24	Can vd 2014
	µg/L	Giriş: 2,4 Çıkış: 0,62	Sánchez A ve 2009
	ng/L	Giriş: <Idm – 12205 Çıkış: <Idm - 7625	Hoehne ve Puettmann 2008

2.8.2. Mikrokirletici-ekotoksik etki çalışmaları

Tez çalışması kapsamında hedef MKlar ve indikatör canlılar baz alınarak yapılan literatür çalışmasına yönelik sonuçlar aşağıda sıralanmaktadır. SÇD ve uluslararası yönetmeliklerde yeni tanımlanmaya başlanan MKlar son yıllarda daha fazla araştırılmaya başlanmıştır.

Tez çalışmasında; ekotoksik etki çalışmaları kapsamında canlı-kirletici kombinasyonları anahtar kelimeleriyle literatür taramaları gerçekleştirilmiştir. Ancak yapılan literatür taramaları sırasında, MKların sucul ortamlarda yaşayan organizmalar üzerindeki ekotoksik özelliklerinin tespit edilmesine yönelik çalışmaların yeni ve henüz sınırlı sayıda bulunduğu görülmüştür. Çalışma kapsamında kullanılan iki farklı sucul organizma olan *Chlorella vulgaris* ve *Phaeodactylum tricornutum* algleri üzerine PAH, PCB ve BPA kirleticilerinin sebep olduğu ekotoksik etki çalışmaları araştırılmıştır.

Bielska vd. (2018) toprak ortamında (biyolojik kömür eklemesi ile) piren, PCB 52 ve p,p'-DDE'nin ekotoksik etkilerinin tespit edilmesine yönelik çalışmışlardır. Çalışmada hedef kirleticilerin etkilerinin tespit edilebilmesi için toprak canlısı *F. Candida* kullanılmıştır. Çalışmada kirleticilerin topraktan emilimi, biyoyararlanımı ve ekotoksik etkileri tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda biyolojik kömürün eklenmiş olduğu deney setlerinde *F. Candida* türlerinde inhibisyona dair bir veri elde edilemezken, üreme ile ilgili toksik etkiye sebep olduğu tespit edilmiştir.

PAH grubundan Fenantren'in *C. vulgaris* üzerindeki etkilerinin incelenmesini içeren çalışmada farklı konsantrasyonlarda (2, 10, 25 ve 50 ppm) fenantren kullanılmıştır. 7 günlük temas süresi sonunda askorbat peroksidaz, katalaz aktivitesi ve süperoksit dismutaz antioksidan aktivitelerinde ciddi artış olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda alg büyüme parametresi olarak kullanılan klorofil içeriğinin fenantren miktarının

artmasına bağlı olarak azaldığı görülmüştür. En yüksek fenantren konsantrasyonu (50 ppm) ve 24 saat temas süresi sonunda, akış sitometri çalışmalarında, hücre canlılığında bir değişiklik olmadığı ancak klorofil içeriğinde azalma olduğu tespit edilmiştir (Asghari vd. 2018).

Ouada vd. (2018), BPA giderimini gerçekleştirdikleri çalışmada, düşük konsantrasyonlarda (0-25 mg/L) sistemde inhibisyon olmadığını ancak yüksek (50-75 mg/L) konsantrasyonda büyüme inhibisyonunun meydana geldiğini rapor etmişlerdir. Aynı çalışmada fotosentetik aktivitenin ciddi bir şekilde azaldığını ancak buna karşılık fotokimyasal aktivitenin çok fazla etkilenmediği tespit edilmiştir. Artan BPA konsantrasyonunun *Picocystis* hücreleri üzerinde oksidatif stres başlattığı artan malondialdehit içeriği ve askorbat peroksidaz, glutatyon S transferaz ve katalaz gibi antioksidan aktivitelerin aşırı arttığı tespit edilmiştir (Ben Ouada vd. 2018).

Kronik maruziyetin indikatör organizma (*Caenorhabditis elegans*) üzerinde yarattığı etkilerin gösterildiği çalışmada, farklı BPA konsantrasyonları (0,0001-10 µM) kullanılmıştır. Çalışmada canlı üzerindeki etkiler; psikolojik indikatörlerle, organizmanın strese verdiği cevaplarla ve populasyon boyutlarına dayanılarak tespit edilmiştir. Düşük BPA konsantrasyonunda canlı yapı ve sayısında bir azalma olmadığı ancak yüksek BPA konsantrasyonunda azalma olduğu tespit edilmiştir. BPA'nın canlı üzerindeki moleküler mekanizmanın etkisi seçilen mRNA seviyelerinin ölçülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar BPA konsantrasyonlarının stres reaksiyonlarını arttırarak mRNA seviyelerinde değişikliğe sebep verdiği tespit edilmiştir (Zhao vd. 2014).

Yüzeysel su algı olan *Chlamydomonas mexicana* ve *C. vulgaris*'in kullanıldığı çalışmada 120 saat temas süresi sonunda EC₅₀ değerlerini sırasıyla 44,8 ve 39,8 mg/L olarak tespit etmişlerdir. BPA konsantrasyonunun 10,0 mg/L'den daha yüksek konsantrasyonlarda her iki alg türü içinde kuru hücre ağırlığı, klorofil a içeriğinin azaldığını tespit etmişlerdir (Ji vd. 2014).

PCB türdeşlerinin (#1, 3, 8, 15, 28, 52, 77, 80, 101, 107, 118, 136, 138, 153, 169, 180) yüzeysel su algı olan *Pseudokirchneriella subcapitata* ve bir kabuklu türü olan *Abalone species* üzerindeki ekotoksik etkilerinin incelendiği çalışmada, PCBler toksik etkilerine göre 4 kategoriye ayrılmıştır. Her iki canlı türünün PCB 77 ve 101'e karşı hassas olduğu ancak PCB 28 ve 153'ün ters toksik etki gösterdikleri görülmüştür. PCB 28'in *P. subcapitata* üzerindeki toksik etkisi en yüksek PCB bileşiği olarak tespit edilmiştir. PCB 153'ün abalone üzerine toksik etki gösteren PCB bileşiği olurken, PCB 28'in düşük bir toksisite gösterdiği tespit edilmiştir (Halm-Lemeille vd. 2014).

Gattullo (2012), farklı BPA konsantrasyonlarının (2, 4 ve 10 mg/L) *Monoraphidium braunii* alg türü üzerindeki toleranslarını ve giderimini incelemiştir. Deney ortamında farklı doğal organik madde özelliklerinin sağlandığı çalışmanın sonuçlarına göre düşük BPA konsantrasyonlarında, 2 ve 4 gün sonra, alg üzerinde toksik etki yaratmadığı ancak yüksek konsantrasyonda algal büyümenin ve fotosentetik aktivitenin düştüğü görülmüştür. Tek bir doğal organik madde ve kombinasyonlarının denendiği deney düzeneklerinde ise düşük BPA konsantrasyonunun hücre sayısında ve klorofil a içeriğinde azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir. 4 günlük büyüme sonunda, *M. braunii* alg türünün başlangıç BPA konsantrasyonları 2, 4 ve 10 mg/L olan

deney koşullarında sırasıyla % 39, 48 ve 35 oranından giderim gerçekleştirdiği tespit edilmiştir (Gattullo vd. 2012).

Stephanodiscus hantzschii mikroalginin kullanıldığı toksisite ve biyobirikim çalışmasında BPA'nın 96 saat temas süresi sonunda EC₅₀ konsantrasyonu 8,65±0,26 mg/L olarak tespit edilmiştir. Bununla birlikte BPA konsantrasyonun 3,0 mg/L'den yüksek olan konsantrasyonlarda hücre sayısında ve klorofil içeriğinde azalma olduğu görülmüştür (Li vd. 2009)

Florenten (1 mg/L), piren (1 mg/L) ve her bir bileşiğin konsantrasyonun 0,5 mg/L olacak şekilde hazırlandığı florenten-piren karışımının mikroalg kültürleri (*C. vulgaris*, *Scenedesmus platydiscus*, *Scenedesmus quadricauda* ve *Selenastrum capricornutum*) kullanılarak giderimleri çalışılmıştır. Giderim sonuçlarının türe özgü olduğunu ve toksik maddeye bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Çalışmada *S. capricornutum*'un en dayanıklı tür olduğu, *C. vulgaris*'in ise dayanıklılığının oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. 7 günlük giderim deneyleri sonunda en dayanıklı ve dayanıksız alg türlerinin verimleri % 78 ve % 48 olarak tespit edilmiştir (Lei vd. 2007).

Fenantren, florenten ve pirenden oluşan MK karışımının giderimi için *S. capricornutum* mikroalglerinin kullanıldığı çalışmada, PAH bileşikleri karışım halinde hazırlanmış ve alg kültürü ile beraber değişen konsantrasyonlar için farklı kombinasyonlar denenmiştir. Giderim analizleri sonucunda PAHların ölü ve canlı alglerin hücre duvarına absorblanması yoluyla PAH giderim mekanizmasının gerçekleştiği tespit edilmiştir. PAH giderim veriminin başlangıç alg konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı, 1×10⁷ alg/mL alg konsantrasyonunda ve 4 günlük temas süresi sonunda fenantrenin % 96, florentenin % 100 ve pirenin %100 absorblandığı gözlenmiştir. Bununla birlikte biyokonsantrasyon oranlarının sırasının Florenten>Piren>Fenantren olarak değiştiği tespit edilmiştir (Chan vd. 2006).

P. tricornutum deniz suyu alginin de aralarında bulunduğu 4 farklı deniz algi (*Thalassiosira nordenskioldii*, *Skeletonema costatum* ve *Emiliana huxleyi*) üzerinde 7 temel PCB bileşiğinin ekotoksik etkilerinin incelendiği çalışmada, canlıların biyokonsantrasyon dayanıklılıkları incelenmiştir. Farklı deney ortamlarının uygulandığı çalışmada alglerin PCBlere karşı verdiği tepkiler aynı olmakla birlikte *T. nordenskioldii* kültürünün en dayanıklı olduğu, diğer alg türlerinin ise inhibisyon değerlerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir (Gerofke vd. 2005).

Cheung vd. (2004), benzo(a)piren ve Aroklor 1254 yeşil dudaklı midye üzerindeki ekotoksik etkilerini araştırmışlardır. Tekil ve karışım olacak şekilde farklı konsantrasyonların düzenlendiği çalışmada midyenin enzim aktiveleri incelenmiş ve enzim aktivitelerinin konsantrasyonlara bağlı olarak azaldığı tespit edilmiştir (Cheung vd. 2004).

BPA ve 6 farklı bisfenol bileşiğinin *Daphnia magna* üzerindeki toksik etkilerinin araştırıldığı çalışmada BPA'nın akut toksisitesinin diğer bisfenol türlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Chen vd. 2002).

Djomo vd. (2004) 2 ve 5 halkalı PAH grubundan olan; Naftalin, antrasen, fenatren, piren ve benzo(a)piren'in yeşil alg türü olan *Scenedesmus subcapitus* üzerinde toksik etkiye neden olduğunu tespit etmişlerdir (Djomo vd. 2004).



3. MATERYAL VE METOT

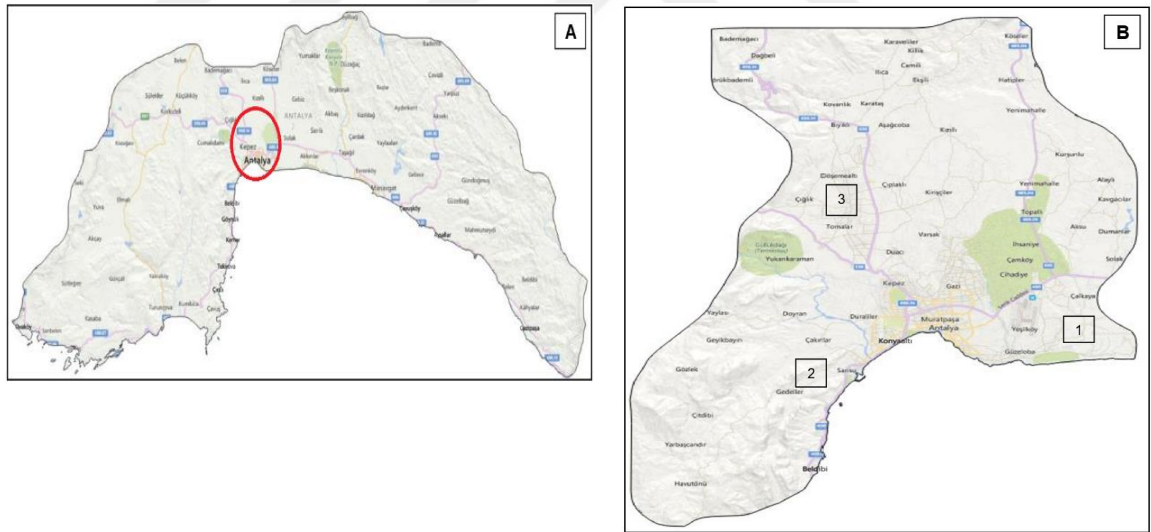
3.1. İzleme Çalışması için AATlerin seçimi

Tez kapsamında izleme çalışmalarının gerçekleştirileceği AATler seçilirken hedef MKların olası kaynakları göz önünde bulundurulmuştur. Aynı zamanda alınan atıksu numunelerinin özelliklerinin bozulmadan laboratuvara getirilebileceği mesafelerde göz önünde bulundurulmuştur. Bu kapsamda Antalya ili merkez döşemealtı, Muratpaşa ve Konyaaltı ilçesinde bulunan; endüstriyel ve sanayi bölgesinden salınabilecek MK kirlilikleri için Antalya Organize Sanayi Bölgesi (AOSB) AAT, kentsel ve evsel kaynaklardan salınabilecek MK kirlilikleri için ise Lara ve Hurma AATleri seçilmiştir.

İzleme çalışmaları kapsamında AATlerin giriş ve çıkış yapılarından atıksu numuneleri alınmıştır. Atıksu numunelerinin toplanması 2016-2017 yılları arasında 3 ayda bir olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Numunelerin toplanması için her ayın ilk 15 günü içerisinde mümkünse yağışın olmadığı haftalar tercih edilmiştir.

Numune alımına ilişkin gerekli tüm detaylar 3.3.2 Numune alımı başlığı altında verilmiştir.

Tez kapsamında örnekleme yapılan Lara, Hurma ve AOSB AATlerinin harita üzerinde konumları Şekil 3.1'a ve b'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Antalya ili (A); Merkez ilçesinde (B) yer alan ve proje kapsamında örnekleme yapılacak olan Lara (1); Hurma (2); ve AOSB (3) atıksu arıtma tesislerinin harita üzerinde gösterimi

3.2. İzlemesi Çalışmalarının Yapıldığı Atıksu Arıtma Tesisleri

3.2.1. Antalya organize sanayi bölgesi atıksu arıtma tesisi (AOSB-AAT):

AOSB toplamda 692 ha’lık alana sahip gıda, ahşap-mobilya, ambalaj, makine metal ve enerji gibi sektörlerin yer aldığı, büyük/küçük ölçekli üretim yapan firmalardan oluşmaktadır.

AOSB-AAT’nin yapımı 2002 yılında tamamlanmış ve 2003 yılında işletmeye alınmıştır. 2007 yılında yapılan yenileme çalışması ile tesisin günlük kapasitesi 10.000 m³’ten 20.000 m³’e çıkarılmıştır. AOSB-AAT, sanayi bölgesinde olması açısından endüstriyel atıksuların arıtımının yanı sıra endüstriyel nitelikli olmayan evsel atıksularında arıtımını gerçekleştirilmektedir.

AOSB-AAT’de fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım üniteleri mevcuttur. Bununla birlikte arıtmadan çıkan su Antalya Su ve Atıksu İdaresi (ASAT)’ne bağlı kanalizasyon sistemine deşarj edilmektedir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. AOSB-AAT üstten görünüm

3.2.2. Lara ileri atıksu arıtma tesisi (Lara-İAAT):

Lara-İAAT, Antalya kent merkezinin doğusunda ve kent merkezine 17 km mesafededir. Lara-İAAT, 4 kademededen oluşmaktadır. Tesis kapasitesi 31.250 m³/gün olup, ön arıtma ve biyolojik arıtma üniteleri sırasıyla 500.000 ve 250.000 eşdeğer nüfus kapasitesine sahiptir. Tesiste ön arıtmanın gerçekleştiği 2 adet halatlı kaba ızgara, suyun terfisi için 4 asil 2 yedek dalgıç pompa, toplamda 4 adet taramalı ve konveyör ızgara, yağ ve gres giderimi için 2 adet havalandırılmalı kum tutucu sistemi bulunmaktadır. Ön arıtma ünitesinden çıkan atıksu biyolojik arıtım ünitesine geçmektedir. Biyolojik arıtma ünitesinde hacmi 1500 m³ olan 1 adet selektör tank, her biri 1500 m³ hacimde 3 adet anaerobik reaktör, toplam hacmi 68.000 m³ olan 4 adet havalandırma havuzu, 2 adet her biri 5000 m³ hacimli çökeltim havuzu ve 2 asil 1 yedek 830 m³/saat kapasiteli dalgıç pompa bulunmaktadır. Lara-İAAT'nin biyolojik arıtma kısmında yer alan nitrifikasyon/denitrifikasyon ünitesinde Bardenpho prosesi uygulanmaktadır. Çamur susuzlaştırma ünitesinde 1600 m³ hacimli 2 çamur tankı ve hacmi 100 m³/saat olan 2 adet dekantör bulunmaktadır.



Şekil 3.3. Lara-İAAT üstten görünüm

3.2.3. Hurma atıksu arıtma tesisi (Hurma-AAT):

Hurma-AAT, mevcut günlük debisi 210.000 m³ ve 1.400.000 eşdeğer nüfusa hizmet eden, Antalya'nın batısında, Antalya-Kemer karayolu üzerinde Tünektepe mevkinde bulunmaktadır. Tesiste Karbon, Azot-Fosfor giderimi uzun havalandırılmalı aktif çamur sistemine göre gerçekleştirilmektedir. % 98 verimle çalışan tesiste arıtmadan çıkan su, derin deniz deşarjı ile 50 m derinlikte denize verilmektedir. Batı bölgesindeki yerleşim yerlerinin evsel nitelikli atıksuları kolektör hattı ile Hurma-AAT'ye gelmektedir. Tesiste 4 adet kaba ızgara, kapasitesi 1325 m³/saat olan 9 adet dalgıç pompa, 4 adet ince ızgara, hacmi 1400 m³ 6 adet havalandırılmalı kum yağ tutucu ve hacimleri 2188 m³ olan ön çöktürme 4 adet ön çöktürme havuzu bulunmaktadır. Ön çöktürmeden çıkan atıksular biyolojik arıtmanın gerçekleştirildiği anaerobik havuzlara aktarılmaktadır. Ön çökeltme havuzlarından çıkan atıksular son çökeltim havuzundan alınan geri devir çamuru ile birleştirilerek biyofosfor havuzlarına iletilmektedir. Tesiste 2 adet toplam 8800 m³, 2 adet de toplam 16000 m³ olmak üzere 4 adet biyofosfor havuzu bulunmaktadır. Biyolojik arıtma

prosesleri sona erdiğinde sular son çökeltim tanklarına iletilmektedir. Hurma AAT’de toplamda 8 adet dairesel son çökeltim havuzu bulunmaktadır. Fiziksel ve kimyasal arıtımı tamamlanmış sular deşarj kriterini sağladıktan sonra alıcı ortamlara verilmek üzere deşarj pompa istasyonuna iletilir. Hurma-AAT arıtılmış olan suyu deniz deşarjı hattı ile 50 m derinlikte bulunan hat ile denize deşarj edilmektedir.

Hurma-AAT’de çamur susuzlaştırma ve mekanik çamur yoğunlaştırma bunların yanı sıra arıtmadan oluşan çamurlardan biyogaz elde etmek için, anaerobik çamur çürütme üniteleri bulunmaktadır. Aynı zamanda son çökeltim havuzu yüzeyinde biriken köpükler dairesel sıyrıcılarla toplanmakta ve fazla çamur pompa istasyonuna gönderilmektedir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Hurma-AAT üstten görünüm

3.3. İzleme Çalışmaları Hazırlık Süreci ve Numune Alma

3.3.1. Çalışma kapsamında kullanılan malzemelerin temizlenmesi

Tez çalışması süresince ilk defa kullanılacak cam malzemeler de dahil olmak üzere tüm kontaminasyon riskini ortadan kaldırmak için kullanılacak cam malzemeler US EPA 2014-SW-846, Chapter Four: Organic Analytes’da önerilen metoda göre temizlenmiştir. Yıkama prosedürünün uygulanması ile deneylerde kullanılacak veya kullanılan malzemelerin sonraki aşama ve deney öncesinde kontaminasyondan tamamen arındırılması ve deneysel çalışma süreci boyunca laboratuvar malzemelerinden kaynaklanabilecek hatanın en düşük seviyeye indirilmesi amaçlanmaktadır. Yöntemde tüm malzemeler öncelikle teknik alkolden geçirilmiştir. Kurumaya bırakılan malzemeler, sıcak su ile organik içeriğe sahip Alconox deterjanının (1.5 L suya 1 kaşık) karıştırılmasıyla hazırlanan kap içerisinde fırçalanarak temizlendikten sonra çeşme suyuyla durulanmıştır. Cam malzemeler daha sonra kromik asit çözeltisinden geçirilmiş çeşme suyu ve ardından saf su ile durulanmasını takiben 300°C sıcaklığa ayarlanan fırında kurutulmuştur. Asitle muameleye dayanıklı olmayan malzemeler (teflon musluk, kapak gibi) ise sadece saf su ile durulanarak açık havada kurumaya bırakılmıştır. Kuruma işlemi tamamlanan malzemeler, alüminyum folyo içerisine sarılarak sonraki kullanıma kadar kapalı ortamda saklanmıştır.

3.3.2. Numune alımı

İzlemesi yapılan Hurma, Lara ve AOSB AAT’lerinde giriş ve çıkış ünitelerinde 24 saatlik otomatik kompozit numune alım cihazı bulunmaktadır. Kompozit atıksu numuneleri 3.7 Analizlerde Kalite Güvencesi ve Ölçüm Kontrolü başlığı altında verilen koşullarda ön hazırlığı tamamlanmış 1 L’lik cam şişelere alınmıştır. Numune alındıktan sonra MKların herhangi bir girişim ve parçalanmaya maruz kalmasını önlemek için cam şişelerin yüzeyleri ışığı geçirmeyecek şekilde alüminyum folyo ile kaplanıp kapak kısımlarına ise teflon diskler yerleştirilmiştir. Ekstraksiyon için kullanılacak atıksu numuneleri alınırken; girişimleri en aza indirmek ve güvenilir sonuçlar elde edebilmek için ekstraksiyon işleminin gerçekleştirildiği OKSFE cihazının şişeleri kullanılmıştır.

3.3.3. Tez Çalışmasında Kullanılan Kimyasallar ve Diğer Malzemeler

Tez kapsamında ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan bütün solventler ultra saflık (GC grade) derecesine, temizlik amaçlı işlemlerde kullanılan solventler ise teknik saflıkta tercih edilmiştir. Kirleticilerin izlenmesinde kullanılan standartlara ait katalog numaraları 3.4.1 PAH, PCB ve BPA Standartlarının hazırlanması başlığı altında verilmiştir. Ekstraksiyon metodunun ve geri kazanım oranlarının hesaplanması için kullanılan BCR 535 (PAH) ve BCR 536 (PCB) sertifikalı referans maddeler, Avrupa Komisyonu Avrupa Komisyonu Ortak Araştırma Merkezi Referans Malzemeler ve Ölçümler Enstitüsü (European Commission Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements)'e aittir. Analizlerde geri kazanım standardı olarak kullanılan PAH ve PCB standartları Accustandart, BPA $^{13}\text{C}_{12}$ ise Cambridge Isotope Laboratories markasına aittir. Standartlara ait katalog numaraları sırasıyla PAH (4 lü karışım halinde) : M-525-FS1 ve PCB: PCB 14 C-014S-TP, PCB 166-C-166S-TP. İnternal standart olarak kullanılan Antrasen- d_{10} ' a ait marka ve katalog numarası Accustandart markasına ait M001N'dir. Enzim analizleri OxiSelect markasına ait olan GSSH (STA 312), CAT (STA 341) ve SOD (STA 340) kitleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.4. Enstrümental Analiz

3.4.1. PAH, PCB ve BPA Standartlarının hazırlanması

Kalibrasyon ve diğer çözeltilerin hazırlanması için her bir türdeştan 100 $\mu\text{g/mL}$ içeren PCB karışımı (Accustandart-PCB-DUTCH7), her bir bileşikten 200 $\mu\text{g/mL}$ içeren PAH standardı (Accustandart-Z-014G) ve konsantrasyonu 10000 $\mu\text{g/mL}$ olan BPA (Accustandart-BPA-A-S) standardı kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması aşamasında, standart konsantrasyonlarında herhangi bir hata olmaması için ana stoklar üzerinden çalışılmamış, bunun yerine her bir kirleticisi grubundan ara stoklar hazırlanarak kalibrasyon standartları hazırlanmıştır.

Ana stoklar ve hazırlanan ara stoklar dondurucuda (-18°C) saklanarak muhafaza edilmiştir. GC-MS çalışmasının yanı sıra diğer çalışmalarda da ara stoklar kullanılmıştır. Tez kapsamında izlemesi gerçekleştirilen kirleticilerin listesi Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Hedef kirleticilerin listesi

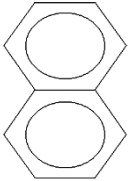
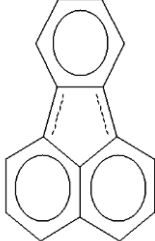
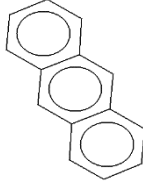
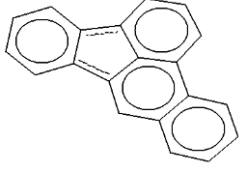
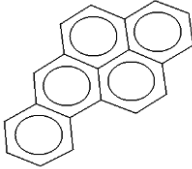
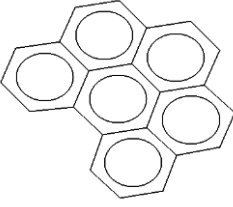
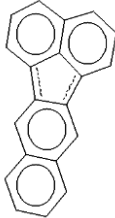
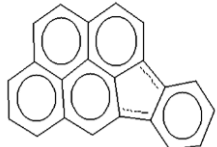
PAH (Cas Numarası)	PCB (Cas Numarası)	Bisphenol (Cas Numarası)
Naftalin (91-20-3)	PCB28-2,4,4'-triklorobifenil (7012-37-5)	Bisfenol A (80-05-7)
Florenten (206-44-0)	PCB52- 2,2',5,5'-tetraklorobifenil (35693-99-3)	
Antrasen (120-12-7)	PCB101-2,2',4,5,5'-pentaklorobifenil (37680-73-2)	

Çizelge 3.1.'in devamı

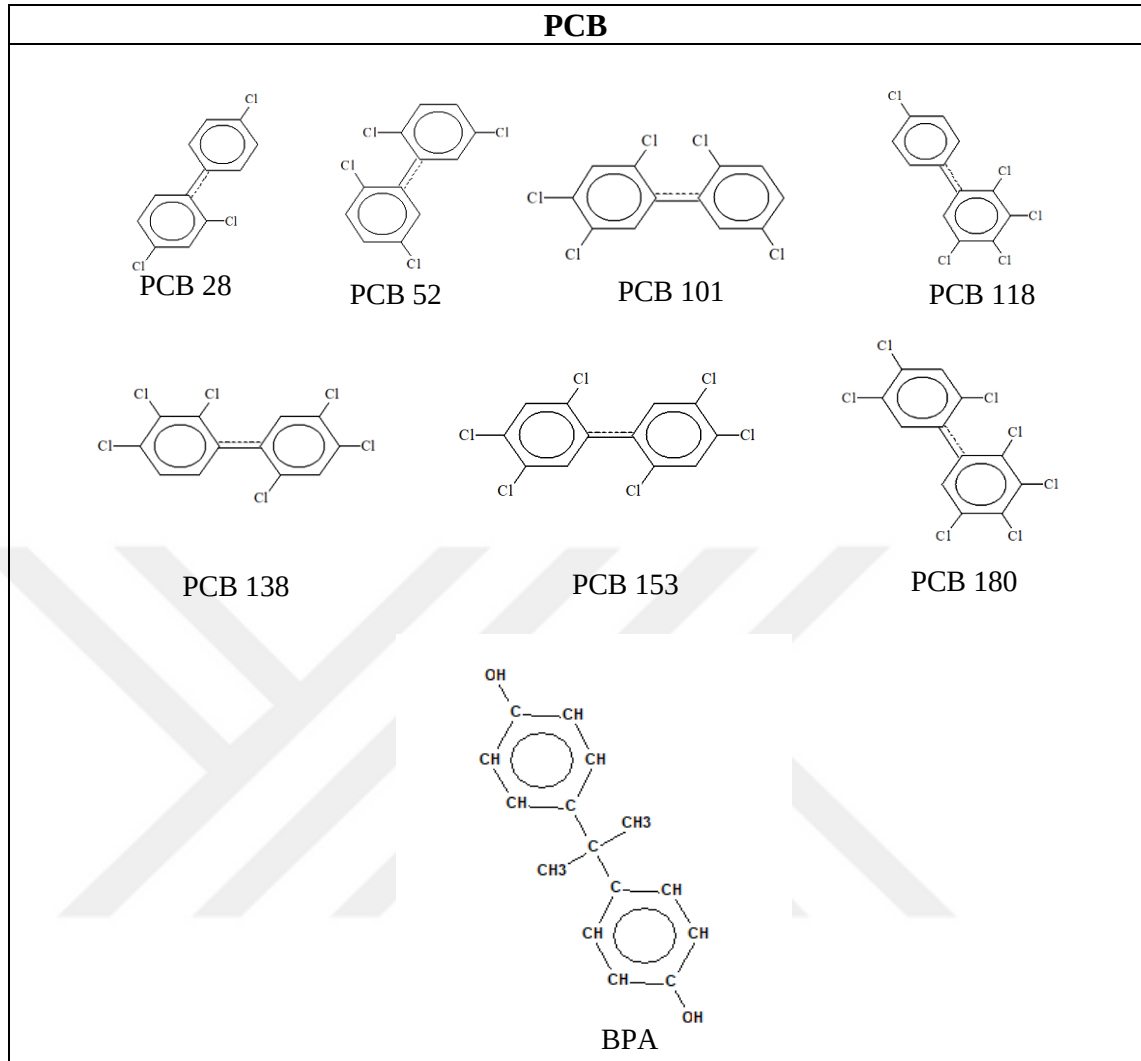
Benzo[b]florenten (205-99-2)	PCB118-2,3',4,4',5-pentaklorobifenil (31508-00-6)	
Benzo[a]piren (50-32-8)	PCB138-2,2',3,4,4',5'-heksaklorobifenil (35065-28-2)	
Benzo[g,h,i]perilen (191-24-2)	PCB153-2,2',4,4',5,5'-heksaklorobifenil (35065-27-1)	
Benzo[k]florenten (207-08-9)	PCB180-2,2',3,4,4',5,5'-heptaklorobifenil (35065-29-3)	
İndeno[1,2,3-cd]piren (191-24-2)		

Tez çalışması kapsamında izlemesi gerçekleştirilen MKlar halkalı yapıya sahip moleküllerdir. Çizelge 3.2'de hedef MKların kimyasal yapıları verilmektedir.

Çizelge 3.2. Hedef kirleticilerin molekül yapıları

PAH			
			
Naftalin	Florenten	Antrasen	Benzo(b)florenten
			
Benzo(a)piren	Benzo(g h i)perilen	Benzo(k)florenten	İndeno (1 2 3, cd)pyrene

Çizelge 3.2.'nin devamı

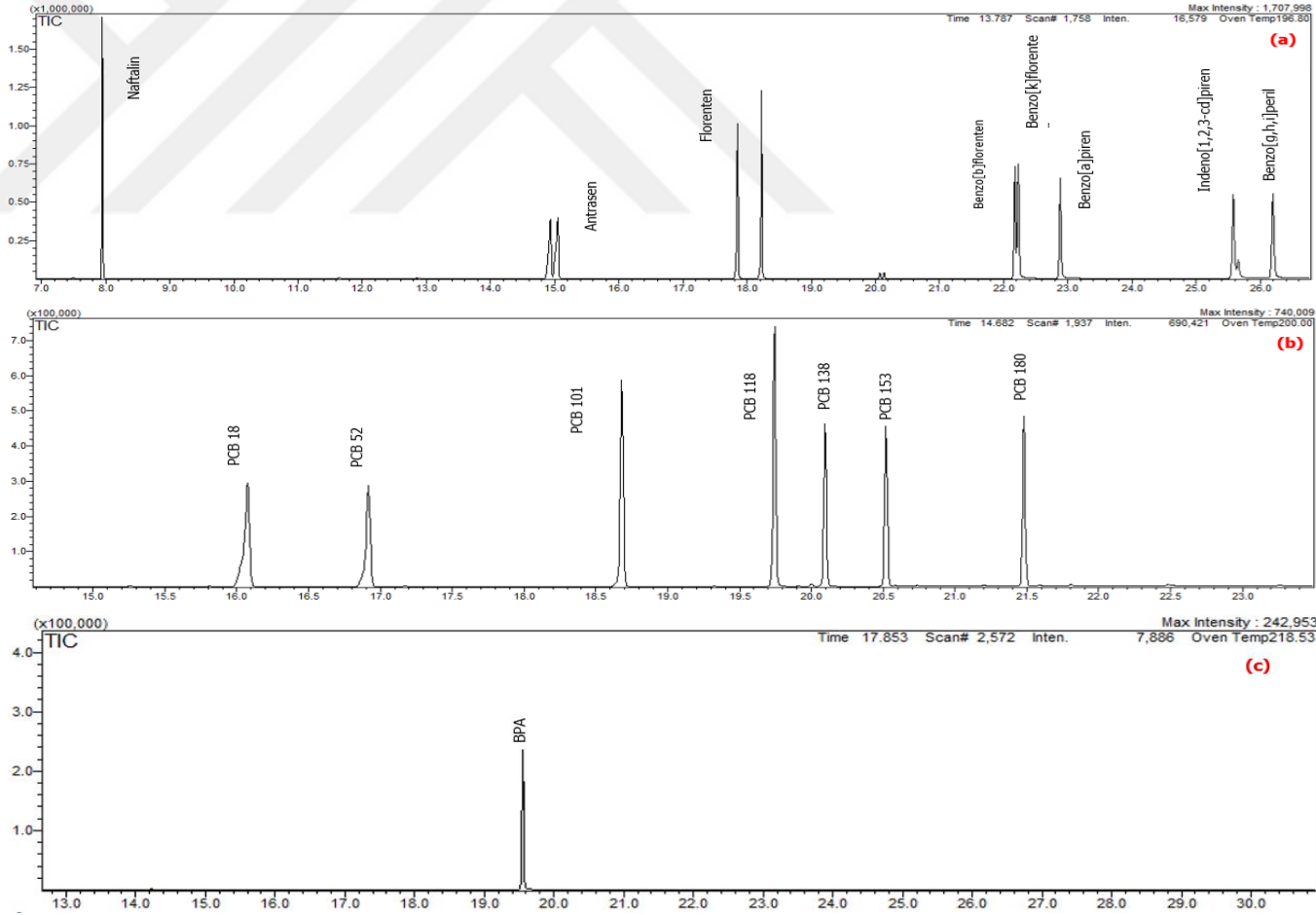


3.4.2. Enstrümental analiz

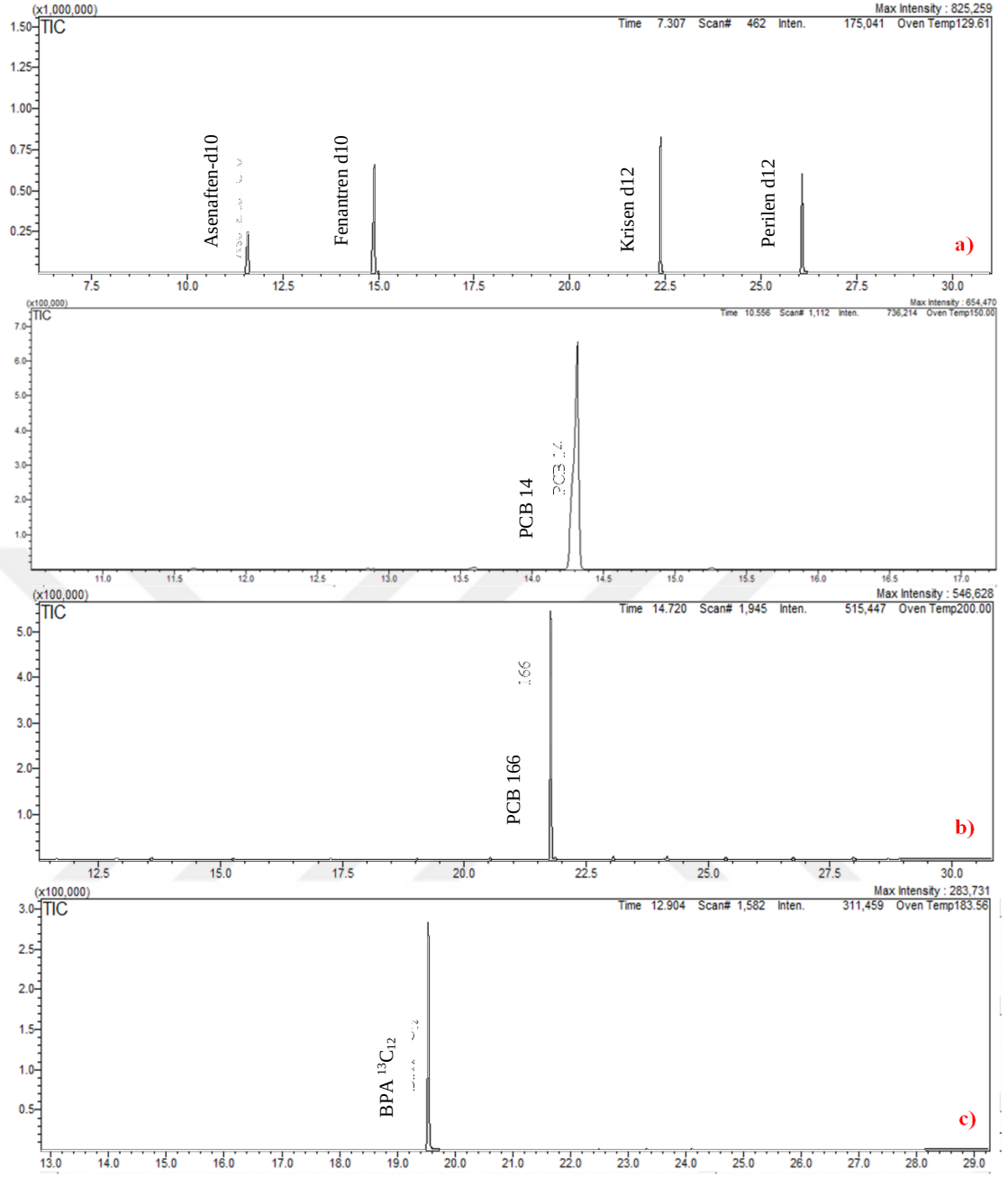
PAH bileşiklerinin, PCB türdeşlerinin ve BPA kimyasalının analizleri Shimadzu marka QP 2010 model GC-MS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler elektron etki iyonizasyonu (EI), seçilmiş iyon görüntüleme (SIM) modunda tamamlanmıştır. Ancak SIM metodunun oluşturulması için kirleticilere ait hedef ve tanımlayıcı iyonların belirlenmesi işleminin yanısıra kromatografik alıkonma süresi parametresinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen GC-MS sıcaklık metot optimizasyon işlemi tarama (SCAN) modda gerçekleştirilmiştir. Özütlene numune (ekstrakt) (2 µL) splitless olarak enjekte edildikten sonra, sistemde taşıyıcı gaz olarak kullanılan helyum (% 99.99 saflıkta) vasıtasıyla sırasıyla enjeksiyon bloğu, kapiler kolon-dedektör sistemlerine taşınan örnekte bulunan PAH, PCB ve BPA kimyasallarının kromatografik ayrıştırılması için uygulanan sıcaklık programı: 50°C'de (1 dakika bekle), 10°C/dak artış hızı ile 150°C'ye (5), 3°C/dak artış hızı ile 270°C'ye (5) ve son olarak 5°C/dak artış hızı ile 310°C'ye (3 dakika bekle), çıkarılmasıyla belirlenmiştir. İyon kaynağı (70 eV) transfer hattı ve enjeksiyon sıcaklıkları sırasıyla 230, 260 ve 250 °C olarak uygulanmıştır. Kolon ayrıştırması için Rtx marka DB 5 MS (30 m*0,25 mm*0,25 µm) silika bazlı kolon sistemi kullanılmıştır.

Literatürdeki çalışmalardan hareketle hazırlanan analiz metodu ile belirlenen hedef kirleticilere ait piklerin tanısında alıkonma süresi, hedef (target) ve tanımlayıcı (qualifier) iyonlar baz alınarak yapılmıştır. Hacim düzeltme amaçlı olarak Antrasen-d₁₀ iç (internal) standart olarak kullanılmıştır ve konsantrasyon hesaplamaları iç standart yöntemi ile yapılmıştır. Ayrıca cihaz ölçüm sınırı (IDL, µg/L) ile metot ölçüm sınırı (MDL, µg/L) değerleri de hesaplanmıştır.

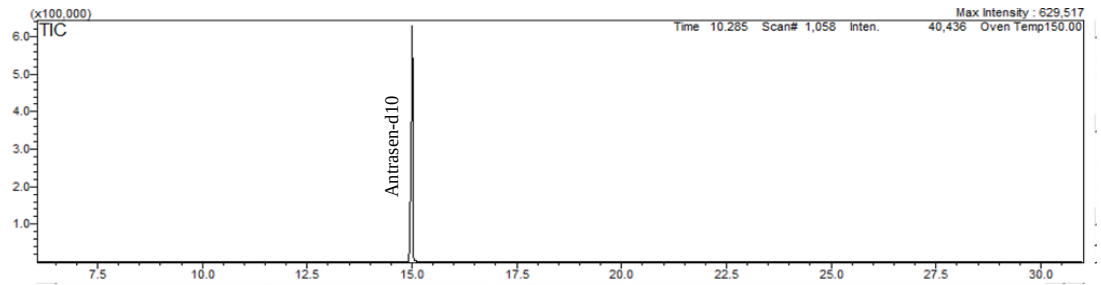
Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen enstrümantal analiz optimizasyonları sonucu hedef MKların, geri kazanım verimi (vekil, surrogate) standart ve iç standartın tekil olarak SIM metodunda kromatogramları alınmıştır. Hedef kirleticilere ait kromatogramlar Şekil 3.5’de, surrogate standartlara ait kromatogramlar Şekil 3.6’da, internal standarta ait kromatogram görüntüsü ise Şekil 3.7’ de verilmiştir.



Şekil 3.5. Hedef kirleticilere ait kromatogramlar, (a) PAH bileşikler, (b) PCB türdeşleri, (c) BPA



Şekil 3.6. Geri kazanım verimi kimyasallarına ait kromatogramlar, (a) döteryum etiketli PAH bileşikler, (b) PCB türdeşleri (PCB-14, ve -166, (c) $^{13}\text{C}_{12}$ -BPA



Şekil 3.7. Internal (iç) Standarda ait kromatogram

3.5. Ekstraksiyon Metot Optimizasyonu

Doktora tezi ekstraksiyon analizleri kapsamında Horizon marka SPE-DEX 4790 otomatik katı sıvı faz ekstraksiyon (OKSFE) cihazı kullanılmıştır. Klasik katı-sıvı ve sıvı sıvı ekstraksiyon işlemlerinin gerçekleştirildiği soxhlet sistemi ve armudi balonlarla gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemlerinin çeşitli dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajların başında fazla miktarda solvent kullanımı ve ekstraksiyon sürelerinin uzun olmasıdır. Bunun yanında atıksu numuneleri için askıda katı madde ve çözünmüş kısımlarının ayrı ayrı ekstrakte edilerek tespit edilen konsantrasyonların birleştirilmesi yoluyla sonuca ulaşmayı gerektirmektedir. OKSFE cihazı numunelerin çözünmüş ve askıdaki partiküllere tutunmuş haldeki kirleticilerin eş zamanlı olarak ekstraksiyonunu sağlayan bir sistemdir (Şekil 3.8). Suyun bir bütün olarak ele alınması SÇD’de özellikle yer alan analiz aşamalarında güvenilir sonuçların elde edilmesi için en önemli kriterlerden birisidir. Bunun yanında yüksek geri kazanım verimlerinin sağlanıyor olmasıda OKSFE cihazının kullanılmasının diğer bir sebebidir.

OKSFE cihazında, organik mikrokirleticilerin ekstraksiyonu için tanımlanmış, EPA’ya ait çeşitli metotlar bulunmaktadır. Tez kapsamında izlenen kirletici türlerin farklı olması ve aynı anda analiz edilmeleri gerektiğinden, OKSFE cihazında yeni metotların oluşturulması için ön deneme çalışmaları yapılmıştır. Çizelge 3.3’de OKSFE cihazı ile ilgili kullanılan terimler verilmiştir.



Şekil 3.8. OKFE Cihaz ve Ekipmanları: 1-Taşıyıcı gaz (yüksek saflıkta azot gazı), 2-Atık solvent şişesi, 3- Solvent şişeleri, 4- Atık bidonu, 5- Vakum pompası, 6- Ekstraksiyon ünitesi, 7- OKSFE cihazı kontrol ünitesi

Çizelge 3.3. Otomatik katı sıvı faz ekstraksiyon cihazı yazılımında kullanılan terimler

Terimler	Açıklama
Prewet	Disk Şartlandırma
Soak Time	Solventin diskte tutulan süresi
Dry Time	Diskte bulunan solventin kurutma zamanı
Filtrasyon	Numunenin filtreden geçirilmesi
Rinse	Diskte tutulan maddenin geri kazanımı (zenginleştirme)

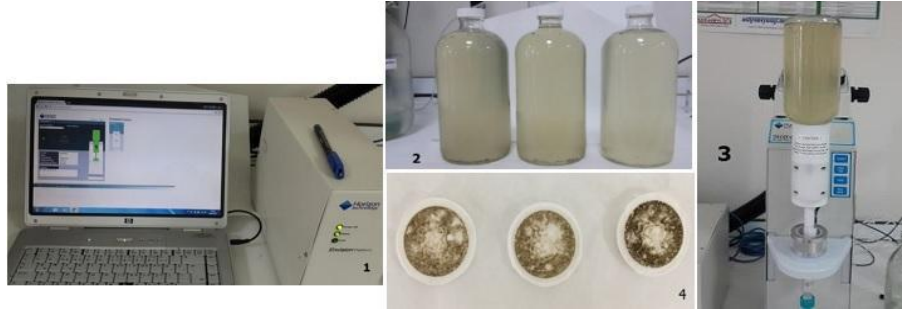
3.6. OKSFE Cihazında Kullanılan Disk ve Özellikleri:

OKSFE cihazı, ekstraksiyon işlemini disk bazlı olarak gerçekleştirmektedir. Literatürdeki bilgilerden hareketle proje kapsamında kullanılması uygun olan diskler belirlenmiştir. Belirlenen disklerde proje kapsamında bulunan hedef kirletici gruplarının OKSFE cihazında ekstraksiyonunun tek bir disk kullanılarak yapılmasını sağlaması aynı zamanda seçici geçirgenlik özelliğinden dolayıda kirletici grupları bünyesinde tutarak ekstraksiyon sırasında yüksek verimde çalışmasına olanak sağlayan, 47 mm çapa sahip silika bazlı olan C₁₈ disk tercih edilmiştir. C₁₈ diskine ait özellikleri içeren ayrıntılı bilgiler Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Ekstraksiyonda kullanılan C₁₈ diskin özellikleri

Parametre	C18 Disk Üretim Özellikleri
Marka	Atlantic™ C18 Disks
pH Aralığı	2-10
Dayanıklı Olduğu Solvent	Tüm solventlerde çalışılmaktadır
Bağlı Olduğu Fonsiyonel Grup	Oktadesil
Disk Çapı	47 mm
Disk Kalınlığı	1 mm
Partikül Şekli ve Boyutu	Düzensiz, 30 µm (Ortalama partikül çapı)
Sorbent Madde	Silika
Karbon İçeriği (%)	22,5
Silika Gözenek Çapı	70 Å (Ortalama)

AATlerden örnekleme çalışmalarının başlamasını takiben OKSFE cihazında ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.9'da OKSFE cihazı kontrol ünitesi ve ekstraksiyon işlemine ait bir uygulama gösterilmektedir.



Şekil 3.9. OKSFE Cihazı numune proses ve kontrol ekranı görüntüsü **1)** PC kontrol ünitesi; **2)** proses edilecek giriş atıksuyu; **3)** OKSFE cihazına yüklemesi yapılan atıksu numunesi; **4)** Ekstraksiyon işleminde kullanılan disk görüntüsü.

3.7. Analizlerde Kalite Güvencesi ve Ölçüm Kontrolü

Ekstraksiyon sürecinde metot geliştirme ve optimizasyonu aşamalarının sağlıklı işleyişini kontrol etmek amacıyla PAH (BCR 535-Fresh water harbour sediment) ve PCB (BCR 536- Fresh water harbour sediment) kirletici grupları için sertifikalı referans madde kullanılmıştır. Sertifikalı referans maddeler OKSFE cihazında ekstrakte edilmiş ardından GC-MS'de analizi gerçekleştirmiş ve geri kazanımları hesaplanmıştır. CRMLara ait hesaplanmış olan geri kazanım yüzdeleri Çizelge 3.5'de verilmiştir. Bunun yanı sıra OKSFE cihazına ait literatürde yer alan çalışmalardan hareketle uygun ekstraksiyon solventi olarak hekzan tercih edilmiştir (Werres vd. 2009; Erger vd. 2013; Erger ve Schmidt 2014). Sertifikalı referans maddelerin ekstraksiyonu, tez kapsamında AATlerden alınan numunelerle aynı metot ve solventle gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.5. Sertifikalı referans madde geri kazanım verimleri

	Türdeş/Bileşik (n=5)	Sertifika Değeri (µg/L)	Kabul edilebilir değer (µg/L)	Min (% Geri Kazanım)	Maks (% Geri Kazanım)
BCR 535	Benzo[a]pyrene	0,58	0,575-0,585	70	95
	Benzo[b]fluoranthene	1,145	1,07-1,22	70	100
	Benzo[k]fluoranthene	0,545	0,47-0,62	73	100
	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0,78	0,71-0,85	90	105

Çizelge 3.5.'in devamı

BCR 536	PCB 28	22	19,5-24,5	72	85
	PCB 52	19	16,5-21,5	80	90
	PCB 101	22	20-24	75	92
	PCB 118	13,75	13-15	87	105
	PCB 153	25	23-27	83	100
	PCB 180	11,2	10,2-12,3	80	105

Tez kapsamında ekstrakte edilen numune miktarı, ekstraksiyon aşamasında disk şartlandırma ve numunenin geri kazanılması (zenginleştirilmesi) aşamasında kullanılan solvent çeşidi ve hacimleri gibi parametrelerin belirlenmesine yardımcı olması için Design-Expert® Software Version 7- Box Behnken modülü kullanılmıştır. Model uygulaması ile birlikte OKSFE cihazında ekstraksiyon metodu optimizasyonu için gerekli sonuçlar elde edilerek OKSFE cihazında metot optimizasyonu yapılmıştır. Çizelge 3.6'da model uygulamasında kullanılan parametreler verilmiştir.

İzleme ve ekotoksik etki belirleme çalışmalarında, analiz edilen numunelerle birlikte şahit (blank) numuneler çalışılmıştır. İzleme çalışmalarında saf su ve solvent şahitleri olmak üzere 2 farklı şahit analiz edilmiştir.

Çizelge 3.6. Optimizsyon modülünde kullanılan parametreler

Numerik Değişkenler	Kategorik Değişkenler
Solvent Hacmi : 5 – 10 mL	Solvent Çeşitleri Hekzan Aseton Diklorometan
Disk Kurutma Süresi : 10 – 15 sn	
Filtrasyondan sonra solventle temas süresi : 30 – 45 sn	

Cihaz ölçüm sınırı (IDL, Instrument Detection Limit), iç standart kalibrasyon metodu ile belirlenen konsantrasyonlar için tespit edilmiştir. IDL, sinyal/gürültü (signal/noise) oranının 1/3 olacağı hedef analit konsantrasyonuna inilerek hesaplanmıştır. Metot ölçüm sınırı (MDL, Method Detection Limit) ise şahit numunelerde belirlenen ortalama analit konsantrasyonuna 3×Standart sapma değerinin eklenmesi ile belirlenmiştir. Şahit numunelerde belirlenemeyen kirleticiler için MDL= IDL olarak kabul edilmiştir. Hedef mikrokirleticiler için kalibrasyon sonucu elde edilen veriler (geliş zamanı, hedef iyon kütleleri, r^2 ve IDL) ile MDL Çizelge 3.7'de sunulmuştur.

GC-MS analizleri sırasında kalibrasyon eğrisinin performansındaki değişikliğin tespit edilmesi amacıyla tekrarlanabilirlik testleri yapılmıştır. Bu kapsamda kalibrasyon

standartlarından orta noktaya denk gelen konsantrasyona sahip solüsyon her 10 numunede bir numune gibi cihaza verilmiştir. Kalibrasyon standardındaki değişimin %10-15 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bu değer % 20 ve daha büyük olması durumunda ise kalibrasyon yenilenerek analizlere devam edilmiştir.

Çizelge 3.7. Kirleticilerin geliş zamanları, hedef ve yardımcı kütleleri, kalibrasyon eğrisi r^2 değerleri, kalibrasyon grafiğinde belirlenebilen en düşük konsantrasyon değerleri (IDL) ile metot ölçüm sınırı (MDL) değerleri (IS: Internal Standart, SS: Surrogate Standart)

	Türdeş/Bileşik	Alıkonma Zamanı (Retention Time)	Hedef (target) iyon	Tanımlayıcı (qualifer) iyon	r^2	IDL (ng/ μ L)	MDL (ng/ μ L)
P A H	Naftalin	8,580	128	129	0,999	0,4	0,4
	Antrasen	16,545	178	179	0,999	0,2	0,2
	Florenten	19,150	202	203	0,999	0,1	0,1
	Benzo[b]florenten	23,595	252	256	0,997	0,2	0,2
	Benzo[k]florenten	23,645	252	253	0,996	0,1	0,1
	Benzo[a]piren	24,260	252	253	0,999	0,1	0,1
	İndeno[1,2,3-cd]piren	26,485	276	277	0,999	0,1	0,1
	Benzo[g,h,i]perilen	27,005	276	277	0,999	0,1	0,1
P C B	28	17,480	256	258	0,999	0,2	0,2
	52	18,150	292	259	0,999	0,2	0,2
	101	19,525	326	291	0,999	0,2	0,2
	118	20,345	326	332	0,999	0,2	0,2
	153	20,615	360	341	0,999	0,2	0,2
	138	20,940	360	290	0,999	0,3	0,3
	180	21,750	394	359	0,998	0,3	0,3
B P A	BPA	19,805	213	228	0,999	3,4	10,2

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen ekstraksiyon çalışmaları ve diğer aşamaların kayıp miktarlarının hesaplanması için bilinen miktarlardaki hedef kirleticilerin enjekte edilmesi ile elde edilen ekstraktların döner buharlaştırıcıda hacim azaltması işlemleri uygulanarak GC-MS’te analizleri gerçekleştirilmiştir. Hedef mikrokirleticilerin geri kazanım verimleri Çizelge 3.8’de sunulmuştur.

Çizelge 3.8. Hedef mikrokirleticilerin geri kazanım verimleri

Türdeş/Bileşik	Ortalama	Std	Min	Maks
Naftalin	97	1	96	98
Antrasen	113	15	96	124
Florenten	72	9	62	81
Benzo[b]florenten	70	4	66	74
Benzo[k]florenten	108	17	99	128
Benzo[a]piren	106	1	105	108
İndeno[1,2,3-cd]piren	98	14	87	114
Benzo[g,h,i]perilen	76	4	71	79
PCB 28	85	14	73	100
PCB 52	116	12	106	129
PCB 101	114	17	97	130
PCB 118	93	31	62	124
PCB 153	86	14	88	90
PCB 138	51	4	47	56
PCB 180	72	14	55	81
BPA	89	8	81	98

Ekstraksiyon işleminden sonra elde edilen ekstraktların döner buharlaştırıcıdaki kayıplarının hesaplanması için yine bilinen miktarlardaki hedef kirleticilerin yaklaşık 18 mL hekzan içerisine enjekte edilmesiyle hacminin 1 mL’ye kadar düşürülmesi işlemleri gerçekleştirilmiştir. Hacim azaltılması esnasında solvent değişikliği yapılmış ve son solvent olarak izooktana alınmıştır. Tez çalışması kapsamında hacim azaltma sırasında döner buharlaştırıcı ve kullanılan geri kazanım standartlarının ekstraksiyon verimleri Çizelge 3.9 ve Çizelge 3.10’da sunulmuştur.

Çizelge 3.9. Döner buharlaştırıcı işlemi sırasında oluşan geri kazanım verimleri

Türdeş/Bileşik	Ortalama	Std	Min	Maks
Naftalin	74	4	70	77
Antrasen	101	27	73	127
Florenten	92	18	72	108
Benzo[b]florenten	89	10	82	101
Benzo[k]florenten	99	20	87	122
Benzo[a]piren	88	17	73	106
İndeno[1,2,3-cd]piren	69	1	72	106
Benzo[g,h,i]perilen	93	20	77	115
PCB 28	87	3	84	90
PCB 52	75	6	70	81
PCB 101	106	28	77	134
PCB 118	112	7	104	120
PCB 153	92	9	82	101
PCB 138	100	17	81	114
PCB 180	90	8	83	98
BPA	79	3	76	81

Çizelge 3.10. Geri kazanım standartlarının (recovery standard) ekstraksiyon verimleri

Geri Kazanım Standartları	Ortalama	Std	Min	Maks
Asenaften-d ₁₀	83	14	71	100
Krisen-d ₁₂	83	17	87	95
Perilen-d ₁₂	103	5	99	112
Fenantren-d ₁₀	95	7	89	101
PCB 14	98	6	83	101
PCB 166	100	0,09	100	101
BPA ¹³ C ₁₂	105	7	100	123

3.8. Ekotoksik Etki Çalışmaları

3.8.1. Ekotoksisite Çalışmalarında Kullanılacak Alg Kültürlerinin hazırlanması

Göttingen Üniversitesi Alg Kültür Koleksiyonundan temin edilen yeşil yüzeysel su alg türü *Chlorella vulgaris* (SAG61.81) ile UTEX Alg Kültür Koleksiyonundan temin edilen kahverengi deniz suyu alg türü *Phaeodactylum tricornutum* (UTEX 646) içerikleri Çizelge 3.11 ve Çizelge 3.12’de belirtilen besiyerler içerisinde üretilmiştir.

Çizelge 3.11. Yeşil Alg kültürleri için hazırlanacak besiyerlerin içeriği (EU 2002)

<i>C. vulgaris</i>					
Stok No	Kimyasal	Miktar (mg/L)	Stok No	Kimyasal	Miktar (mg/L)
1	NH ₄ Cl	1 500	3	H ₃ BO ₃	185
	MgCl ₂ . 6H ₂ O	1 200		MnCl ₂ . 4H ₂ O	415
	CaCl ₂ . 2H ₂ O	1 800		ZnCl ₂	3,0
	MgSO ₄ . 7H ₂ O	1 500		CoCl ₂ . 6H ₂ O	1,5
	KH ₂ PO ₄	160		CuCl ₂ . 2H ₂ O	0,01
2	FeCl ₃ .6H ₂ O	80	4	Na ₂ MoO ₄ . 2H ₂ O	7,0
	Na ₂ EDTA.2H ₂ O	100		NaHCO ₃	50

İçerikleri verilen besiyerler içerisinde yaklaşık 10⁴ alg/mL içeren stok kültürden alınan alger 500 mL’lik erlenmayerler içerisinde son hacimleri 100 mL olacak şekilde ayarlanıp sürekli ışık altında (ışık akısı: toplam 6000 lm, ışık rengi: 4300 K) ve 23±2 °C sıcaklıkta günde 2-3 defa çalkalama yöntemi ile inkübe edilmiştir. Yeşil alg için ortalama 4 gün, kahverengi alg için ise ortalama 15 gün sonunda istenilen popülasyon yoğunluğuna (10⁴ alg/mL veya 0,5 mg/L kuru ağırlık) ulaşıldıktan sonra etki analizleri (alg inhibisyon, lipid peroksidasyon, çözünmüş şeker, protein, GSH, CAT ve SOD) gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.12. Kahverengi Alg kültürleri için hazırlanacak besiyerlerin içeriği (ISO 10253)

<i>P. tricornutum</i>					
Stok No	Kimyasal	Miktar (mg/L)	Stok No	Kimyasal	Miktar (mg/L)
1	NaNO ₃	75	3	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,22
2	NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	5,65		CoCl ₂ .6H ₂ O	0,01
	Na ₂ EDTA	4,16		MnCl ₂ .4H ₂ O	0,18
	FeCl ₃ .6H ₂ O	3,15		Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,006
	CuSO ₄ .5H ₂ O	0,010	4	Na ₂ SiO ₃ *9 H ₂ O	30

3.8.2. Gerçek su örneklerinin karakterizasyon analizleri

Etki analizleri kapsamında kullanılan gerçek yüzeysel su örneği Antalya merkez ilçesi olan Muratpaşa sınırındaki Düden Parkından, deniz suyu örneği ise Konyaaltı sahilinden alınmıştır. Su kalitesi karakterizasyon analizleri kapsamında pH, iletkenlik, alkalinite, sertlik, BOI_5 analizleri yapılmıştır. Aynı zamanda içerisindeki hedef mikrokirlletici konsantrasyonunun tespit edilmesi için tez çalışmasındaki mevcut ekstraksiyon metoduna göre su örnekleri ekstrakte edilip analizlenmiştir. Gerçek su örnekleri; etki analizlerine başlanmadan önce 121°C 'de 20 dk otoklavlanıp steril hale getirilmiş ve gerekirse buzdolabında 4°C 'de muhafaza edilmiştir.

Sentetik deniz suyu; saf su içerisine içerik detayları Çizelge 3.13'de verilen ISO 2016'da verilen hazırlama yöntemine uygun olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan sentetik deniz suyu örnekleri otoklavlanarak steril hale getirilmiştir. Sentetik deniz suyu örneklerindeki sterilizasyonun bozulmaması için ihtiyaç duyulan miktar kadar hazırlanıp taze kullanılmıştır.

Çizelge 3.13. Sentetik deniz suyu içeriği (ISO 2016)

Saf Suyu Eklenenecek Kimyasal	Miktar (g/L)	Saf Suyu Eklenenecek Kimyasal	Miktar (g/L)
NaCl	24,53	NaHCO_3	0,201
MgCl_2	5,20	KBr	0,101
Na_2SO_4	4,09	H_3BO_3	0,027
CaCl_2	1,16	SrCl_2	0,0025
KCl	0,695	NaF	0,003

Farklı su tiplerine sahip sentetik yüzeysel su örnekleri içerikleri Çizelge 3.14'te verilen kimyasalların saf suya ilave edilmesiyle hazırlanmış ve etki analizlerinde kullanılmıştır (USEPA 2002).

Çizelge 3.14. Sentetik yüzeysel su örnekleri içeriği

Su türleri	Safsuya Eklenenecek Kimyasal Miktarı (mg/L)				Elde Edilecek Nihai Su Kalitesi		
	NaHCO_3	$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MgSO_4	KCl	pH ¹	Sertlik ²	Alkalinite ²
Çok Yumuşak	12	75	7,5	0,5	6,4-6,8	10-13	10-13
Orta sert	96,0	60,0	60,0	4,0	7,4-7,8	80-100	57-64
Çok sert	384,0	240,0	240,0	16,0	8,0-8,4	280-320	225-245

¹24 saat sonraki pH dengesi ²mg CaCO_3/L

3.8.3. Mikrokirletici solüsyonlarının hazırlanması

Tez çalışması kapsamında ekotoksik etkileri incelenen MKlardan PAH ve PCBlerin nonpolar, BPA'nın ise polar bir yapıda olduğu bilinmektedir. Ekotoksik etki testinin uygulanacağı su ortamlarında nonpolar yapıda olan kirleticilerin çözünmeme durumu ihtimali bulunmaktadır. Bu sebeple MKlar öncelikli olarak içerisinde çözünebileceği bir solventte hazırlanmış daha sonra nihai su ortamına ilave edilmiştir.

Kullanılacak solvent türü ve hacimsel miktarının belirlenmesi için bir literatür taraması gerçekleştirilmiştir. Aseton, hekzan, metanol, dimetil sülfoksit gibi solventlerin kullanıldığı tespit edilmiştir (Weyman vd. 2012; Ebenezer ve Ki 2016). Ancak seçilecek solventin türünün ve miktarının ekotoksik etki analizlerine pozitif ya da negatif yönde bir etkisinin olmamasını gerektirdiği gibi sistem içerisinde de tam çözünmeyi sağlayacak özellikte olması amaçlanmaktadır. Yapılan çalışmalardan da derlenen bilgiler ışığında toplam hacmin % 1-5'ini aşmayacak şekilde dimetil sülfoksit solventi tercih edilmiştir. Referans çalışmada DMSO'nun belirli miktarlarda ekotoksik etkisinin bulunmadığını göstermektedir (Ebenezer ve Ki 2016).

3.8.4. Alg inhibisyon analizi

Alg inhibisyon testleri için Alg+Mikrokirletici (Alg+MK) ortamı (OECD 2002) (OECD 2002) ve ISO (10253:2016) (ISO 2016)'da verilen yöntemlere uygun şekillerde hazırlanmıştır. Alg inhibisyon testleri sentetik ve gerçek su ortamlarında (yüzeysel su ve deniz suyu) tamamlanmıştır. İnhibisyon testleri için gerekli temas süreleri (24 ve 72 saat) tamamlandıktan sonra Neubauer hemositometreye alınan örnekler tripan mavisi azo boyası ile boyandıktan sonra ZEISS marka ışık mikroskobu altında incelenerek sayım yapılmıştır. Tüm sayımlar, istatistiksel anlam ifade etmesi amacıyla üç defa tekrar edilmiştir. Ekotoksik etki testlerinde canlılığın büyüme ortamı ve deneysel ortam olarak kullanılan sular şahit olarak kullanılmıştır.

3.8.5. Lipid peroksidasyon

Sentetik ve gerçek su örneklerinde hazırlanmış olan Alg+MK karışımları 24 ve 72 saat sonunda, malondialdehit (MDA) oluşumu belirlenmiştir. MDA'nın miktarı, Maness vd. (1999) tarafından önerilen metot üzerinde yapılan değişikliklere göre analiz edilmiştir. Metot kısaca; temas süreleri sonunda Alg+MK karışımlarından alınan 1 mL numune üzerine 2 mL %10 (a/h) trichloroasetikasit (TCA) ilave edilerek 14000 rpm dönüş hızında 35 dak santrifüjledikten sonra karışımdan 3 mL alınıp üzerine 3 mL %67 tiobarbiturikasit (a/h) (TBA) ilave edilerek 10 dak süre ile kaynatılmıştır. Kaynatma işlemi tamamlandıktan sonra numuneler oda sıcaklığına kadar soğutulmuş Hach Lange DR6000 UV-visible spektrofotometre kullanılarak 532 nm dalga boyunda absorbanlar okunmuştur. Daha önceden oluşturulan kalibrasyon eğrisinden faydalanılarak üretilen MDA miktarı tespit edilmiştir.

3.8.6. Antioksidan enzim aktivitesi

Antioksidan enzim aktivitesi testlerinde, alglerde strese bağlı meydana gelecek enzimatik bozulmaların tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu analizlerde üretilen enzimatik antioksidanlardan Glutasyon peroksidaz (GSH), Katalaz (CAT) ve Süperoksit Dismutaz (SOD) miktarlarının tespit edilmesiyle sağlanmıştır.

GSH testi için ilk aşama test prosedüründe verilen şekilde hücrelerin parçalanmasıdır. 24 ve 72 saat süren reaksiyon süreleri sonunda Alg+MK karışımından alınarak 500 rpmde 4 °C 'de 5 dak santrifüjlenmiştir. Süpernatant atılıp pellet 1X PBS ile 500 rpmde 4 °C 'de 5 dk olacak şekilde santrifüjlenmiş ve bu işlem 2 kez tekrarlanmıştır. Daha sonra pellet 200-500 µL soğuk % 5 metafosforik asit çözeltisiyle karıştırılmıştır. Homojenize edilen pellet 12000 rpm hızda 4 °C 5 dak santrifüjlenmiştir. 96 well plate üzerine 25 µL Glutasyon Reductaz, 25 µL 1X NADPH, 100 µL örnek ve 50 µL 1X Chromogen ilave edilmiş ve karıştırılmıştır. Bu aşamalara ilave olarak blank okumalarının yapılması için aynı karışım içerisinde örnek yerine 100 µL hazırlanan glutasyon standardından ilave edilip 405 nm dalga boyunda spektrofotometrede okumalar yapılmış ve kalibrasyon eğrisi üzerinden konsantrasyonlar hesaplanmıştır.

SOD testi için öncelikle hücrelerin parçalanması gerçekleştirilmiştir. 24 ve 72 saat süren reaksiyon süreleri sonunda Alg+MK karışımından yaklaşık olarak 1 mL örnek 1500 rpmde 2 dak santrifüjlenmiş ve soğuk PBS ile yıkanıp süpernatant atılmıştır. Pellet 500 µL soğuk lizizg buffer ile çözülmüştür (Lizizg buffer: pH: 7,5, 50 mM NaCl, 0,1 mM EDTA). Lizizg işlemi homojenizatör veya sonikasyonla yapılmıştır. Karışım 10 dak boyunca 6000 rpmde santrifüjlenip süpernatant lizatları toplanmıştır. Ön işlemiden sonra Çizelge 3.15'te yer alan bileşenler gerekli miktarlarda konularak hazırlanan karışım üzerine taze hazırlanmış 1 X Xanthine Solüsyonundan 10 µL ilave edilerek 37 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle inkübe edilmiş ve daha sonra 490 nm dalga boyunda okumalar gerçekleştirilmiş ve kalibrasyon eğrisi üzerinden konsantrasyonlar hesaplanmıştır.

Çizelge 3.15. SOD analizi için gerekli kimyasal ve örnek hacimleri

Bileşenler	Şahit	Örnek
SOD örneği	0 µL	X µL
Inhibitör (İsteğe Bağlı)	0 µL	Y µL
Xanthine Solüsyonu	5 µL	5 µL
Chromagen Solüsyonu	5 µL	5 µL
10X SOD Assay Tampon	10 µL	10 µL
Deiyonize Su	70 µL	70-(X+Y) µL
Toplam	90	90

Catalaz aktivitesi testi için 1 mL alg+MK karışımı 2500 RPM'de 10 dk boyunca 4 °C'de ilk işlem gerçekleştirilmiştir. Oluşan pellet 1-2 mL soğuk PBS ve 1 mM EDTA ile çözülüp 15 dk 5500 rpm dönüş hızında 4 °C'de işleme tabi tutulmuştur. Hücrelerin hazırlanması tamamlandıktan sonra 96 kuyucuklu plaka üzerine 20 µL katalaz aktivitesi veya örnekten konulmuştur. Daha sonra 50 µL, 12 mM hidrojen peroksit çalışma solüsyonu eklenmiş ve 1 dak oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 50 µL katalaz quencher eklenmiş ve iyice karıştırılmıştır. Yeni bir hücreye her bir karışımdan 5'er µL alınarak başka bir hücreye konulmuştur. Her bir hücreye 250 µL Chromogenic çalışma solüsyonu

eklenip ve 40-60 dak arasında karıştırılmıştır. Bekleme süresi sonunda 520 nm dalga boyunda absorbanlar okunmuştur.

3.8.7. Protein ve Şeker Analizleri

Alg membran yapısındaki bozukluk protein ve şeker analizleri ile tespit edilmiştir. Protein analizi Lowry (Lowry vd. 1951), toplam şeker analizi ise Anthron metoduna göre analizlenmiştir (Dreywood 1946).

Protein analizi için 24 ve 72 saat temas süreleri sonunda Alg+MK karışımlarından tüplere alınan 5 mL numune üzerine 3 mL C reaktifi eklenmiştir (C reaktifi: 100:1 oranında A reaktifi (%2 Na₂CO₃, %0,4 NaOH ve % 0,16 Na-tartarat) ve B reaktifi (%4 CuSO₄.5H₂O) karıştırılarak elde edilir). Oda sıcaklığında 30 dak bekletilip, bekleme süresinin ardından tüplere 300 µL Folin-Fenol reaktifi eklenip vortekslenmiştir. Oda sıcaklığında karanlık ortamda 2 saat bekletilmiştir. Absorbanlar 660 nm’de okunarak önceden oluşturulan standart kalibrasyon grafiğinden yararlanarak hesaplanmıştır.

Toplam şeker analizi için 24 ve 72 saat temas süreleri sonunda Alg+MK karışımlarından tüplere alınan 1 mL numune üzerinde 2 mL Anthrone çözeltisi (Anthrone çözeltisi %98 H₂SO₄’lik ile 200 mg/ 100 mL olacak şekilde hazırlanır) ilave edilerek 100 °C’ de 10 dak kaynatılmıştır. Ani soğumanın sağlanması için buz kasetleri ile oda sıcaklığına kadar soğutulup, oda sıcaklığına gelen absorbanlar 625 nm dalga boyunda okunmuş ve standart kalibrasyon grafiğinden yararlanarak hesaplanmıştır.

3.8.8. Etkili Konsantrasyonların Hesaplanması

Ekotoksik testlerden elde edilen sonuçlar kullanılarak teorik olarak sistem içerisindeki canlı popülasyonunun yarısını öldüren (EC₅₀) konsantrasyonlar hesaplanmıştır. Bu hesaplamada 72 saatlik temas süresi sonucunda elde edilen inhibisyon değerleri kullanılmıştır. EC₅₀ konsantrasyonlarını, manuel ya da bir program yardımıyla otomatik olarak hesaplamak mümkündür. Tez çalışması kapsamında hesaplanan EC₅₀ değerleri USEPA’nın geliştirmiş olduğu TRAP (Toxicity Relationship Analysis Program) programı yardımıyla otomatik olarak hesaplanmıştır. Programın arayüzünde seçilen organizmanın stres faktörüne vermiş olduğu cevaplar ve bu cevaplara bağlı olarak oluşturulan grafiklerden elde edilen EC₅₀ değerleri tespit edilmiş ve kirletici ekotoksik etki sıralaması yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması birbirine bağlı 2 aşamadan oluşmaktadır. Tezin 1. aşaması hedef MKların Antalya sınırlarında seçilmiş olan farklı atıksu karakteristiğine sahip AATlerde izlenmesidir. Tezin 2. aşaması ise AATlerde tespit edilen hedef MK konsantrasyonları baz alınarak buna ek olarak AATlerin deşarj noktaları dikkate alınarak sentetik ve gerçek su örneklerinde MKların algler üzerinde yarattığı ekotoksik etkilerin belirlenmesidir. Bu kapsamda tez çalışmasında Antalya’da bulunan evsel (Lara), kentsel (Hurma) ve endüstriyel (AOSB) AATleri atıksularının giriş ve çıkış yapılarından alınan atıksu ve arıtılmış atıksu örneklerinde hedef mikrokirleticilerin mevcudiyeti izlenmiştir.

Hurma ve Lara AATlerinin arıtılmış atıksuların deşarj noktaları hakkında net bir bilgi olmamasının yanı sıra bölge yakınlarında olan Düden çayına ve derin deniz deşarjı ile denize, AOSB AAT’ye gelen atıksuların ise evsel nitelikli atıksu kalitesine kadar arıtılıp daha sonra kanalizasyona deşarj edildiği bilinmektedir.

4.1. AAT İzleme Çalışması Sonuçları

Üç farklı atıksu karakterine sahip olan AATlerden alınan atıksu ve çıkış yapısından üç ayda bir ve 1 yıl süreyle alınan örnekler katı-sıvı faz ekstraksiyon sistemiyle ekstrakte edilmiş ve enstürmental analiz yöntemiyle analizlenmiştir. AOSB, Lara ve Hurma AATlerinden alınan örneklerden elde edilen kirletici izleme çalışmalarından elde edilen sonuçlar Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’te verilmiştir.

Sonuçlar AATlerden bağımsız olarak kirleticiler bazında değerlendirildiğinde $\sum \text{PAH}_8$ MKların konsantrasyonlarının 4,02-115,92 $\mu\text{g/L}$ olarak tespit edilmiştir. PCB grubu MKlar için $\sum \text{PCB}_7$ 6,36-32,94 $\mu\text{g/L}$ olarak tespit edilmiştir. BPA için ise bu değerlerin 5,16-75,6 $\mu\text{g/L}$ arasında olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.1’de AOSB AAT’ye ait sonuçlar verilmektedir. Sonuçlar AOSB AAT bazında giriş-çıkış yapıları dikkate alınmaksızın değerlendirildiğinde, AOSB AAT hedef MK 8 PAH bileşiği için en düşük ve en yüksek konsantrasyonları 0,37-37,80 $\mu\text{g/L}$ olarak tespit edilmiştir. Aynı AAT için PCB sonuçları incelendiğinde konsantrasyonların 0,71-8,56 $\mu\text{g/L}$ arasında değiştiği tespit edilmiştir. BPA için ise konsantrasyonların 6,76-75,59 $\mu\text{g/L}$ arasında değiştiği gözlenmiştir. AOSB AAT’den elde edilen MKlar konsantrasyonları tekil olarak değerlendirildiğinde en yüksek PAH bileşiğinin naftalinde 37,80 $\mu\text{g/L}$ olarak PCB grubu MK için ise bu değerin PCB 101’de 8,56 $\mu\text{g/L}$ olarak belirlenmiştir.

AOSB AAT’den elde edilen sonuçlar giriş yapılarına göre değerlendirildiğinde PAH, PCB ve BPA konsantrasyonlarının 0,1-37,80 $\mu\text{g/L}$; 0,76-8,56 $\mu\text{g/L}$; 24,90-75,59 $\mu\text{g/L}$ olarak tespit edilirken kirleticiler çıkış yapılarına göre ise 0,37-25,66 $\mu\text{g/L}$; 0,71-6,72 $\mu\text{g/L}$; 6,765-28,06 $\mu\text{g/L}$ aralığında tespit edilmiştir.

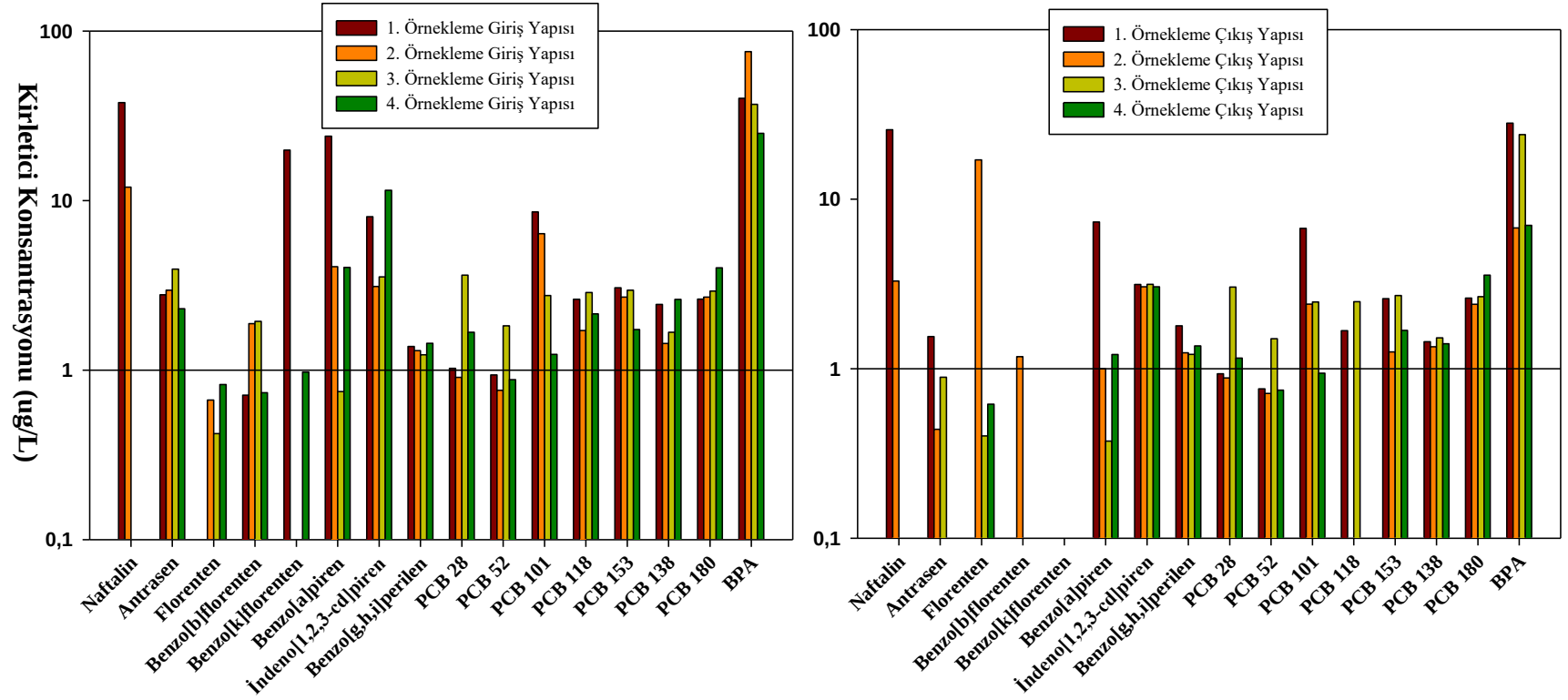
Hedef MKlar izleme çalışmalarının gerçekleştirildiği AOSB AAT’de Lara ve Hurma AATlerine oranla daha yüksek konsantrasyonda tespit edilmiştir. Bu durumun endüstriyel kaynaklı olduğu tahmin edilmektedir. Kirleticilerin arıtılması açısından değerlendirildiğinde ise Benzo(k)florenten’in çıkış yapısında gerçekleştirilen 4 örneklemede elde edilen sonuçlar ölçüm hassasiyetinin altınada kaldığı için rapor

edilmemiştir. Bu duruma AAT'nin işleyiş ve proses olarak özellikleri göz önüne alındığında hedef MKların AAT'nin herhangi bir kademesinde arıtıldığı ya da diğer bir seçenek olan MK'nın çamur fazına geçmiş olabilme ihtimalini ortaya çıkarmaktadır. BPA ise yapılan örneklemeler sonucunda hem giriş hemde çıkış yapısında tespit edilmiştir.

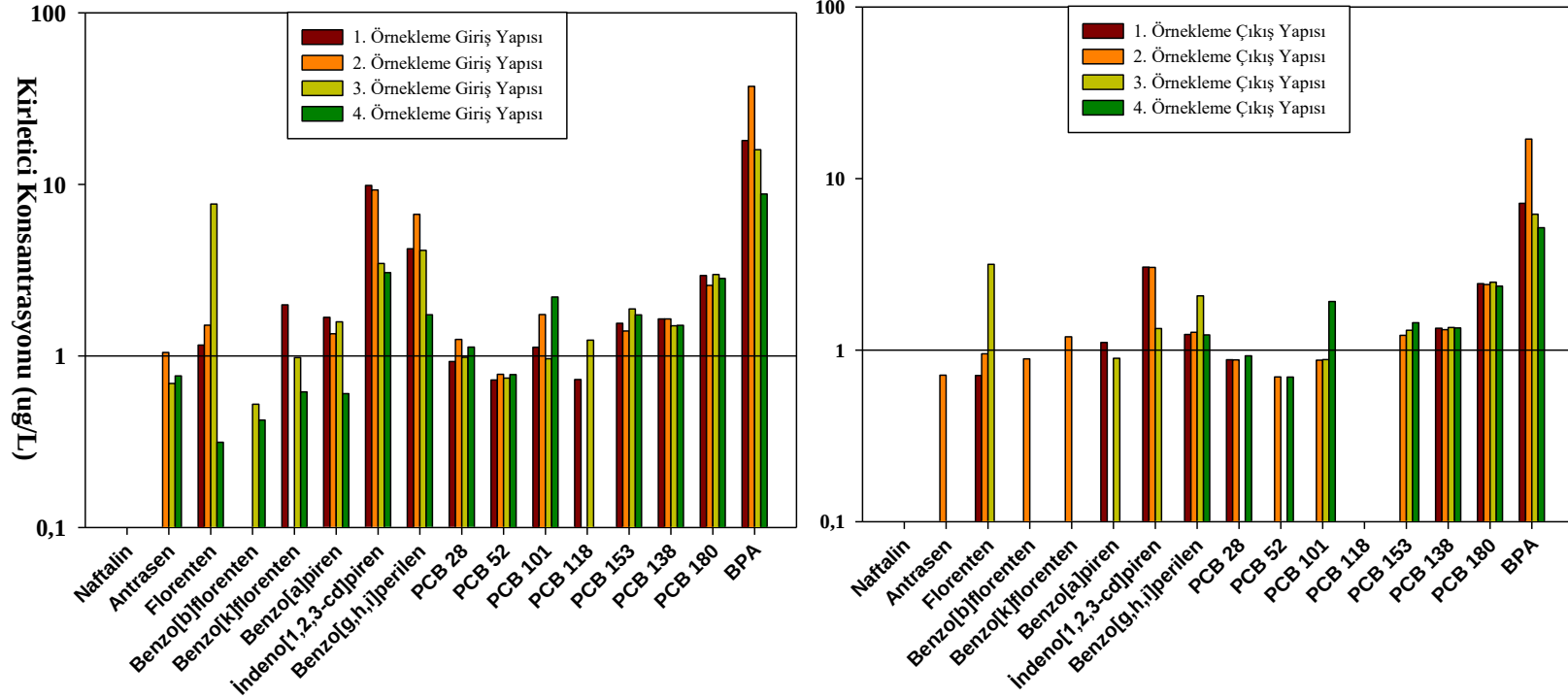
AATlerdeki hedef MK konsantrasyonları mevsimsel değişikliklere göre çeşitlilik gösterebilmektedir. Bununla birlikte AOSB AAT'de tespit edilen mikrokirleticilerin olası kaynakları arasında, AOSB bünyesinde faaliyet gösteren firmaların “genel temizlik” kapsamında atıksu ve diğer atıklarını doğrudan AAT hattına deşarj etmeleri ihtimali bulunmaktadır. PCB grubu için kirleticilerin muhtemel kaynakları ile ilgili ise AOSB AAT'nin Antalya-Burdur D650, D350 ankarayolu'na yaklaşık olarak 200-300 m mesafesinde bulunması sebebiyle trafik kaynaklı kirleticilerin AAT'ye ulaşmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Karayolu hattı işlek bir güzergah olmasının yanında AOSB bölgesine de hizmet etmesi sebebiyle kamyon, otobüs, küçük-büyük araba gibi çeşitli birçok yükü taşımaktadır. Literatürdeki çalışmalara göre 3-5 halkalı PAH bileşiklerinin konsantrasyonunun yüksek olarak bulunması, endüstriyel aktivitenin ve ağır trafik faaliyetinin bulunduğu işaret etmektedir (Jiao vd. 2017). AOSB bölgesindeki yapılan analizlerde elde edilen sonuçlardaki 3-5 halkalı yapıya sahip olan Ant, FL, BbF, BkF ve BaP konsantrasyonlarının diğer iki AAT'deki sonuçlardan yüksek olmasının sebebinin AOSB tesisinin lokasyonu ile alakalı olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.2'de Lara AAT'ye ait izleme çalışması sonuçları verilmektedir. Sonuçlar AAT bazında giriş-çıkış yapıları dikkate alınmaksızın değerlendirildiğinde, hedef MK 8 PAH bileşiği için en düşük ve en yüksek konsantrasyonları 0,31-9,84 µg/L olarak tespit edilmiştir. Aynı AAT için PCB sonuçları incelendiğinde konsantrasyonların 0,69-2,98 µg/L arasında değiştiği tespit edilmiştir. BPA için ise konsantrasyonların 5,16-37,32 µg/L arasında değiştiği gözlenmiştir. Lara AAT'den elde edilen MKlar konsantrasyonları tekil olarak değerlendirildiğinde en yüksek PAH bileşiğinin İndeno[1,2,3-cd]piren (9,847µg/L) olarak PCB grubu MK için ise bu değer PCB 180 için (2,98 µg/L) olarak belirlenmiştir. Lara AAT'den elde edilen sonuçlar giriş yapılarına göre değerlendirildiğinde PAH, PCB ve BPA için tespit edilen konsantrasyonlar 0,1-9,84 µg/L; 0,72-2,98 µg/L; 8,78-37,23 µg/L aralığındadır. Sonuçlar çıkış yapılarına göre değerlendirildiğinde PAH, PCB ve BPA için 0,71-3,16 µg/L; 0,70-2,49 µg/L; 5,16-16,97 µg/L aralığında tespit edilmiştir.

Lara AATde gerçekleştirilen örneklemeler sonucunda tespit edilen Naftalin konsantrasyonunun ölçüm hassasiyetinin altında kalması sebebiyle rapor edilmemiştir. Lara AAT de gerçekleştirilen örnekleme çalışmalarında hedef MKların hepsi tespit edilmiş ancak özellikle çıkış yapılarında bazı MKların konsantrasyonları ölçüm hassasiyetinin altında kalması sebebiyle rapor edilmemiştir. Bu durumun açıklaması 2 farklı şekilde yapılabilmektedir. Lara AAT'de gerçekleştirilen arıtma prosesi ileri atıksu arıtma prensibine sahiptir. Bu sebeple özellikle 5-6 halkalı yapıdaki MKların 2-3 halkalıya biyolojik olarak parçalanabilmesi nispeten kolay bir mekanizma olarak bilinmektedir. Bu sebeple arıtımının bundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bu durumla ilgili diğer bir açıklama ise hedef MKların yapılarının nonpolar olmasından dolayı AAT'de ki çamur fazına geçmiş olabilme ihtimalidir.



Şekil 4.1.AOSB AAT İzleme çalışması sonuçları



Şekil 4.2. Lara AAT İzleme çalışması sonuçları

Şekil 4.3'te Hurma AAT'ye ait izleme çalışması sonuçları verilmektedir. Sonuçlar AAT bazında giriş-çıkış yapıları dikkate alınmaksızın değerlendirildiğinde, hedef MK 8 PAH bileşiği için en düşük ve en yüksek konsantrasyonları 0,263-6,502 µg/L olarak tespit edilmiştir. Aynı AAT için PCB sonuçları incelendiğinde konsantrasyonların 0,239-8,2 µg/L arasında değiştiği tespit edilmiştir. BPA için ise konsantrasyonların 16,314-30,485 µg/L arasında değiştiği gözlenmiştir. Hurma AAT'den elde edilen MKlar konsantrasyonları tekil olarak değerlendirildiğinde en yüksek PAH bileşiğinin antrasen 6,502 µg/L olarak PCB grubu MK için ise bu değerin PCB 52'de 8,2 µg/L olarak belirlenmiştir.

Hurma AAT'den elde edilen sonuçlar giriş yapılarına göre değerlendirildiğinde PAH, PCB ve BPA konsantrasyonlarının 0,1-6,50 µg/L; 0,239-8,20 µg/L; 23,30-30,48 µg/L olarak tespit edilirken kirleticiler çıkış yapılarına göre ise 0,268-3,039 µg/L; 0,691-7,14 µg/L; 16,31-18,59 µg/L aralığında tespit edilmiştir.

Tüm hedef MKlar Hurma AAT'de gerçekleştirilen örnekleme çalışmalarında tespit edilmiştir. Ancak grafik üzerinde gösterilmeyen konsantrasyon değerleri ölçüm hassasiyetinin altında kaldığı için rapor edilmemiştir.

Mezzanotte vd. (2016) çalışmalarında İtalya'da iki farklı kentsel AAT'nin 2011-2013 yılları arasındaki mikrokirletici dağılımlarını incelenmesini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada 16 adet PAH (Nap, AceNap, Flu, PA, Ant, FL, Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DBA, BghiP ve IND) bileşiğinin sonuçlarını PAHların halka sayılarını baz alarak toplam olarak vermişlerdir. İzlemesi yapılan 16 PAH bileşiğinin toplam konsantrasyonlarının 5,34±3,75 µg/L ve 2,41±1,14 µg/L arasında değiştiği rapor edilmiştir. Tez çalışması kapsamında PAH kirletici grubundan izlemesi yapılan bileşikler; NaP (2 halkalı), Ant (3 halkalı), Flu (4 halkalı), BbF (5 halkalı), BkF (5 halkalı), BaP (5 halkalı), BghiP (5 halkalı) ve IND (6 halkalı),'dir. Tez çalışmasında izlemesi gerçekleştirilen NaP için konsantrasyonlar ölçüm hassasiyetinin altında kalırken Ant için 1,75-5,291 µg/L, Flu için 0,263-1,14 µg/L, BbF için IDL-0,435 µg/L, BkF için IDL-1,109 µg/L, BaP için 0,279-4,874 µg/L, BghiP için 0,328-4,67 BghiP (5 halkalı), InD için 0,374-4,195 µg/L aralığındadır.

Çizelge 4.1'de Menzonette vd. (20016) çalışmalarına ait detaylar verilmiştir. Söz konusu çalışmadan elde edilen sonuçlar halka sayılarına göre tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında italyada yapılan çalışmaya göre 2 halkalı PAH için 10 kat düşük, 3 ve 5-6 halkalı PAHlar için 4 ve 200 kat yüksek, 4 halkalı PAHlar için ise yakın bir konsantrasyon tespit edilmiştir.

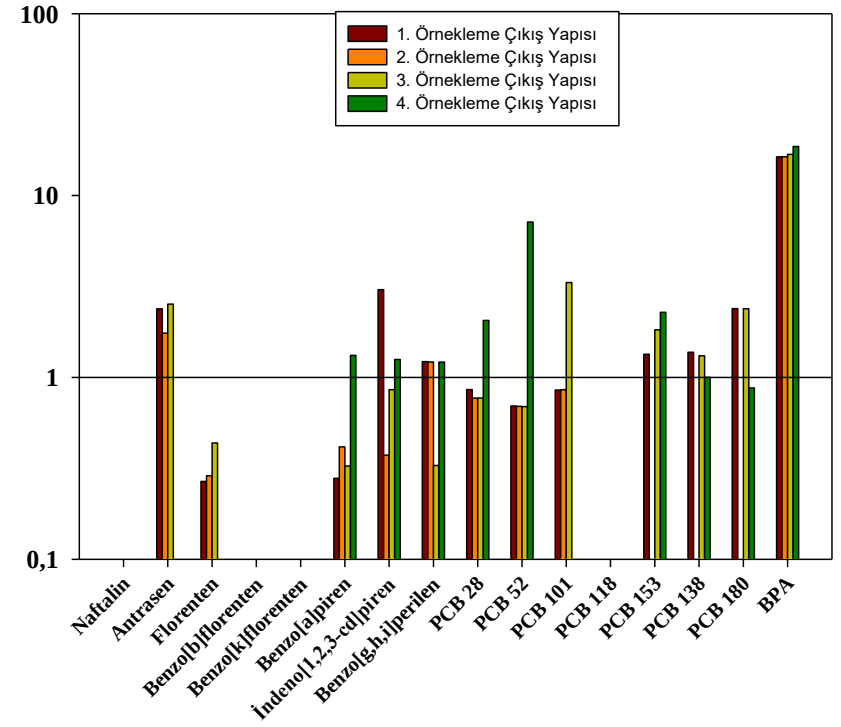
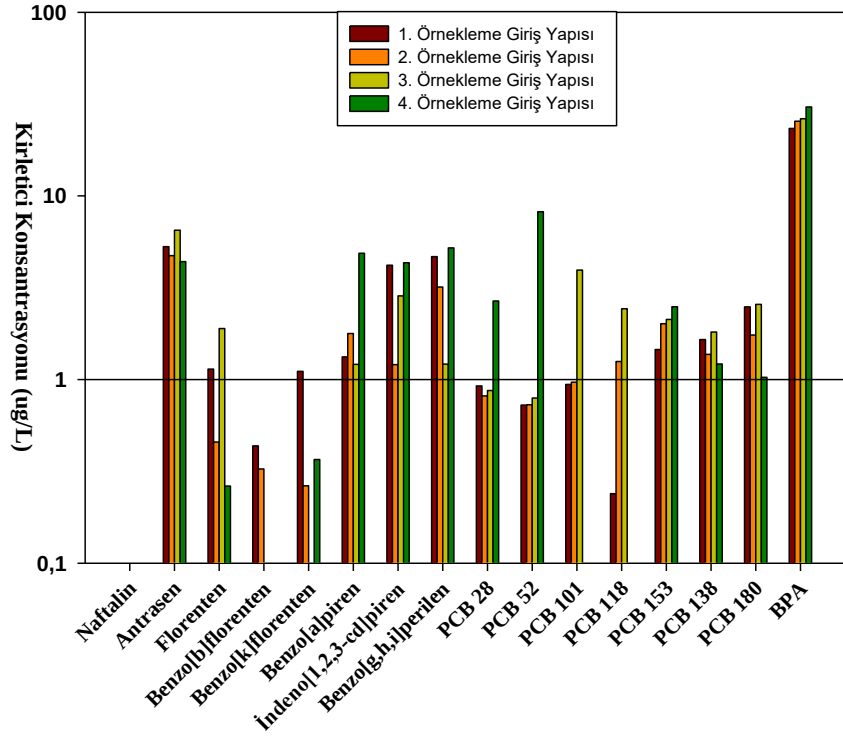
Sanchez Avila vd. (2009) ftalat, alkilfenol, BPA, PBDE, PCB ve PAH mikrokirleticilerinin AATlerdeki mevcudiyetini izlendiği çalışmasında AATlerden alınan örneklerde sonuçların büyük çoğunluğunun dedeksiyon limitinin altında kaldığını raporlamışlardır. Dedeksiyon limitinin üzerindeki sonuçlar için ise tez çalışması kapsamındaki hedef mikrokirleticilerle yakın ve benzer sonuçların elde edildiği görülmüştür.

Çizelge 4.1. Literatür örneği karşılaştırma tablosu (Mezzanotte vd. 2016)

Bileşik	Mezzanotte vd. (2016) Çalışma Sonuçları (Ortalama)		Tez Çalışması Kapsamında Elde Edilen Sonuçlar (min – maks)		
	AAT-1 (µg/L)	AAT-2 (µg/L)	AOSB AAT (µg/L)	Hurma AAT (µg/L)	Lara AAT (µg/L)
ΣPAH ₂	4,71±2,78	2,16±1,17	0,4-37,804	0,4	0,4
ΣPAH ₃	0,66±1,55	0,16±0,05	2,783-3,939	4,391-6,502	0,2-1,047
ΣPAH ₄	0,240±0,07	0,09±0,04	0,1-0,822	0,263-1,895	0,314-7,675
ΣPAH ₅₋₆	0,031±0,03	0,012±0,004	7,567-53,937	5,579-14,976	6,444-17,919
Σ ₈ PAH	5,34±3,75	2,41±1,14	12,328-94,624	12,352-18,568	7,923-20,560

Sun vd. (2017) BPA ve diğer fenolik bileşiklerin AATlerde izlenmesine yönelik yapmış oldukları çalışmada giriş ve çıkış örneklerinde konsantrasyonun sırasıyla 0,189-20 µg/L, 0,016-1 µg/L şeklinde değiştiğini rapor etmişlerdir. Tez çalışmasından elde edilen sonuçlara göre AATlerden elde edilen giriş BPA konsantrasyonu; AOSB, Hurma ve Lara AATlerine göre sırasıyla 24,907-75,598 µg/L, 23,305-30,485 µg/L, 8,78-37,237 µg/L arasında değişmektedir. AATlerden elde edilen sonuçlar referans çalışma olan Sun vd. (2017) ile karşılaştırıldığında AOSB, Hurma ve Lara AATlerinin sonuçlarının sırasıyla yaklaşık 4; 1,5 ve 2 kat yüksek olduğu görülmüştür. AATlere ait çıkış konsantrasyonları ise AOSB, Hurma ve Lara AATleri için sırasıyla 6,765-28,066 µg/L, 16,314-18,596 µg/L, 5,165-16,963 µg/L değişmiştir. Aynı çalışmada çıkış değerleri arasındaki farkın, izlemesi yapılan AATlerin proses farkından ve örneklemelerin yapıldığı mevsimsel değişikliklerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Söz konusu çalışmada izlemesi yapılan tesislerde oksidasyon üniteleri ve deşarj öncesinde UV ünitesinin bulunduğu rapor edilmiştir.

Kentsel ve endüstriyel atıksuların analiz edildiği Konya ilinde kanalizasyon sisteminden örneklemenin yapıldığı bir çalışmada, kentsel atıksu örneklerinde PCB 52'nin konsantrasyon değeri 0,50±0,10 µg/L, arıtılmış kentsel atıksuda ise 0,48±0,12 µg/L olarak rapor edilmiştir (Ozcan 2011). Tez çalışması kapsamında kentsel nitelikli olan Hurma AAT analizlerinde PCB 52 için giriş ve çıkış yapılarındaki konsantrasyon değerlerinin 0,72- 8,2 µg/L ve 0,2-1,5 µg/L arasında değiştiği tespit edilmiştir. Aynı çalışmada endüstriyel nitelikli atıksularda PCB 52 ve 153 konsantrasyonları 0,58±0,08 ve 0,42±0,07 µg/L olarak rapor edilmiştir. Tez çalışması kapsamında endüstriyel nitelikli AOSB AAT için PCB 52 ve 153 konsantrasyonları sırasıyla 0,76-1,825 1,735-3,059 µg/L olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.3. Hurma AAT İzleme çalışması sonuçları

Aydın vd (2004a) çalışmalarında, Konya ilinde su dağıtım ağı, kanalizasyon şebekesi ve ana drenaj kanallarında 16 PAH bileşiği ve 7 PCB türdeşlerinin tespit edilmesine yönelik çalışmışlardır. Çalışmada atıksu örneklerinde PAH bileşiklerinin konsantrasyon değeri 0,75-1,78 µg/L olarak rapor edilmiştir. Söz konusu çalışmayla benzer şekilde ele alınan 8 adet PAH bileşiği için tez sonuçları karşılaştırıldığında, nispeten benzer olduğu görülmekle birlikte tespit edilebilen giriş atıksu konsantrasyonunun ortalamaları 0,691-5,667 µg/L aralığında olduğu tespit edilmiştir. Yine aynı çalışmada 7 PCB türdeşi için (PCB#28, 52, 101, 138, 153, 180) izleme çalışmaları sonucunda konsantrasyon değerleri 0,001-0,044 µg/L olarak rapor edilmiştir. Tez kapsamında izlemesi yapılan tesislerde PCB konsantrasyonlarının Hurma AAT için 2,429-8,2 µg/L Lara AAT için ise 0,696-2,98 µg/L arasında değiştiği tespit edilmiştir. Aydın vd (2004b), Konya ilinde gerçekleştirilen çalışmada atıksu örneklerinde 6 farklı PCB (PCB# 28, 52, 101, 138, 153, 180) türdeşlerinin izleme çalışması gerçekleştirilmiştir. Aydın vd (2004)'ün çalışmasına göre en yüksek PCB konsantrasyonları 2,3 µg/L (PCB52) ve en düşük konsantrasyon 0,6 µg/L (PCB101 ve PCB180) olarak tespit edilmiştir. Tez kapsamında Hurma ve Lara AATlerinden elde edilen PCB sonuçlarının genel olarak MDL ve IDL değerlerinin altında kaldığı görülmekle beraber, bazı PCB konsantrasyonlarının (PCB153- 2,429 µg/L, PCB28- 2,679 µg/L, PCB101- 3,945 µg/L ve PCB52- 8,2 µg/L) Aydın vd (2004b)'nin rapor ettiği değerlerden yaklaşık olarak 2 ila 4 kat daha yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.2. İzleme çalışmalarından elde edilen sonuçlarla literatür çalışmaları karşılaştırma tablosu

Çalışma Yeri	Kirletici Türü	Türdeş/ Bileşik Sayısı	Birim	AAT Giriş Konsantrasyonu	AAT Çıkış Konsantrasyonu	Referans
Türkiye	PAH	8	µg/L	12,328-94-624 12,352-20,03 7,923-20,560	6,821-40,567 4,8842-7,988 7,001-8,757	Bu Çalışma AOSB Hurma Lara
Ürdün, AAT-1	PAH	13	µg/L	1824±42	518±12	Alawi vd. 2018
Ürdün, AAT-2				2270±59	1635±31	
Ürdün, AAT-3				1833±49	813±24	
Ürdün, AAT-4				2866±96	1206±22	
Ürdün, AAT-5				1163±28	638±15	
Pekin	PAH	16	ng/L	944,1-1246,5	-	Cao vd. 2018

Çizelge 4.2.'nin devamı

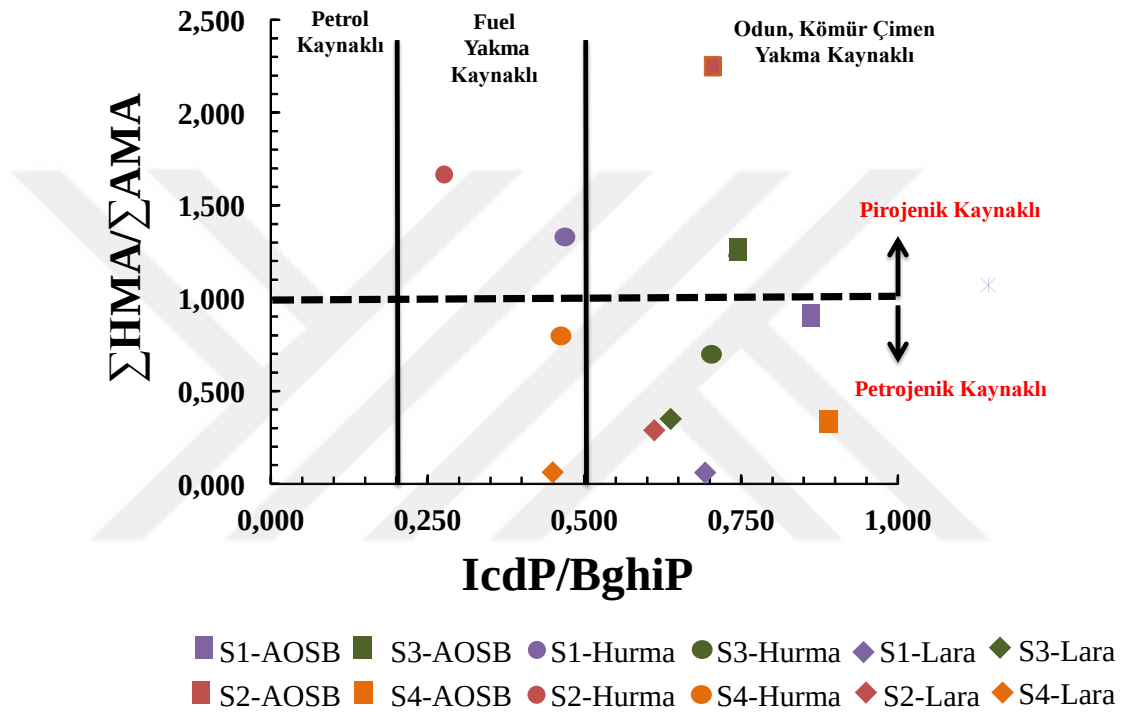
Norveç	PAH	16	ng/L	200	-	Vogelsang ve 2006
İtalya	PAH	16	ng/L	2110	-	Fatone ve 2011
Çin	PAH	16	ng/L	1350	-	Tian vd. 2012
Guangzhou Çin	PAH	16	ng/L	509,7-735,5	-	Liu vd. 2017
Thohoyandou Güney Afrika	PAH	16	ng/L	-	13144000	Edokpayi vd. 2016
Siloam, Güney Afrika	PAH	16	ng/L	-	26302000	Edokpayi vd. 2016
Karak Ürdün	PAH	16	ng/L	-	651	Jiries vd. 2000
Harbin, Çin	PAH	16	ng/L	4080	864	Sun vd. 2018
Türkiye	PCB	7	µg/L	14,295-21,259 8,424-15,613 9,389-10,281	9,097-16,732 2,818-13,557 5,058-8,793	Bu Çalışma AOSB Hurma Lara
ABD	PCB	209	pg/L	-	0,06-2150	Capozzi vd. 2019
Houston, ABD	PCB	209	ng/L	-	Çözünmüş Faz: 1,01-8,12 Askıda Faz: 2,03-31,19	Balasubramani vd. 2014
Çin	PCB	6	pg/L	630,2±64,9	-	Yao vd. 2014
İspanya	PCB	PCB 138	ng/L	8-57	0,5-3	Bizkarguenaga vd. 2012
		PCB 180	ng/L	55-76	23-35	
İspanya	PCB	PCB 138	ng/L	-	-	
		PCB 180	ng/L	34-44	4-91	
İspanya	PCB	PCB 138	ng/L	5-62	6-393	
		PCB 180	ng/L	6-90	5-602	

Çizelge 4.2.'nin devamı

Norveç	PCB	7	ng/L	3,3-4,1		Vogelsang ve 2006
Yunanistan	PCB	7	ng/l	470-1800	130-390	Katsoyiannis ve Samara 2004
İsveç	PCB	10	ng/L	0,3-1		Bergqvist vd. 2006
Litvanya	PCB	10	ng/L	1.34		Bergqvist vd. 2006
Türkiye	BPA	1	µg/L	75,598-24,907 23,305-30,485 8,78-37,237	6,765-28,066 16,314-18,596 5,165-16,963	Bu Çalışma AOSB Hurma Lara
Çin	BPA	1	ng/L	1960	231	Sun ve 2017
Hindistan	BPA	1	ng/L	60,5	5,2	Kathiraj ve Kannan 2017
İspanya	BPA	1	ng/L	960-1600	-	Ballesteros-Gomez vd. 2007
Çin	BPA	1	ng/L	412	-	Sun ve 2018
Kanada	BPA	1	ng/L	80-4980	-	Lee ve Peart 2000
Bangkok, Tailand	BPA	1	ng/L	128,5-606	-	Pookpoosa ve 2015
Slovakya	BPA	1	ng/L	971	-	Cesen vd. 2018
Kanada	BPA	1	ng/L	260-790	37-360	Goeury vd. 2019
Çin	BPA	1	ng/L	330-1210	TSA*-162	Ashfaq vd. 2018

4.1.1. Teşhis oranlarının hesaplanması

Kirleticilerin kaynaklarının bilinmediği durumlarda, daha önce belirlenmiş olan oranlara bağlı olarak kirliliğin kaynağına dair tahmin yapmak kolaylaşmaktadır. Teşhis oranları bu doğrultuda kullanılan bir parametredir. Hafif Molekül Ağırlığı (HMA)'na sahip PAHların Ağır Molekül Ağırlığı (AMA)'na sahip PAHların oranı kaynağın pirojenik ya da petrojenik olması ile ilgili bir bilgi vermektedir. Örneğin $\sum HMA/\sum AMA$ oranının 1'den küçük olması durumunda kaynağın petrol kaynaklı (sıvı yakıt sızıntısı gibi) olduğu, $\sum HMA/\sum AMA$ oranının 1'den büyük olması durumunda ise pirojenik (Yanma kaynaklı) olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 4.4. AAT konsantrasyonlarına göre hesaplanan teşhis oranları

Sudaki kirletici kaynaklarının tahmin edilmesi ile ilgili diğer bir oran ise İndenol (1,2,3-cd)Piren (IcdP) 'in Benzo(g,h,i)Perilene (BghiP) oranıdır. IcdP/BghiP oranının 0,25'ten küçük olması petrol kaynaklı, 0,250-0,500 arasında olması fuel yakımı kaynaklı, 0,5'ten büyük olması ise odun, kömür gibi organik maddelerin yanmasından kaynaklı olmasını işaret etmektedir (Tobiszewski ve Namiesnik 2012; Tobiszewski 2014) .

Tez çalışması kapsamında AATlerde tespit edilen hedef kirleticilerin giriş konsantrasyonları baz alınarak $\sum HMA/\sum AMA$ oranı ile IcdP/BghiP oranı hesaplanmıştır. Şekil 4.4'te hesaplanan teşhis oranları verilmektedir.

Elde edilen oranlar $\sum HMA/\sum AMA$ oranlarına göre değerlendirildiğinde sudaki PAH kirliliğinin kaynağının büyük ölçüde petrol kaynaklı olduğu ancak bunun yanı sıra pirojenik kaynaklı olabileceği tahmin edilmektedir. Sonuçlar IcdP/BghiP oranına göre değerlendirildiğinde ise; oranların büyük çoğunluğunun odun, kömür ve anız gibi organik

maddelerin yanmasından kaynaklı olduğu, diğer çoğunluğunun ise trafik kaynaklı olduğunu söylemek mümkün olabilmektedir.

4.2. Ekotoksik Etki Analiz Sonuçları

Bu bölümde, Tezin 1. aşamasında elde edilen hedef MK konsantrasyonları ve AATlerin deşarj noktaları dikkate alınarak belirlenen MK konsantrasyonlarıyla uygulanan ekotoksik etki testlerine ait sonuçlar paylaşılmıştır. Bu amaçla AATlerin deşarj noktalarındaki su kalite özelliklerini simüle eden deney ortamları kurularak hedef MK konsantrasyonları ayarlanarak ekotoksik etki testleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda her bir kirletici grubunda PAH (Benzo(a)piren), PCB (PCB 28) ve fenolik bir kirletici olan BPA ile yüzeysel su ve deniz suyu örneklerinde testler gerçekleştirilmiştir. Ekotoksik etki testleri bulunduğu çevresel ortamda inikatör canlı olan ve aynı zamanda uygulanan standart ekotoksik etki testlerinin önermiş olduğu canlılar olan *C. vulgaris* ve *P. tricornutum* kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Analizlerde kullanılan gerçek suların karakterizasyon analiz sonuçları

Ekotoksik etki testlerinde kullanılan Düden çayı ve Konyaaltı sahilinden alınan su örneklerinin mevcut özelliklerinin tespit edilmesi amacıyla pH, iletkenlik, alkalinite, sertlik, BOİ₅ analizleri ile hedef MKları içerip içermediği eğer içeriyorsa konsantrasyon değerlerinin tespit edilmesi amacıyla analizler gerçekleştirilmiştir. Analizlerde kullanılan su örneklerinin alınmasında havanın sonbahar mevsiminde (Ekim-Kasım 2019) yağmurlu olmaması ve haftasonuna (rekreasyonel amaçlı kullanımın analizleri etkilemesi minimize edilmiştir) denk getirilmemesine dikkat edilmiştir. Özellikle deniz suyu örneğinin alındığı noktada ise herhangi bir deniz sporunun yapılmamasına dikkat edilmiştir. Karakterizasyon analizlerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.3. Su örneklerine ait karakterizasyon analizi sonuçları

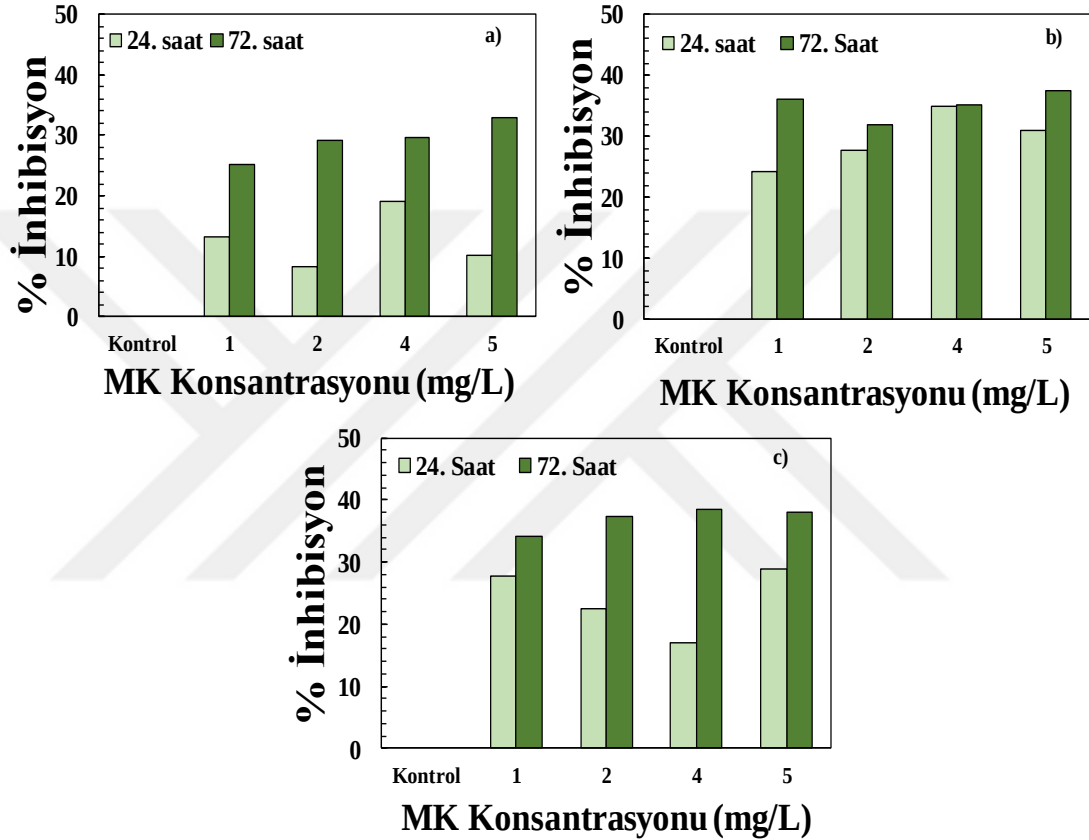
Analiz	Yüzeysel Su (Düden Suyu)	Deniz Suyu (Konyaaltı Sahili)
pH	5,45-6,12	7,7-8,9
İletkenlik (µS/cm)	49800-51000	458-830
Alkalinite (mg CaCO ₃ /L)	317	155
Sertlik (mg CaCO ₃ /L)	420	-
BOİ ₅ (mg/L)	<2	>12

Ekotoksik testlerde kullanılan yüzeysel su ve deniz suyu örnekleri numune gibi ekstrakte edilmiş ve GC-MS cihazında SCAN modda analiz edilmiştir. Gerçekleştirilen analizler sonucunda tez kapsamında izlenen hedef MKlara rastlanmamıştır.

4.2.2. Sentetik ve Gerçek Yüzeysel Su Örneklerine Ait Analiz Sonuçları

4.2.2.1. Bisfenol A'ya ait etki analizi sonuçları

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda Bisfenol A (BPA) kirleticisine ait inhibisyon analizi sonuçları Şekil 4.5'te verilmektedir. OECD 2002 yöntemlerine göre uygulanan ekotoksik etki testini takiben tripan mavisi azo boyası ile boyama yapılmış ve canlı/ölü hücrelerin ayrımı gerçekleştirilmiştir. İnhibisyon (%) canlı hücrelerin kontrol ortamındaki alg gelişimine oranlanmasıyla hesaplanmıştır.



Şekil 4.5. Bisfenol A kirleticisine ait alg inhibisyon sonuçları a) Çok yumuşak SYS; b) Orta sert SYS; c) Çok sert SYS

Şekil 4.5’de gösterilen grafiklere göre BPA kirleticisinin yeşil alg olan *C. vulgaris* türü üzerindeki inhibisyon değerlerinin % 8 - 41 arasında değiştiği gözlenmektedir. İnhibisyon değerleri BPA konsantrasyonlarından bağımsız olarak değerlendirildiğinde 72 saat sonundaki inhibisyon değerlerinin 24 saat sonundaki inhibisyon değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum BPA’nın uzun temas süresin sonunda daha toksik hale gelebileceğini göstermektedir.

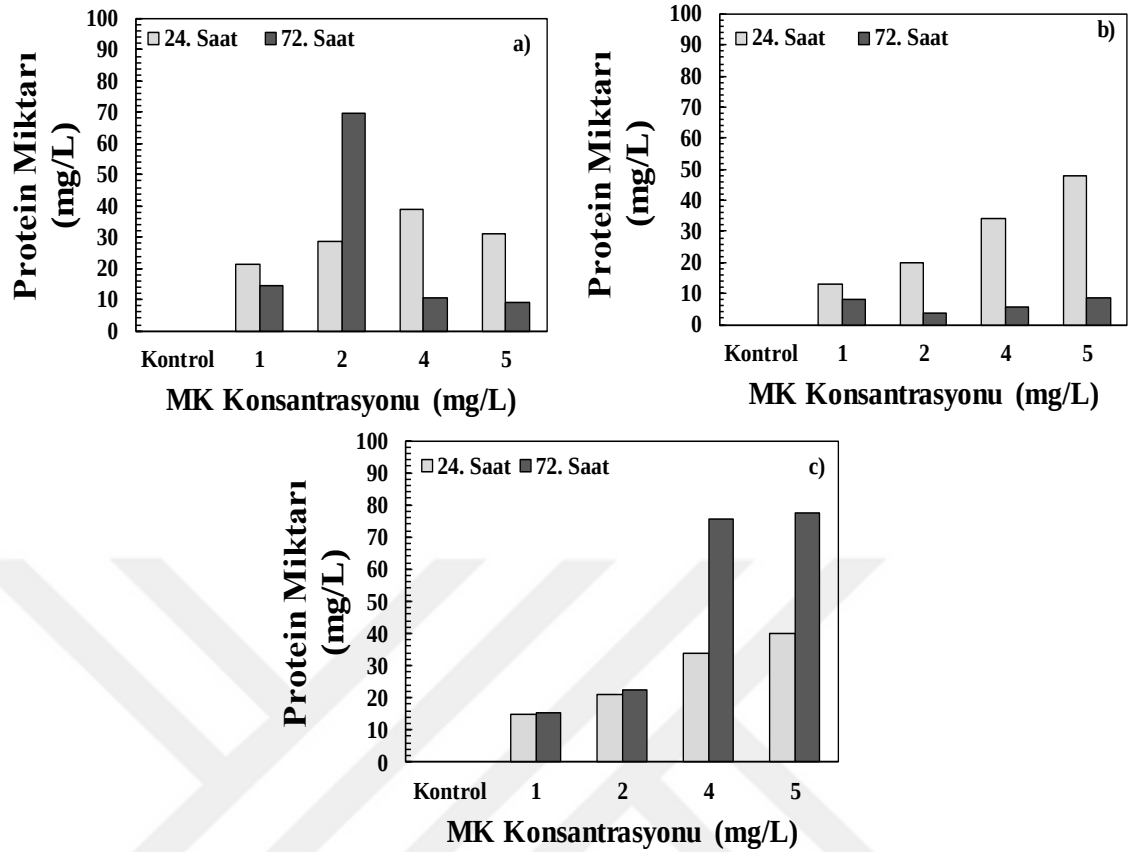
BPA konsantrasyonları baz alındığında genel eğilimin BPA konsantrasyonu artışına bağlı olarak inhibisyon değerinin arttığı görülmektedir. Ekotoksik etki analizleri kapsamında canlı hücreler üzerine uygulanan BPA konsantrasyonu Tez Çalışmasının İzleme çalışmaları kısmında AATlerden elde edilen BPA konsantrasyonlarına bağlı kalınarak seçilmiştir.

İnhibisyon sonuçları SYS örnekleri açısından değerlendirildiğinde ise orta sert ve çok sert SYS örneklerindeki inhibisyon değerlerinin çok yumuşak SYS örneğindeki inhibisyon değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir.

BPA kirleticisi suda çözünürlüğü 120 mg/L olan polar yapıda bir kirletici grubudur. Genel olarak su içerisinde kolay çözünebilme özelliğine sahiptir ancak iyonik güç arttıkça kirleticinin su ortamı içerisindeki davranışının da değişiklik gösterebileceği düşünülmektedir. Çok yumuşak, orta sert ve çok sert SYSlerine ait su örneklerinin iyonik güçleri sırasıyla 0,9; 5,6; 30,6 olarak hesaplanmıştır. Sentetik olarak hazırlanan SYS örnekleri içerisine doğal organik madde ilave edilmemiştir. MKların organik madde üzerinde tutunması ve sucul ortamlar içerisinde hareket etmesinin ekotoksik etkiyi arttırdığı ve sucul ortamlarda taşınım mekanizmalarının bu yönde olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.6'da protein miktarına ait sonuçlar verilmiştir. Protein miktarı sonuçları BPA konsantrasyonları baz alınarak değerlendirildiğinde 24 saatlik temas süresi sonunda genel olarak protein miktarının artma trendinde olduğu ancak 72 saat analizlerinde aynı trendin oluşmadığı tespit edilmiştir.

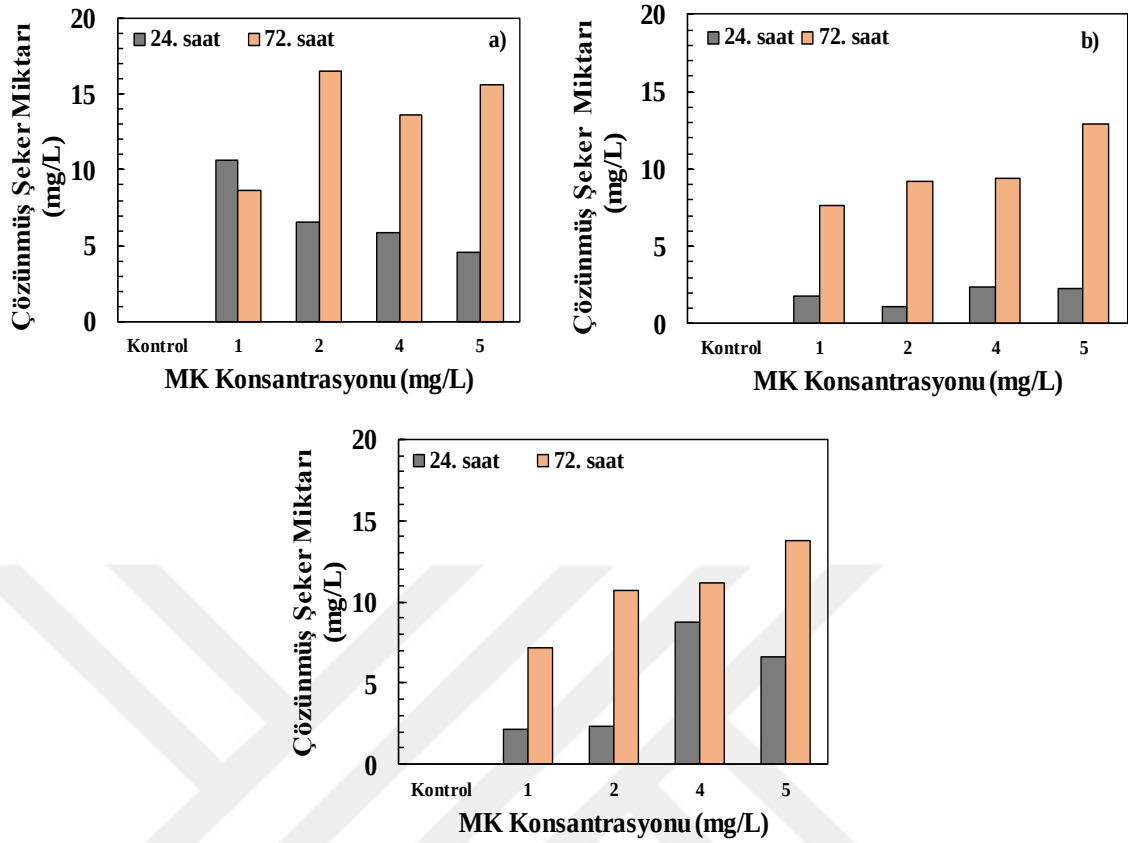
Alg hücrelerinin membran yapısının yağ, protein ve şekerden oluştuğu bilinmektedir (Mondal vd. 2018). Protein miktarının artması esasen BPA'nın *C. vulgaris* alg türü üzerinde membran yapısında deformasyona sebep olabilecek mekanizmaların oluşması sonucu ortaya çıkmış olduğu düşünülmektedir. Protein miktarı sonuçları SYS ve BPA konsantrasyonlarından bağımsız olarak değerlendirildiğinde 1,928-75,733 mg/L olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.6. Bisfenol A kirleticisine ait protein miktarı sonuçları **a)** Çok yumuşak SYS; **b)** Orta sert SYS; **c)** Çok sert SYS

Şekil 4.7’de çözünmüş şeker analizine ait sonuçlar gösterilmektedir. Çözünmüş şeker miktarları; BPA konsantrasyonundan ve SYS örneklerinden bağımsız olarak değerlendirildiğinde en yüksek ve en düşük şeker miktarının 16,5 ve 0,27 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Protein ve çözünmüş şeker analizleri birlikte değerlendirildiğinde sistem içerisinde bulunan alg kültürünün membran yapısında bir deformasyonun meydana geldiği ancak bu etkinin bir süre sonra azaldığı sonucu çıkmaktadır. Ancak mikroskop altında gerçekleştirilen sayım işlemleri sırasında yapılan gözlemlerde membran yapısında şekil bozukluklarının olduğu tespit edilmiştir. Tam bir membran parçalanması olmadığı içinde BPA için, protein ve şeker miktarında bir trend oluşmamasının sebepleri arasında olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.7. Bisfenol A kirleticisine ait çözünmüş şeker miktarı sonuçları **a)** Çok yumuşak SYS; **b)** Orta sert SYS; **c)** Çok sert SYS

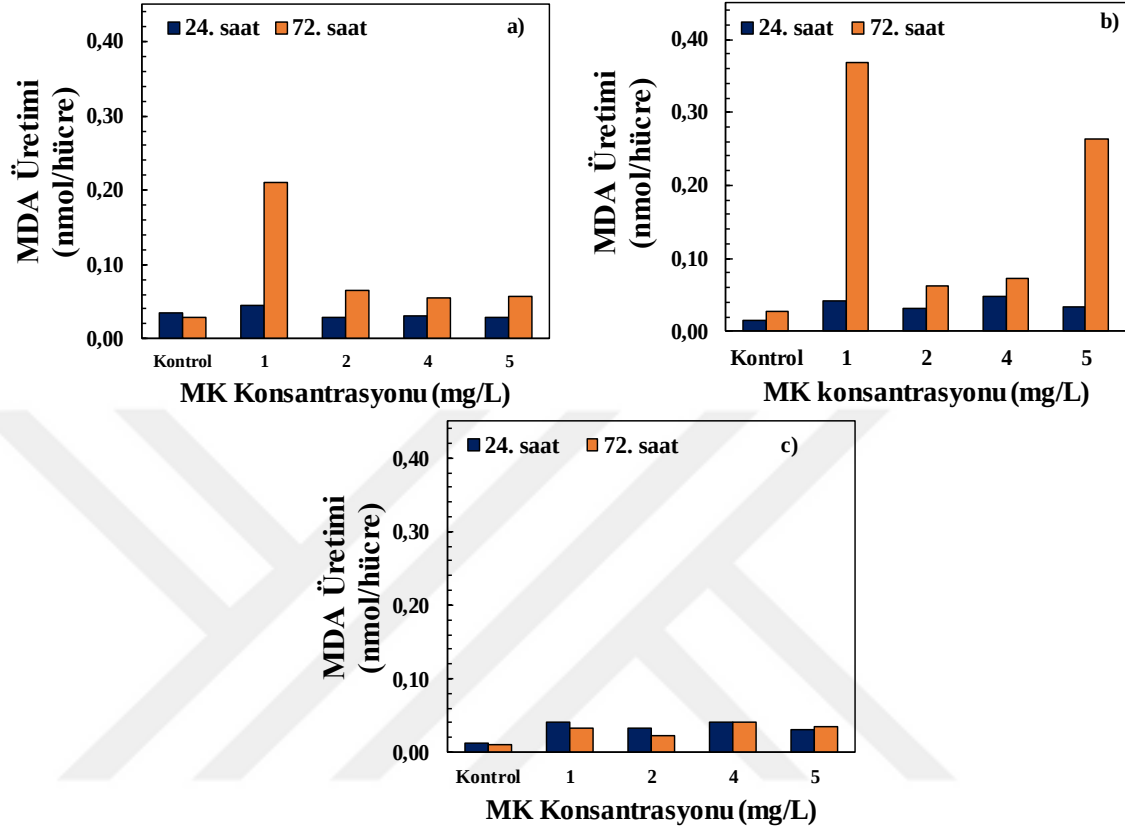
Çözünmüş şeker analizleri tez çalışmasından elde edilen sonuçlar temas süreleri bakımından değerlendirildiğinde en yüksek şeker miktarının genel olarak 24. saatte gerçekleştirilen analizlerde 4 ve 5 mg/L lik BPA konsantrasyonunda tespit edildiği görülmektedir.

Sonuçlar SYS içeriklerine bağlı olarak değerlendirildiğinde çok yumuşak SYS örneğinin protein ve çözünmüş şeker analizlerindeki sonuçları inhibisyon analiz sonuçlarına paralel şekilde değiştiği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra orta sert ve çok sert SYS örneklerinde benzer bir durumla karşılaşılmamıştır.

Şekil 4.8’de Malondialdehit (MDA) üretim miktarlarına ait sonuçlar gösterilmektedir. MDA üretim miktarı hesaplandıktan sonra sistem içerisinde mevcut olan canlı alglerin MDA konsantrasyonunun hesaplanması için aynı deney setine ait canlı hücre sayısı sonucu MDA konsantrasyonuna oranlanarak hücre başına düşen MDA miktarı hesaplanmıştır. Buna göre en yüksek MDA üretimi 0,368 nmol/hücre olarak 72 saat temas süresi sonunda tespit edilirken en düşük MDA üretim miktarı 0,27 nmol/hücre olarak tespit edilmiştir.

BPA konsantrasyonuna bağlı olarak MDA üretim miktarında bir artış trendi meydana gelmezken 24 ve 72 saatlik analizler sonucunda MDA üretim miktarında ciddi bir artış olduğu gözlenmektedir.

MDA üretim miktarları SYS içerikleri baz alınarak değerlendirildiğinde ise orta sert SYS içeriğindeki MDA üretim miktarının genel olarak diğer 2 SYS örneğine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.8. Bisfenol A kirleticisine ait MDA üretim miktarı sonuçları **a)** Çok yumuşak SYS; **b)** Orta sert SYS; **c)** Çok sert SYS

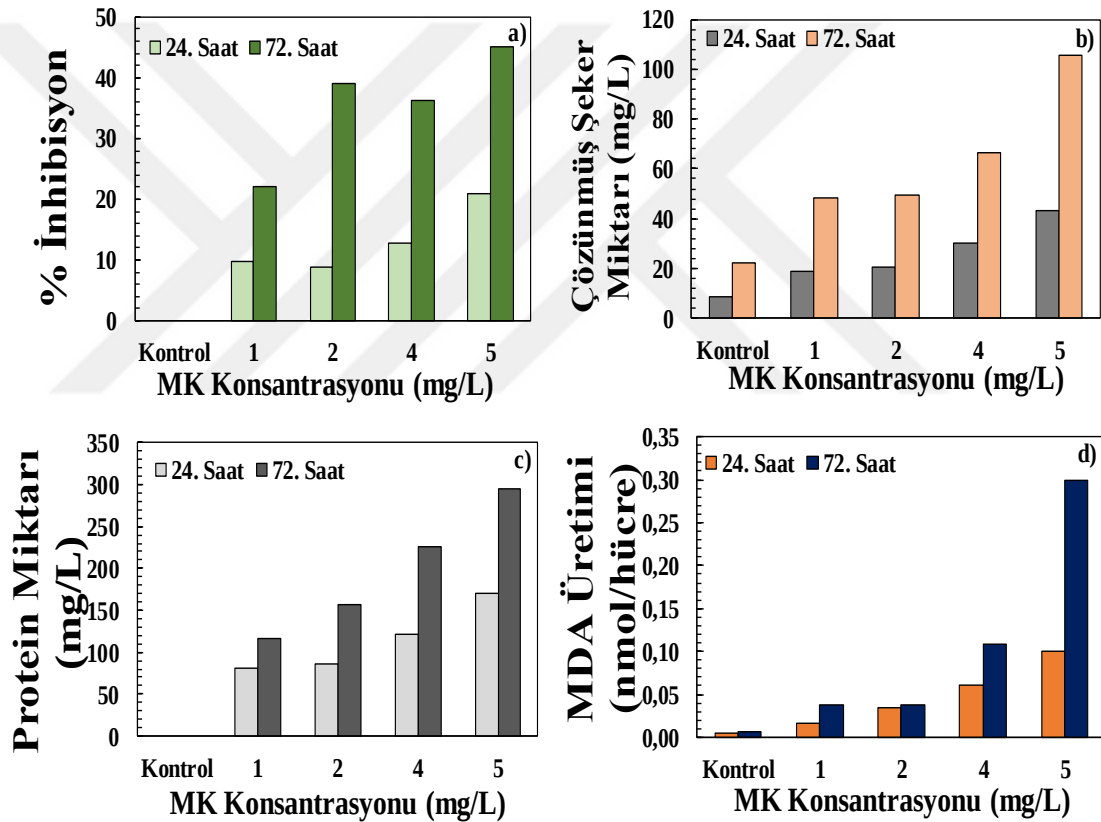
Analizlerde gerçek yüzeysel su örneği olarak kullanılan düden çayı yüzeysel suyuna ait çalışma sonuçları Şekil 4.9 a-d’de verilmektedir.

İnhibisyon analizleri kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda MK konsantrasyonu arttıkça alglerde meydana gelen inhibisyonun genel olarak artmış olduğu gözlenmiştir. İnhibisyon sonuçları MK konsantrasyonundan ve temas süresinden bağımsız olarak değerlendirildiğinde en düşük ve en yüksek inhibisyon değerleri % 9 - 45 aralığında tespit edilmiştir. Analiz sonuçları MK konsantrasyonuna bağlı olarak değerlendirildiğinde en yüksek inhibisyonun 5 mg/L BPA konsantrasyonunda 72. saatte meydana geldiği tespit edilmiştir (Şekil 4.9-a).

Şekil 4.9 b’de verilen çözünmüş şeker analiz sonuçları incelendiğinde çözünmüş şeker miktarlarının 24 ve 72 saatlik temas süreleri sonucunda MK konsantrasyonuna bağlı olarak artmış olduğu görülmektedir. Çözünmüş şeker miktarları temas süreleri ve MK konsantrasyonlarından bağımsız değerlendirildiğinde en düşük ve en yüksek şeker üretiminin 19,119 mg/L ve 105,455 mg/L olduğu tespit edilmiştir.

BPA kirleticisine ait Şekil 4.9 c’de verilen protein miktarı analizinin sonuçları incelendiğinde tespit edilen en yüksek protein miktarının 5 mg/L MK konsantrasyonunda olduğu görülmüştür. 24 ve 72 saatlik analiz sonuçları karşılaştırıldığında 72 saatlik temas süresi sonucunda elde edilen protein miktarının 24 saatte elde edilen protein miktarından 3 ila 5 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.9 d’de BPA kirleticisine ait MDA üretim miktarları gösterilmektedir. MDA üretiminin MK konsantrasyon artışıyla beraber artmış olduğu ve en yüksek MDA üretiminin 72. saatte 5 mg/L MK konsantrasyonunda 0,299 nmol/hücre olarak tespit edilmiştir. MDA sonuçları temas süreleri ve MK konsantrasyonlarından bağımsız olarak değerlendirildiğinde 0,016-0,299 nmol/hücre aralığında tespit edilmiştir. Düden GYS sonuçları değerlendirildiğinde BPA’nın *C. vulgaris* alg türleri üzerinde membran yapısında ve hücresel aktivitenin devamı için gerekli faaliyetlerini sürdürmesine engel oluşturduğu tespit edilmiştir.

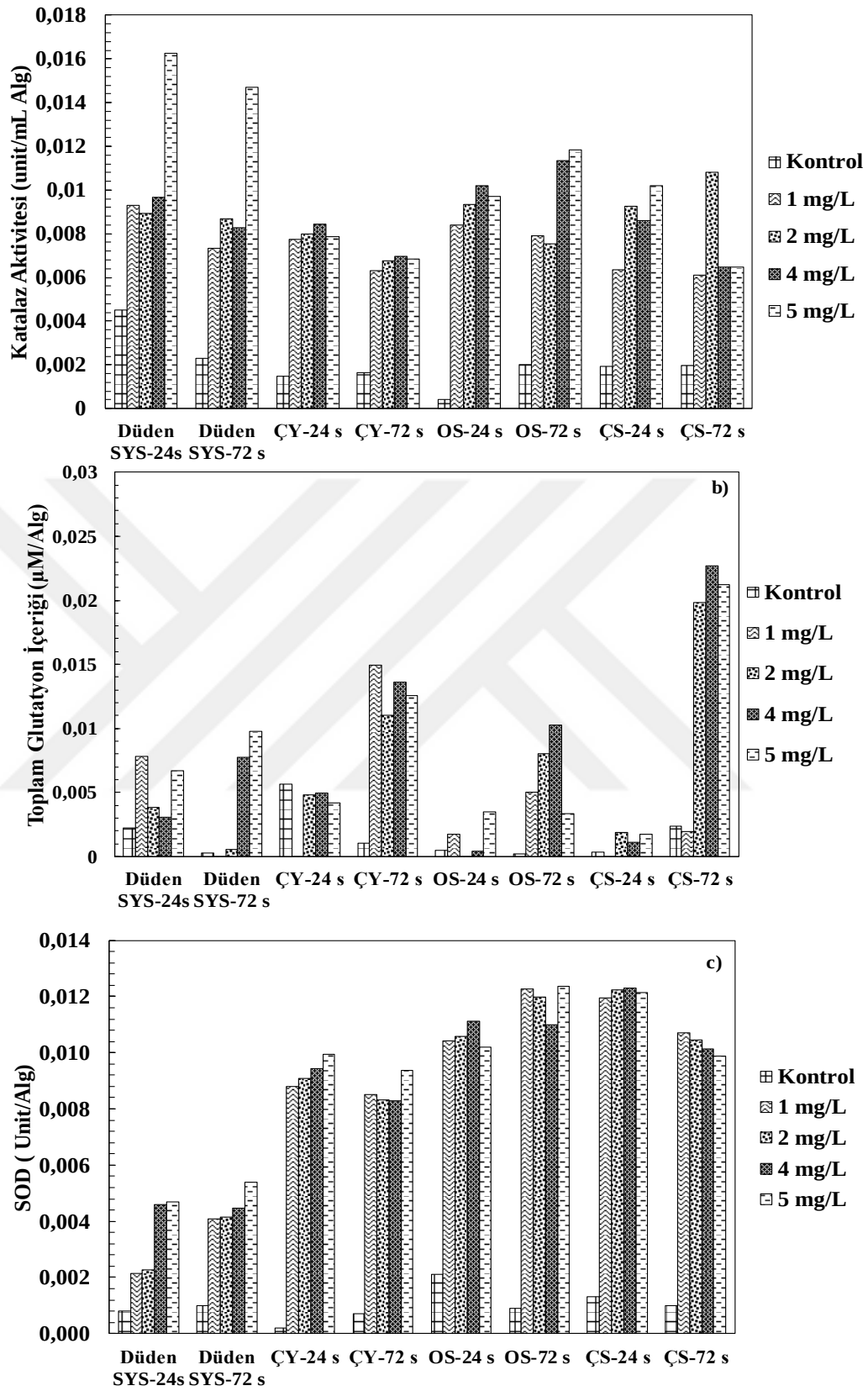


Şekil 4.9. BPA kirleticisine ait analiz sonuçları a) İnhibisyon, b) Çözülmüş şeker, c) Protein Miktarı, d) MDA Üretimi

Şekil 4.10’da BPA kirleticisine maruz bırakılan *C.vulgaris* alglerine ait CAT, GSH ve SOD enzim analizlerinin sonuçları gösterilmektedir. Şekil 4.10 a’da gerçek ve sentetik su örneklerine ait CAT aktivitesi sonuçları incelendiğinde; CAT aktivitesinin MK konsantrasyonuna ve temas süresine bağlı olarak bir artma veya azalma eğiliminde olmadığı gözlenmektedir. Ancak tüm BPA konsantrasyonlarında üretilen CAT miktarının kontrol grubundan yüksek miktarda (1-5 kat) olduğu belirlenmiştir. Bu durum alglerin

enzim siteminde bir stresin varlığını göstermektedir. CAT sonuçları su özelliklerine bağlı olarak değerlendirildiğinde; düden SYS için 3,830-6,387 unit/mL arasında değişirken sentetik SYSlerde ise 3,484-6,171 unit/ alg arasında değiştiği gözlenmiştir.





Şekil 4.10. BPA+ *C. vulgaris*'e ait enzim analizleri sonuçları **a)** CAT aktivitesi; **b)** GSSH içeriği; **c)** SOD

Düden SYS sonuçlarında en yüksek CAT miktarı, 5 mg/L BPA konsantrasyonunda 24 ve 72 saat sonrası analizlerde 6,228 ve 6,387 unit/mL olarak tespit edilmiştir. Bu durumla birlikte CAT miktarındaki artış, diğer MK konsantrasyonlarındada benzer şekildedir. Sentetik yüzeysel su örneğine ait CAT sonuçları incelendiğinde; en yüksek CAT üretiminin OS ve ÇS sentetik su örneklerinde 6,14 (5 mg/L BPA konsantrasyonu, 72 saat) ve 6,18 (2 mg/L BPA konsantrasyonu, 72 saat) unit/mL olarak tespit edilmiştir. Gerçek ve doğal yüzeysel su örneklerine ait CAT sonuçları karşılaştırıldığında CAT seviyelerinin oldukça yakın olduğu ancak Düden yüzeysel suyuna ait CAT değerlerinin SYSLere kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.10 b'de gerçek ve sentetik su örneklerinde hazırlanmış BPA solüsyonlarının *C.vulgaris* alg türlerine ait GSH miktarları gösterilmektedir. Gerçek ve sentetik yüzeysel suların GSH miktarları, bazı konsantrasyon ve temas sürelerinde kontrol grubu ile aynı seviyede ya da daha düşük seviyelerde tespit edildiği gözlenmektedir. Gerçek yüzeysel su örneğinde en yüksek üretim 4,25 μ M ile 72 saat ve 5 mg/L BPA konsantrasyonunda tespit edilirken sentetik SYS'de en en yüksek GSH üretimi ÇS SYS'de 11,9 μ M 72 saat ve 5 mg/L BPA konsantrasyonunda tespit edilmiştir. Sentetik SYSLer için en yüksek GSH üretimleri; ÇS SYS (11,9 μ M), ÇY (10,35 μ M) ve OS (5,50 μ M) SYS'ye ait 72 saatlik temas süreleri sonunda tespit edilmiştir. GSH; canlı bünyesinde meydana gelen serbest oksijen türlerinin yıkıcı etkilerine karşı, hücrelere kalkan görevi gören hayati bir antioksidan maddedir. GSH'in özellikle alg organellerinden sitozol, mitokondri ve endoplazmik retikulum organellerinde meydana gelen stress sonucu üretildiği bilinmektedir (Lushchak 2012). Alg MK'ya maruz kaldığı andan itibaren, MKya karşı bir davranış geliştirmektedir. Bu davranışın sistem içerisinde büyüme yavaşlaması, membran deformasyonu, hidroksil radikallerinin üretilmesi ve ölüm sıralaması şeklinde meydana geldiği düşünülmektedir. Buradan hareketle; yeşil alg+BPA etkileşimi sonucunda öncelikli olarak alg büyümesi yavaşlayacak daha sonra membran deformasyonu meydana gelecek ve bundan sonraki süreçte de alg organellerine etki edecek ve GSH üretiminin meydana geldiği organellere etki etmesi beklenmektedir. Ancak bu süreç oldukça uzun ve zincirleme bir etkinin varlığı gerektirmektedir. Düden çayı ve sentetik yüzeysel sularda tespit edilen değişken GSSH miktarının sebebinin GSSH üretim mekanizmasının uzun olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Gerçek ve sentetik yüzeysel sulara ait SOD sonuçları Şekil 4.10 c'de gösterilmektedir. Düden yüzeysel suyuna ait SOD sonuçları temas süresi ve MK konsantrasyonundan bağımsız olarak değerlendirildiğinde 0,96-3,25 Unit olarak tespit edilmiştir. En yüksek SOD üretimi 5 mg/L BPA konsantrasyonunda 72 saatlik analiz sonrasında tespit edilirken en düşük SOD üretimi ise 1 mg/L BPA konsantrasyonunda tespit edilmiştir.

Alg hücre duvarı bileşiminde; protein, karbonhidrat ve yağlar önemlidir (Mondal ve 2018). Aynı zamanda MKların yağ dokuda birikme eğiliminde oldukları bilinmektedir. Bununla birlikte MKların sucul ortam içerisindeki fizikokimyasal özelliklerindeki, sucul ortam içerisindeki birikim ve dağılımıyla da direkt etkili olduğu tahmin edilmektedir. Gerçek yüzeysel su içerisinde bulunan, doğal organik maddeler MKların taşınması ve çözünmesinde pozitif yönde bir etki içerisinde bulunmaktadır. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen enzim aktivitelerinin belirlenmesine yönelik analizlerde MKların spesifik olarak hangi organel üzerine etkili olduğu tespit edilmeye çalışılmıştır. Etki analizleri kapsamında gerçekleştirilen CAT, GSH ve SOD analizleri alglerin sırasıyla mitokondri-

kloroplast, sitozol-mitokondri-endoplazmik retikulum, ve kloroplast organellerinde meydana gelen etkilerinin tespit edilmesini hedeflemiştir.

Fotodegradasyon BPAların sucul çevrelerde bozunması için biyolojik olmayan bir yol olarak bilinmektedir. Bu bozunma ya fotoliz ya da fotooksidasyon olarak meydana gelmektedir. Organik maddenin bulunmadığı saf su ortamında fotodegradasyon çok yavaş gelişirken doğal organik maddenin (DOM) (humik asit, fulvik asit), reaktif oksijen türlerinin ($OH^\bullet$, $ROO^\bullet$) ya da iyonların (demir veya nitrat) bulunduğu sucul çevrelerde bu sürecin daha hızlı ilerlediği bilinmektedir (Zhou ve Mopper 1990; Sajiki ve Yonekubo 2002; Chin vd. 2004; Peng vd. 2006). Yapılan çalışmalarda alglerin BPA'nın bozunma sürecini ROS üretimiyle hızlandırdığı rapor edilmiştir (Peng ve 2006). Bu sebeple sucul ortam içerisindeki mevcut MK konsantrasyonu belirli bir konsantrasyon değerine kadar nispeten az ekotoksik özellik gösterip daha yüksek konsantrasyon veya daha uzun maruziyet süresi sonucunda daha güçlü bir toksik etki yapabileceği düşünülmektedir.

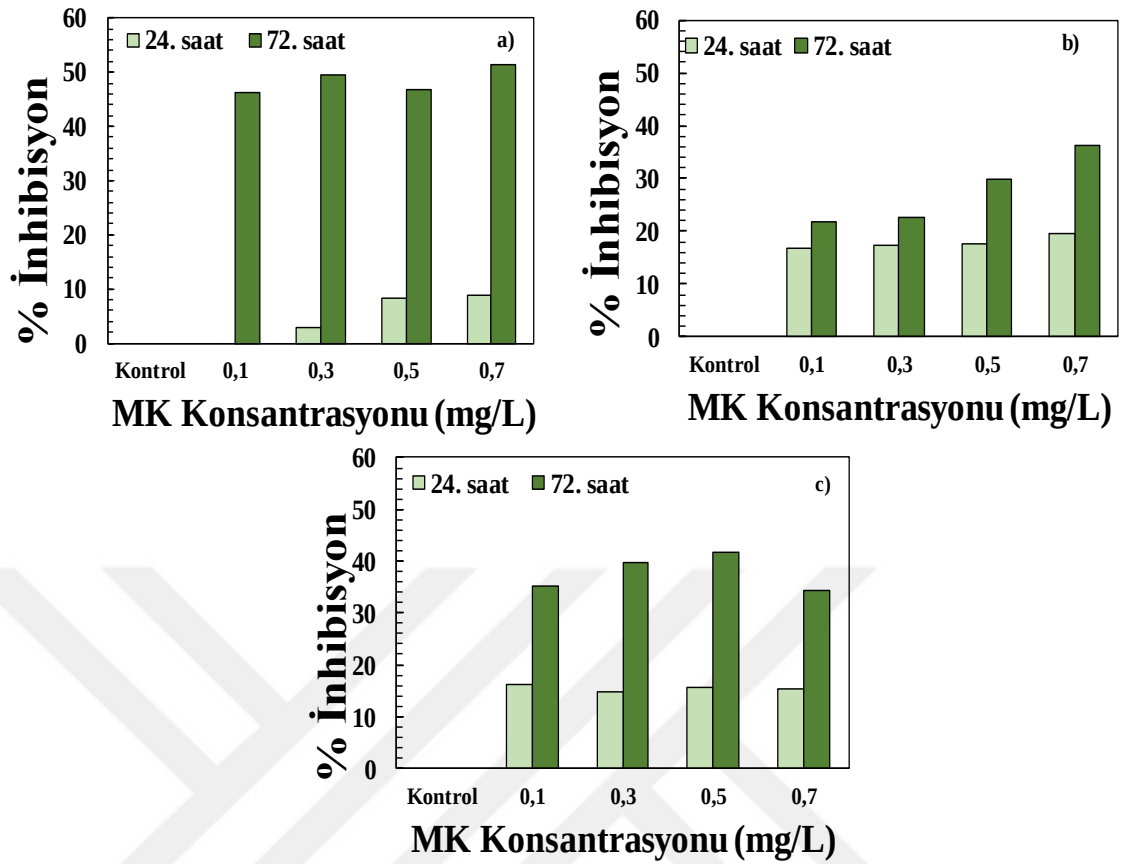
İnhibisyon değerlerinin hesaplanması aşamasında gerçekleştirilen mikroskop altındaki sayım işlemleri sırasında, canlıların yapısındaki değişimlerin daha net ortaya konulması için lam üzerinden mikroskopik fotoğraf çekimi yapılmış ve ilgili sonuçlar EK 6'da verilmiştir.

4.2.2.2. Benzo(a)Piren'e ait etki analizi sonuçları

Şekil 4.11'de Benzo(a)Piren (B(a)P) kirleticisine ait inhibisyon sonuçları gösterilmektedir. İnhibisyon değerleri B(a)P konsantrasyonlarından bağımsız olarak değerlendirildiğinde 72 saat sonundaki inhibisyon değerlerinin 24 saat sonundaki inhibisyon değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum B(a)P'nin uzun temas süresin sonunda daha ekotoksik etkisinin artabileceğini göstermektedir. İnhibisyon sonuçları SYS içeriği ve B(a)P konsantrasyonlarından bağımsız olarak değerlendirildiğinde en düşük ve en yüksek inhibisyon % 3 ve % 51 olarak tespit edilmiştir.

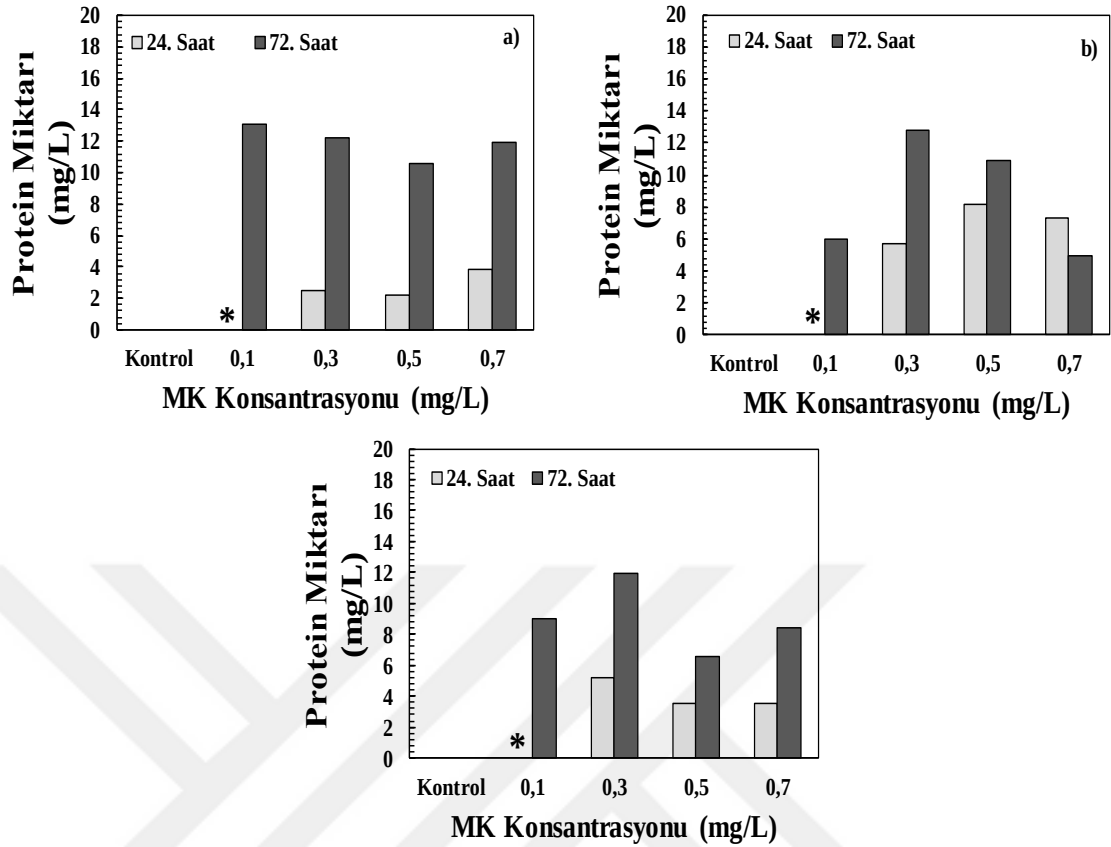
B(a)P konsantrasyonları baz alındığında genel eğilimin B(a)P konsantrasyonu artışıyla bağlı olarak % inhibisyon değerinin arttığı görülmektedir.

İnhibisyon sonuçları SYS örnekleri açısından değerlendirildiğinde ise orta sert ve çok sert SYS örneklerindeki inhibisyon değerlerinin çok yumuşak SYS örneğindeki inhibisyon değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir.



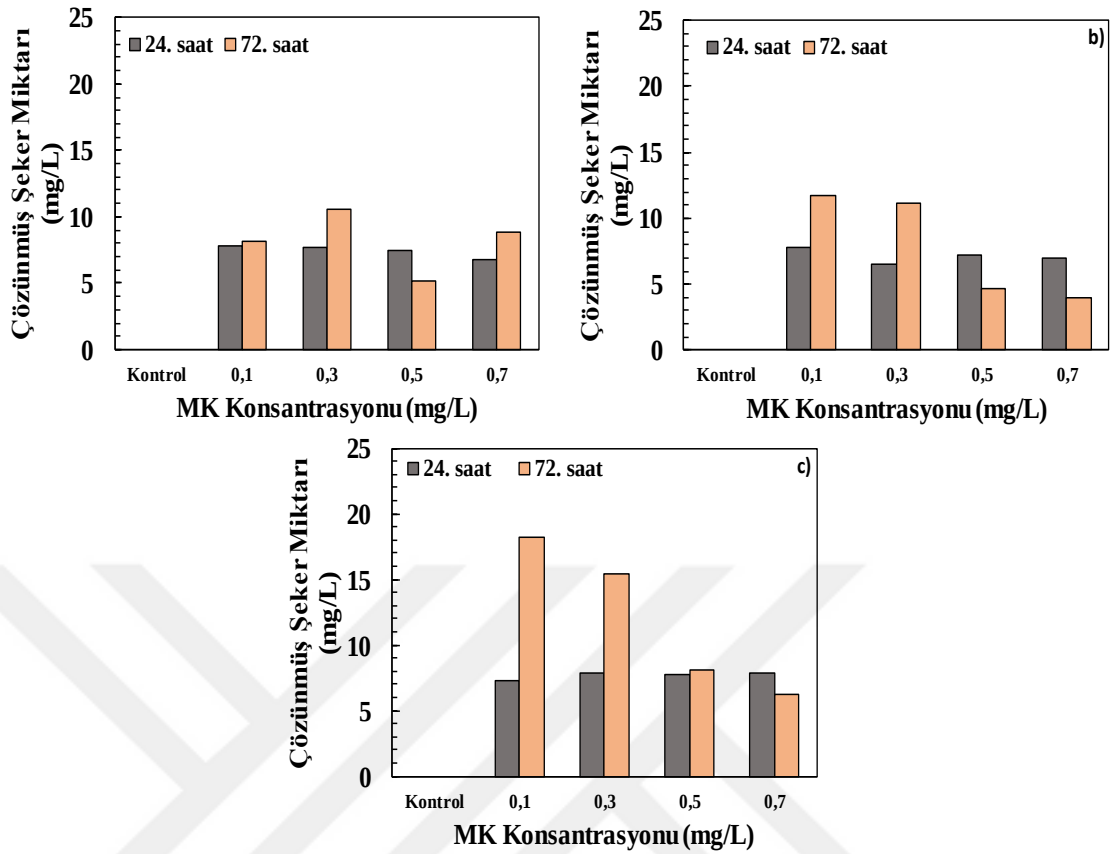
Şekil 4.11. B(a)P kirleticisine ait alg inhibisyon sonuçları **a)** Çok yumuşak SYS; **b)** Orta sert SYS; **c)** Çok sert SYS

Şekil 4.12’de B(a)P kirleticisine maruz bırakılan *C. vulgaris* yeşil alglerinin protein miktarı sonuçları verilmektedir. Protein miktarı sonuçları B(a)P konsantrasyonları baz alınarak değerlendirildiğinde 24 ve 72 saatlik temas süresi sonunda genel olarak protein miktarının artma trendinde olduğu tespit edilmiştir. Protein miktarı sonuçları SYS ve B(a)P konsantrasyonlarından bağımsız olarak değerlendirildiğinde 2,200-12,782 mg/L olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.12. B(a)P kirleticisine ait protein miktarı sonuçları **a)** Çok yumuşak SYS; **b)** Orta sert SYS; **c)** Çok sert SYS

Şekil 4.13’de kontrol grubu ve 5 farklı B(a)P konsantrasyonuna ait çözünmüş şeker analizi sonuçları gösterilmektedir. Çözünmüş şeker miktarları; B(a)P konsantrasyonundan ve SYS örneklerinden bağımsız olarak değerlendirildiğinde en yüksek ve en düşük şeker miktarının 18,2 ve 0,3 mg/L olarak tespit edilmiştir. Sonuçlar temas süreleri bakımından değerlendirildiğinde en yüksek şeker miktarının genel olarak 72. saatlik temas süresi sonunda gerçekleştirilen analizlerde özel olarak bir B(a)P konsantrasyonun öne çıkmadığı genel olarak çözünmüş şeker miktarının değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. B(a)P’nin çözünmüş şeker miktarındaki değişimi genel olarak BPA kirleticisinde meydana gelen değişimle benzer olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu durumda BPA için önerilen etki mekanizma ile benzer olabileceği düşünülmektedir. Sonuçlar SYS içeriklerine bağlı olarak değerlendirildiğinde çok yumuşak SYS örneğinin protein ve çözünmüş şeker analizlerindeki sonuçları % inhibisyon analiz sonuçlarına paralel şekilde değiştiği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra orta sert ve çok sert SYS örneklerinde benzer bir durumla karşılaşılmamıştır.

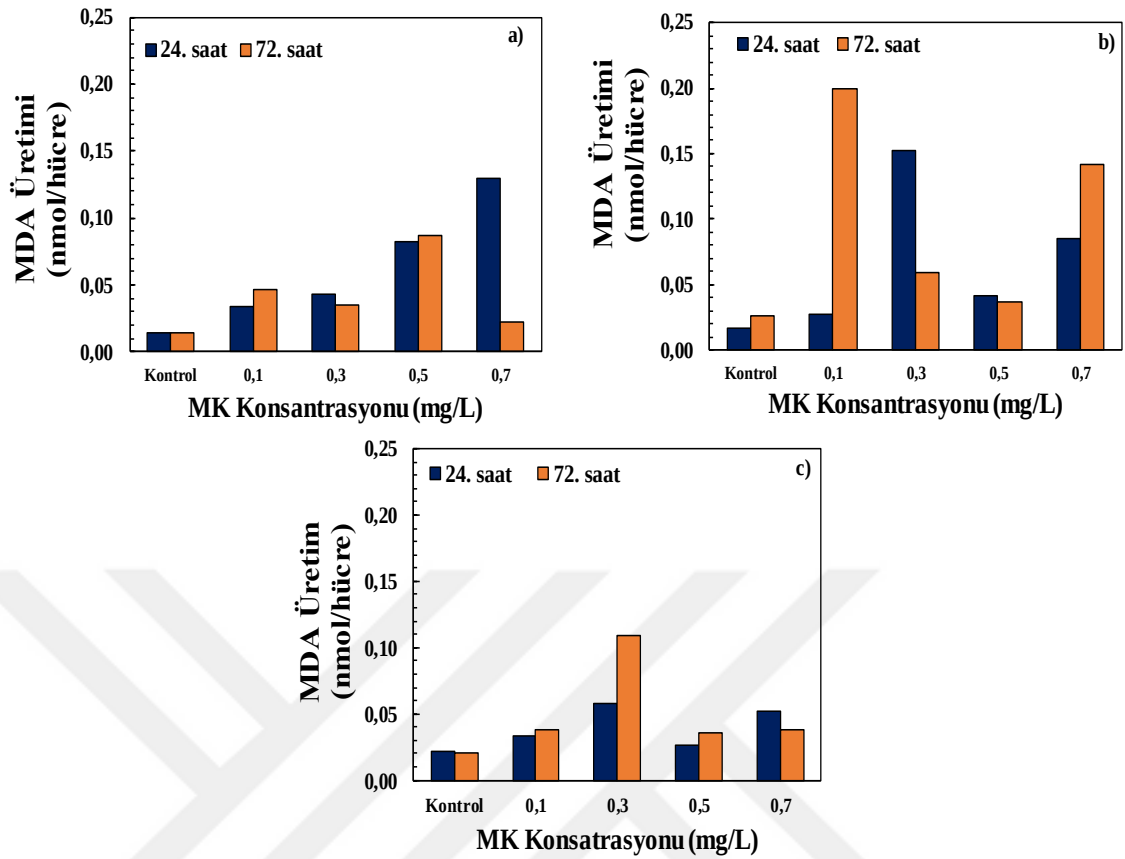


Şekil 4.13. B(a)P kirleticisine ait çözülmüş şeker miktarı sonuçları **a)** Çok yumuşak SYS; **b)** Orta sert SYS; **c)** Çok sert SYS

Şekil 4.14’de Malondialdehit (MDA) üretim miktarlarına ait sonuçlar gösterilmektedir. MDA üretim miktarları, MDA konsantrasyonunun hesaplanması ve aynı zamanda deney setinde yer alan canlı hücre sayısına oranlanarak elde edilmiştir. Buna göre en yüksek MDA üretimi 0,222 nmol/hücre olarak 72 saat temas süresi sonunda tespit edilirken en düşük MDA üretim miktarı 0,0221 nmol/hücre olarak tespit edilmiştir.

B(a)P konsantrasyonuna bağlı olarak MDA üretim miktarında bir artış trendi tespit edilmezken genel olarak 24 ve 72 saatlik analizler sonucunda MDA üretim miktarında artışların olduğu gözlenmektedir. MDA üretim miktarları SYS içerikleri baz alınarak değerlendirildiğinde ise orta sert SYS içeriğindeki MDA üretim miktarının genel olarak diğer iki SYS örneğine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.15’te gerçek yüzeysel su örneğine ait etki analizleri kapsamında inhibisyon, protein, şeker ve MDA üretimleri gösterilmektedir. İnhibisyon analizleri kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda MK konsantrasyonu arttıkça alglerde meydana gelen inhibisyonun artmış olduğu gözlenmiştir. İnhibisyon sonuçları MK konsantrasyonundan ve temas süresinden bağımsız olarak değerlendirildiğinde en düşük ve en yüksek inhibisyon değerleri % 3 - 45 aralığında tespit edilmiştir. Analiz sonuçları MK konsantrasyonuna bağlı olarak değerlendirildiğinde en yüksek inhibisyonun 0,7 mg/L B(a)P konsantrasyonunda 24. ve 72. saatlerde meydana geldiği tespit edilmiştir (Şekil 4.15 a).



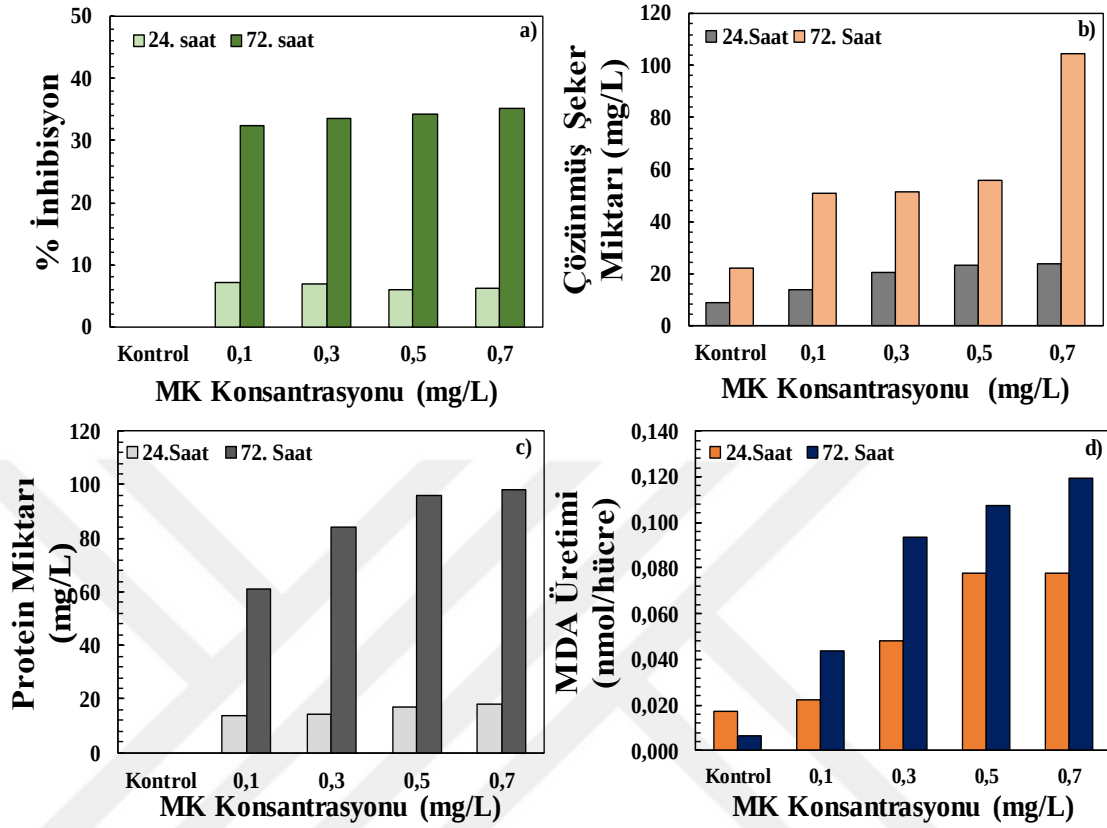
Şekil 4.14. B(a)P kirleticisine ait MDA üretim miktarı sonuçları a) Çok yumuşak SYS; b) Orta sert SYS; c) Çok sert SYS

Şekil 4.15 b’de çözünmüş şeker miktarının verildiği grafik incelendiğinde inhibisyon analizine benzer şekilde bir eğilimin olduğu tespit edilmiştir. MK konsantrasyonuna bağlı olarak çözünmüş şeker oranında artış gözlenirken en yüksek şeker miktarının 0,7 mg/L MK konsantrasyonunda tespit edilmiştir. Çözünmüş şeker miktarı temas süresi ve MK konsantrasyonlarından bağımsız olarak değerlendirildiğinde en düşük ve en yüksek değerler sırasıyla 14,204; 62,470 mg/L olarak hesaplanmıştır.

B(a)P kirleticisine ait Şekil 4.15 c’de verilen protein miktarı analizinin sonuçları incelendiğinde tespit edilen en yüksek protein miktarının 0,5 ve 0,7 mg/L MK konsantrasyonunda olduğu görülmüştür. 24 ve 72 saatlik analiz sonuçları karşılaştırıldığında 72 saatlik temas süresi sonucunda elde edilen protein miktarının 24 saatte elde edilen protein miktarından 3 ila 5 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.15 d’de B(a)P kirleticisine ait MDA üretim miktarları verilmektedir. MDA analiz sonuçları temas süreleri bakımından değerlendirildiğinde 72 saat temas süresi sonunda üretilen MDA miktarlarının 24 saatte üretilen MDA miktarlarından daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum algerde meydana gelen membran deformasyonunu açıklamaktadır. Bunun yanı sıra en düşük ve en yüksek MDA üretim miktarları sırasıyla 0,022 ve 0,078 nmol/hücre olarak tespit edilmiştir.

Şekil 4.16’da B(a)P kirleticisine maruz bırakılan *C.vulgaris* alglerine ait CAT, GSH ve SOD enzim analizlerinin sonuçları gösterilmektedir.

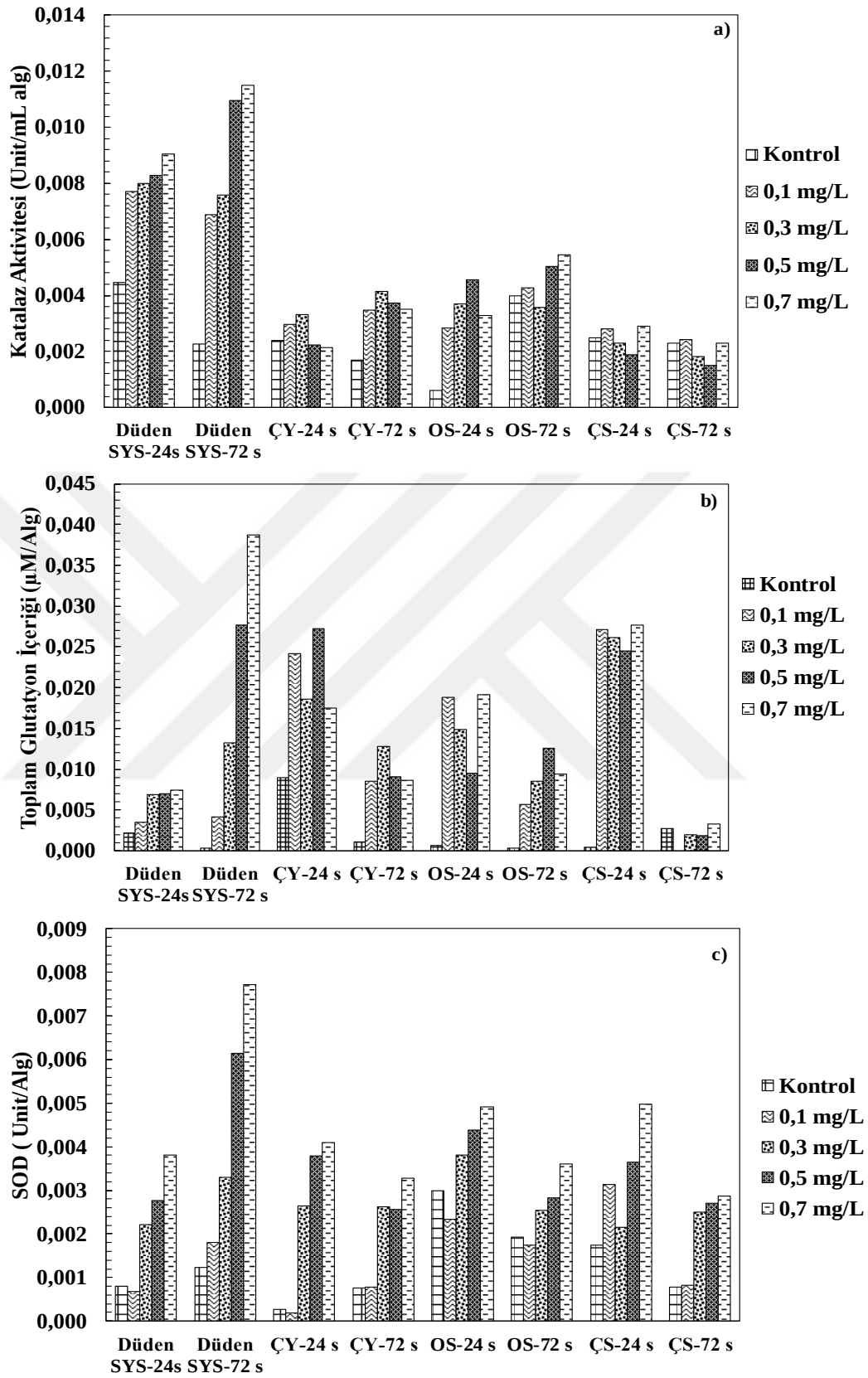


Şekil 4.15. B(a)P kirleticisine ait gerçek yüzeysel su analiz sonuçları

Şekil 4.16 a’da gerçek ve sentetik su örneklerine ait CAT aktivitesi sonuçları incelendiğinde; CAT aktivitesinin MK konsantrasyonuna ve temas süresine bağlı olarak artmış olduğu gözlenmektedir. B(a)P ve *C.vulgaris*’in ilk 24 saatlik temas süresi sonunda CAT üretimi 0,0069-0,009 Unit/alg arasında değişirken 72 saatlik süre sonunda ise 0,0068-0,0115 unit/alg arasında tespit edilmiştir. Aynı zamanda tüm B(a)P konsantrasyonlarında kontrol grubuna CAT üretiminin yüksek olduğu (1,7-5 kat) tespit edilmiştir. Bu durum gerçek yüzeysel su örneklerinde hazırlanmış olan sistem içerisinde alglerin enzim siteminde bir stresin varlığını göstermektedir. CAT sonuçları sentetik SYSler açısından değerlendirildiğinde ise en yüksek CAT sıralaması OS₇₂ (0,0054)>ÇY₇₂ (0,0046)>ÇS₇₂ (0,0024) şeklinde değişmiştir. CAT sonuçları gerçek ve sentetik yüzeysel su içeriklerine göre değerlendirildiğinde; gerçek yüzeysel su örneğindeki CAT seviyelerinin sentetik SYSlerde ki CAT seviyesinden yaklaşık olarak 1,6 kat (en yüksek CAT üretimine göre) daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.16-b’de glutatyon içeriğine ait analiz sonuçları verilmiştir. Düden yüzeysel suyuna ait GSSH sonuçları incelendiğinde sonuçların B(a)P konsantrasyon artışına bağlı olarak artmış olduğu ve aynı zamanda MK’ya maruz kalma süresine bağlı olarak yine GSSH artışının devam ettiği tespit edilmiştir. GSSH üretimi temas süresinden bağımsız olarak değerlendirildiğinde 0,0036-0,0388 μ M/alg arasında değiştiği tespit edilmiştir. En yüksek GSSH üretimi (0,7 mg/L B(a)P konsantrasyonu) 24. saatte 0,0074 μ M/alg olarak ölçülürken 72. Saatte aynı B(a)P konsantrasyonunda bu değerin 0,0388 μ M/alg olarak ölçüldüğü tespit edilmiştir.

GSSH sonuçları sentetik SYSlere göre değeriendirildiğinde; GSSH üretiminin üç SYS türü için 24. saatte üretilen GSSH miktarının 72. saatte üretilen GSSH miktarından daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.





Şekil 4.16. B(a)P + *C. vulgaris*'e ait enzim analizleri sonuçları a) CAT aktivitesi; b) GSSH içeriği; c) SOD

GSSH üretimleri en yüksek üretime bağlı olarak SYS içeriklerine göre değerlendirildiğinde $\text{ÇS}_{24} > \text{OS}_{72} > \text{ÇY}_{24}$ olarak sıralanmaktadır. GSSH üretimleri gerçek ve SYS içerikleri bakımından değerlendirildiğinde; her su çeşidinin, kontrol gruplarında üretilen GSSH miktarından daha yüksek miktarda GSSH ürettiği tespit edilmiştir. Bu durum CAT analizinde elde edilen sonuç gibi yine alg yapısında bir stresin varlığını göstermektedir.

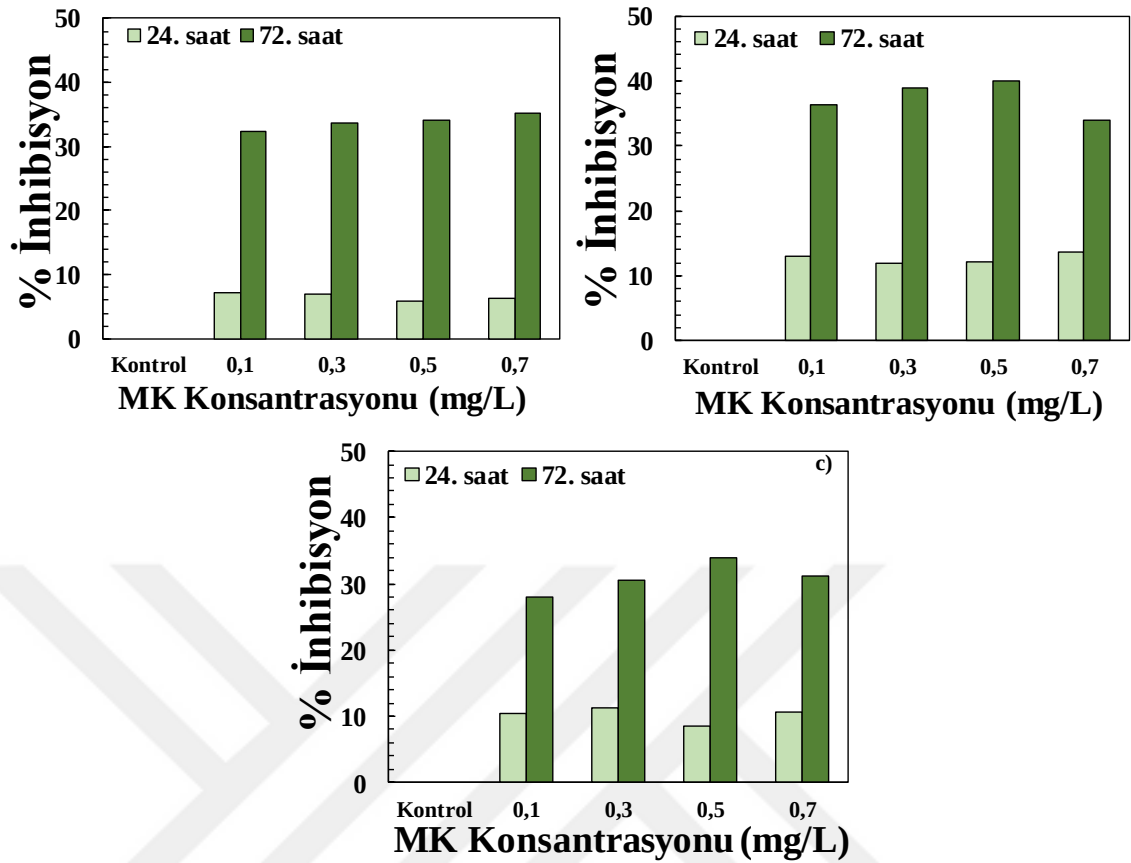
Şekil 4.16 c’de SOD analizine ait sonuçlar gösterilmektedir. Düden yüzeysel su örneğine ait SOD sonuçları incelendiğinde 24 saatlik temas süresi sonunda üretilen SOD miktarı 0,0007-0,0038 unit/alg arasında değişirken 72 saatlik temas süresi sonunda üretilen SOD miktarı artarak 0,0018-0,0077 unit/alg olarak değişmiştir. Sonuçlar B(a)P konsantrasyonu ve temas süresine bağlı olarak değerlendirildiğinde SOD üretiminin *C.vulgaris* üzerine olan strese bağlı olarak artış eğiliminde olduğu görülmektedir. SOD sonuçları SYS türlerine bağlı olarak değerlendirildiğinde ÇY_{72} , OS_{72} ve ÇS_{72} SYSleri için SOD üretimleri sırasıyla 0,0008-0,0033; 0,0018-0,0036; 0,0008-0,0029 unit/alg’dir. SOD analiz sonuçlarına göre eğilimin CAT ve GSSH analizlerine benzer şekilde olduğu görülmektedir. Üç su içeriğinde de SOD üretiminin 24 saatlik temas süresi sonunda en yüksek seviyeye ulaştığı tespit edilmiştir. Gerçek yüzeysel suya ait sonuçlar SYSlere ait sonuçlar ile karşılaştırıldığında; gerçek yüzeysel su örneğinde temas süresi ve MK konsantrasyonu arttıkça SOD üretiminin artmış olduğu ve SOD seviyesinin SYSlerde üretilenden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun sebebinin gerçek yüzeysel su içerisinde mevcut doğal organik maddenin MKların suyun içerisindeki davranışını etkilediğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

B(a)P+C. *vulgaris* etkileşimi enzim analizleri bakımından değerlendirildiğinde; özellikle stresin ilk 24 saatte daha yüksek olduğu sonraki temas sürelerinde bu stresin azalmış olabileceği tespit edilmiştir. Bu durum MK’nın sucul ortamda bulunma konsantrasyonu, tez çalışması kapsamında etki analizleri için kurulan deneysel sistemin MK konsantrasyonu bakımından kesikli olmasıyla ilişkili olabileceği düşünülmektedir.

İnhibisyon değerlerinin hesaplanması aşamasında gerçekleştirilen mikroskop altındaki sayım işlemleri sırasında, canlıların yapısındaki değişimlerin daha net ortaya konulması için lam üzerinden mikroskopik fotoğraf çekimi yapılmış ve ilgili sonuçlar EK 4’te verilmiştir.

4.2.2.3. PCB 28’e ait etki analizi sonuçları

PCB 28 kirleticisine ait inhibisyon değerlerinin gösterildiği grafikler Şekil 4.17’de verilmektedir. Çalışma sonuçlarından elde edilen verilere göre SYS örnekleri ve MK konsantrasyonlarından bağımsız olarak değerlendirildiğinde inhibisyon değerlerinin % 6 - 40 arasında değiştiği gözlenmektedir. İnhibisyon değerleri PCB 28 konsantrasyonlarından bağımsız olarak değerlendirildiğinde 72 saat sonundaki inhibisyon değerlerinin 24 saat sonundaki inhibisyon değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir.



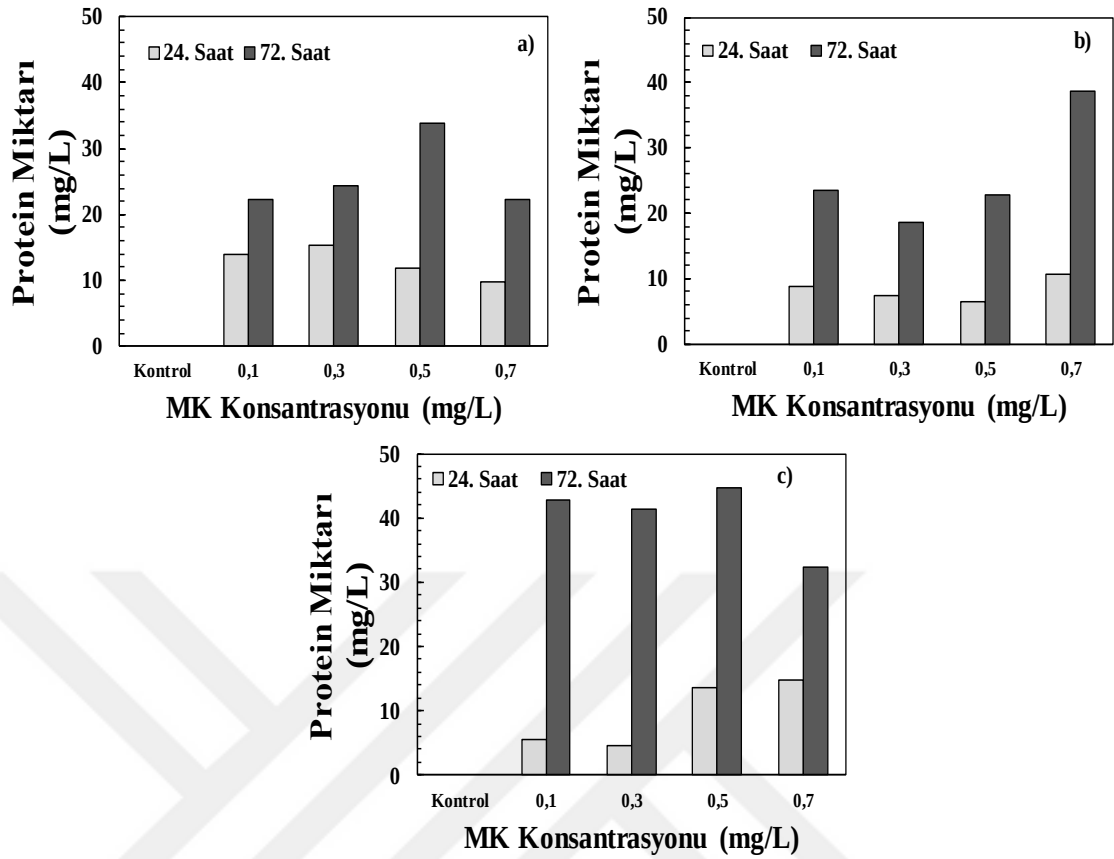
Şekil 4.17. PCB 28 kirleticisine ait alg inhibisyon sonuçları a) Çok yumuşak SYS; b) Orta sert SYS; c) Çok sert SYS

Şekil 4.18’de PCB 28 kirleticisine maruz bırakılan *C. vulgaris* yeşil alglerinin protein miktarı sonuçları verilmektedir. Protein miktarı sonuçları kirletici konsantrasyonları baz alınarak değerlendirildiğinde 24 ve 72 saatlik temas süresi sonunda genel olarak protein miktarının artma trendinde olduğu tespit edilmiştir. Bu artışın MK ile alglerin temas süresi sonunda membran yapısında meydana gelen deformasyonun, kalıtım materyali olan şeker ve protein gibi moleküllerin ortam içerisine dağılmasından kaynaklı olduğu tahmin edilmektedir. Kontrol grubu olan kirletici eklenmeyen deney seti sonuçları kirleticilerin bulunduğu deney seti ile karşılaştırıldığında meydana gelen değişim bu durumu açıklamaktadır.

Protein miktarı sonuçları SYS içeriğinden ve PCB 28 konsantrasyonlarından bağımsız olarak değerlendirildiğinde 4,642-44,621 mg/L olarak tespit edilirken kontrol grubunda ise protein miktarı 2,742 mg/L olarak tespit edilmiştir.

C.vulgaris’in kirleticiye vermiş olduğu stres cevapları sürekli artış şeklinde olmayıp en yüksek MK konsantrasyonu olan 0,7 mg/L MK konsantrasyonunda düşmüş olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin; sistem içerisinde bulunan organizmaların çeperlerinin tamamen parçalanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Protein ve çözünmüş şeker miktarındaki artış MKlardan kaynaklanan stresin *C.vulgaris* alg türü üzerindeki ekotoksik etkinin varlığını destekler niteliktedir.



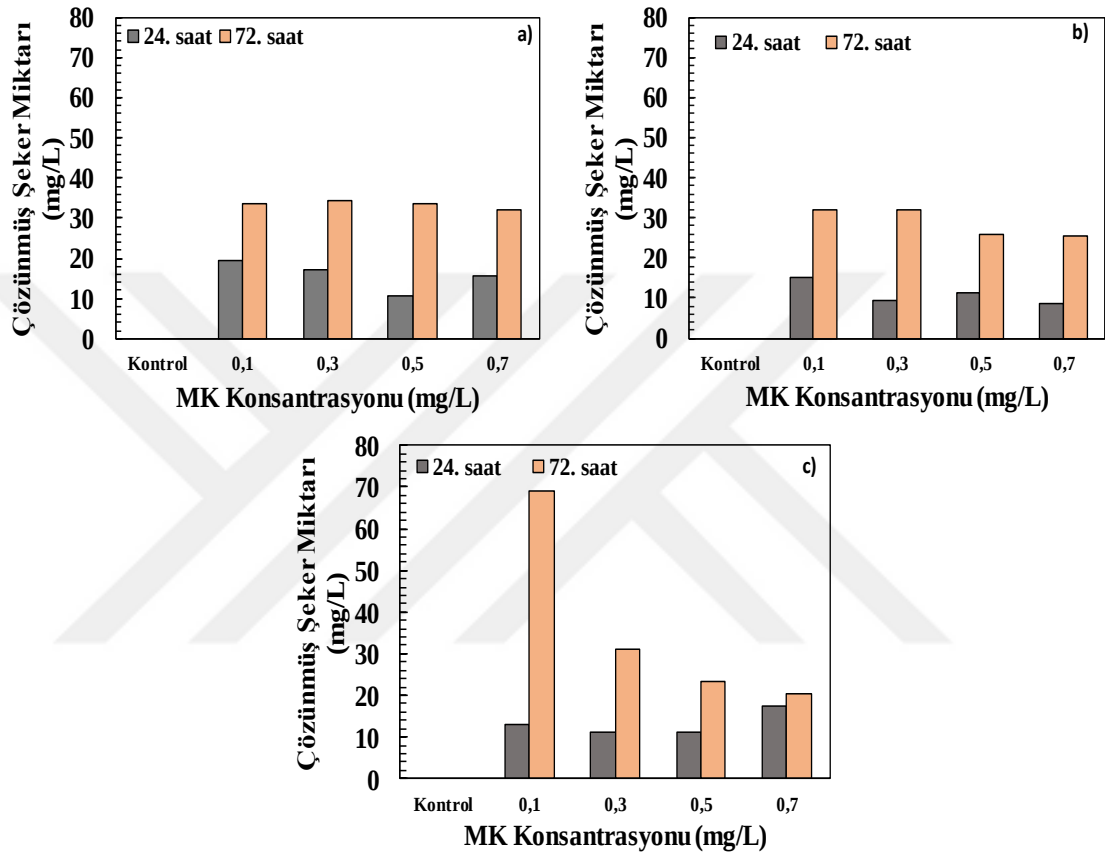
Şekil 4.18. PCB 28 kirleticisine ait protein miktarı sonuçları **a)** Çok yumuşak SYS; **b)** Orta sert SYS; **c)** Çok sert SYS

Şekil 4.19’da kontrol grubu ve 4 farklı PCB 28 konsantrasyonuna ait çözünmüş şeker analizi sonuçları gösterilmektedir. Çözünmüş şeker miktarları; genel olarak PCB 28 konsantrasyonundan ve SYS örneklerinden bağımsız olarak değerlendirildiğinde en yüksek ve en düşük şeker miktarının 34,5 ve 9,5 mg/L olarak tespit edilmiştir. Organizmaların farklı stres ortamlarında (su kalitesi, besin sıkıntısı, sıcaklık) bu ortamlara vermiş oldukları tepkilerin farklı olmasının beklenmesi normaldir. Söz konusu deney seti çok sert yüzeysel su ile hazırlanmış olup sertlik derecesi 280-320 mg/L aralığındadır. Ekotoksik etkilerin belirlenmesi çalışmalarında; test ortamları, kirletici konsantrasyonları ve blank aşamalarında, söz konusu etkinin tam olarak belirlenmesi ve çalışma kapsamında belirsizliğin ortadan kaldırılması için hassas yürütülmüştür. *C. vulgaris* yüzeysel sularda yaşayan yeşil alg familyasından bir mikroalg türüdür. Söz konusu deney setindeki su kalitesi çok sert su örneği aralığında bulunmaktadır. Her ne kadar kontrol grubunda yapılan çalışmalarda ekstrem bir durumla karşılaşılma olmasa da su içeriğinin ekotoksik etkinin etkili olmasına sebep olması kaçınılmazdır.

Şekil 4.19-c deki çözünmüş şeker konsantrasyonlarında meydana gelen düzensiz artış-azalışın ve özellikle en düşük MK konsantrasyonu olan 0,1 mg/L konsantrasyonda 72 saatlik temas süresinde en yüksek şeker miktarının tespit edilmesinin sebebinin organizma yapısında meydana gelen değişikliğin olduğu düşünülmektedir. Ancak bununla birlikte tüm MK konsantrasyonlarında 72. saatte tespit edilen çözünmüş şeker

miktarı 24. saatteki çözünmüş şeker miktarından yüksek olduğundan ekotoksik etkinin varlığından söz etmek mümkün görünmektedir.

Sonuçlar temas süreleri bakımından değerlendirildiğinde en yüksek şeker miktarının genel olarak 72. saatlik temas süresi sonunda gerçekleştirilen analizlerde özel olarak bir PCB 28 konsantrasyonun öne çıkmadığı genel olarak çözünmüş şeker miktarının değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir.

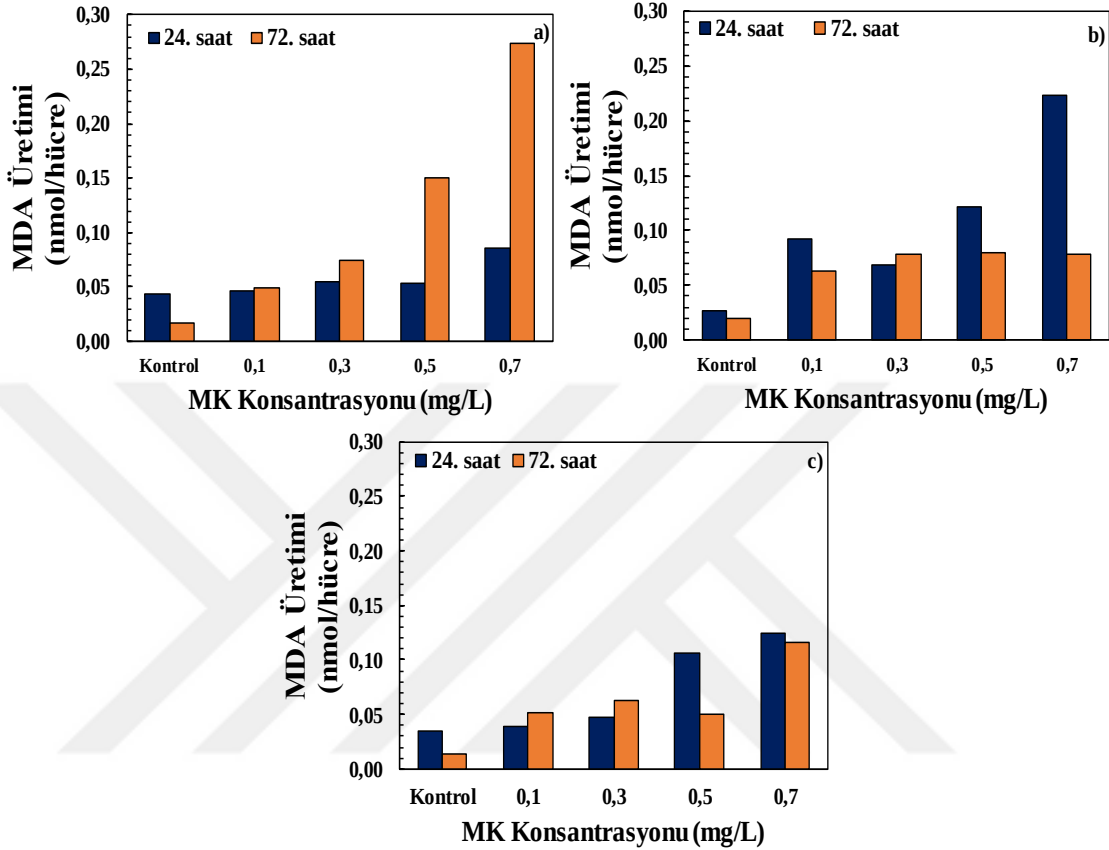


Şekil 4.19. PCB 28 kirleticisine ait çözünmüş şeker miktarı sonuçları **a)** Çok yumuşak SYS; **b)** Orta sert SYS; **c)** Çok sert SYS

Şekil 4.20’de Malondialdehit (MDA) üretim miktarlarına ait sonuçlar gösterilmektedir. MDA üretim miktarları, MDA konsantrasyonunun hesaplanması deney setinde yer alan canlı hücre sayısına oranlanmasıyla elde edilmiştir. Buna göre en yüksek MDA üretimi 0,273 nmol/hücre olarak 72 saat temas süresi sonunda tespit edilirken en düşük MDA üretim miktarı 0,0487 nmol/hücre olarak tespit edilmiştir. MDA üretim miktarları SYS içeriklerine göre değerlendirildiğinde en etkili su örneğinin çok yumuşak SYS türüne ait olduğu görülmektedir. Her üç sentetik SYS türünde de üretilen MDA miktarının kontrol grubundan yüksek olduğu organizmanın stres içerisinde olduğu söylenebilmektedir.

Özellikle PCB 28 için gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre; doğal sularda bulunan doğal organik maddelerin kirletici için kararlı duruma geçmesini sağlayan önemli bir parametre olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte yine PCB 28

kirleticisinin fizikokimyasal yapısındaki nonpolar olma durumunda kirleticinin sucul ortamlarda kararsız bir davranış göstermesine sebep olmaktadır. Söz konusu bu durumların çözünmüş şeker, MDA ve kısmi olarak protein miktarlarında meydana düzensiz eğilimin sebebi olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.20. PCB 28 kirleticisine ait MDA üretim miktarı sonuçları **a)** Çok yumuşak SYS; **b)** Orta sert SYS; **c)** Çok sert SYS

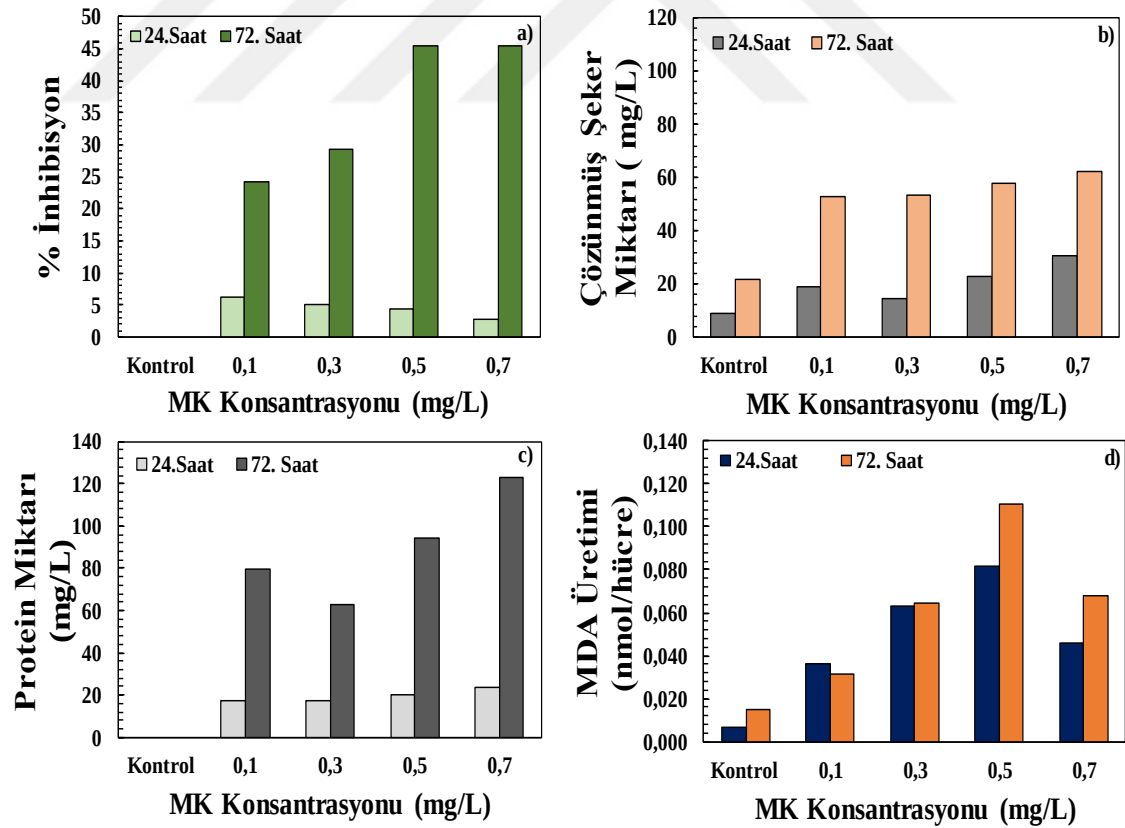
PCB 28 konsantrasyonuna bağlı olarak MDA üretim miktarında bir artış trendi meydana tespit edilmezken genel olarak 24 ve 72 saatlik analizler sonucunda MDA üretim miktarında artışların olduğu gözlenmektedir. MDA üretim miktarları SYS içerikleri baz alınarak değerlendirildiğinde ise orta sert SYS içeriğindeki MDA üretim miktarının genel olarak diğer 2 SYS örneğine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Anazlilerde gerçek yüzeysel su örneği olarak kullanılan düden çayına ait analiz sonuçları Şekil 4.21 a-d'de verilmektedir. % inhibisyon analizleri kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda, MK konsantrasyonu arttıkça alglerde meydana gelen inhibisyonun genel olarak artmış olduğu tespit edilmiştir. İnhibisyon sonuçları MK konsantrasyonundan ve temas süresinden bağımsız olarak değerlendirildiğinde en düşük ve en yüksek inhibisyon değerleri % 2 ila % 56 aralığında tespit edilmiştir. Analiz sonuçları MK konsantrasyonuna bağlı olarak değerlendirildiğinde en yüksek inhibisyonun 0,7 mg/L PCB 28 konsantrasyonunda 72. saatte meydana geldiği tespit edilmiştir.

Şekil 4.21'a da çözünmüş şeker miktarının verildiği grafik incelendiğinde inhibisyon analizine benzer şekilde bir eğilimin olduğu tespit edilmiştir. MK konsantrasyonuna bağlı olarak çözünmüş şeker oranında artış gözlenirken en yüksek şeker miktarının 0,7 mg/L MK konsantrasyonunda tespit edilmiştir. Çözünmüş şeker miktarı temas süresi ve MK konsantrasyonlarından bağımsız olarak değerlendirildiğinde en düşük ve en yüksek değerler sırasıyla 14,204; 62,470 mg/L olarak hesaplanmıştır.

PCB 28 kirleticisine ait Şekil 4.21 c'de verilen protein miktarı analizinin sonuçları incelendiğinde tespit edilen en yüksek protein miktarının 0,5 ve 0,7 mg/L MK konsantrasyonunda olduğu görülmüştür. 24 ve 72 saatlik analiz sonuçları karşılaştırıldığında 72 saatlik temas süresi sonucunda elde edilen protein miktarının 24 saatte elde edilen protein miktarından 3 ila 5 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.21 d'de PCB 28 kirleticisine ait MDA üretim miktarları verilmektedir. MDA sonuçları MK konsantrasyonundan bağımsız olarak değerlendirildiğinde en yüksek MDA üretimi 0,7 mg/L MK konsantrasyonunda 0,111 nmol/hücre olarak tespit edilmiştir. Buna karşılık en düşük MDA üretimi ise 0,032 nmol/hücre olarak 0,1 mg/L MK konsantrasyonunda tespit edilmiştir. MDA sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde ise MK konsantrasyon artışına bağlı olarak MDA üretiminin artmış olduğu ancak en yüksek MK konsantrasyonu olan 0,7 mg/L MK konsantrasyonunda meydana gelen ciddi düşüşün algı membran yapısının tamamen kaybolmasından ve membrandan stres indikatörü olarak MDA üretiminin gerçekleşmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.21. PCB 28 kirleticisine ait analiz sonuçları

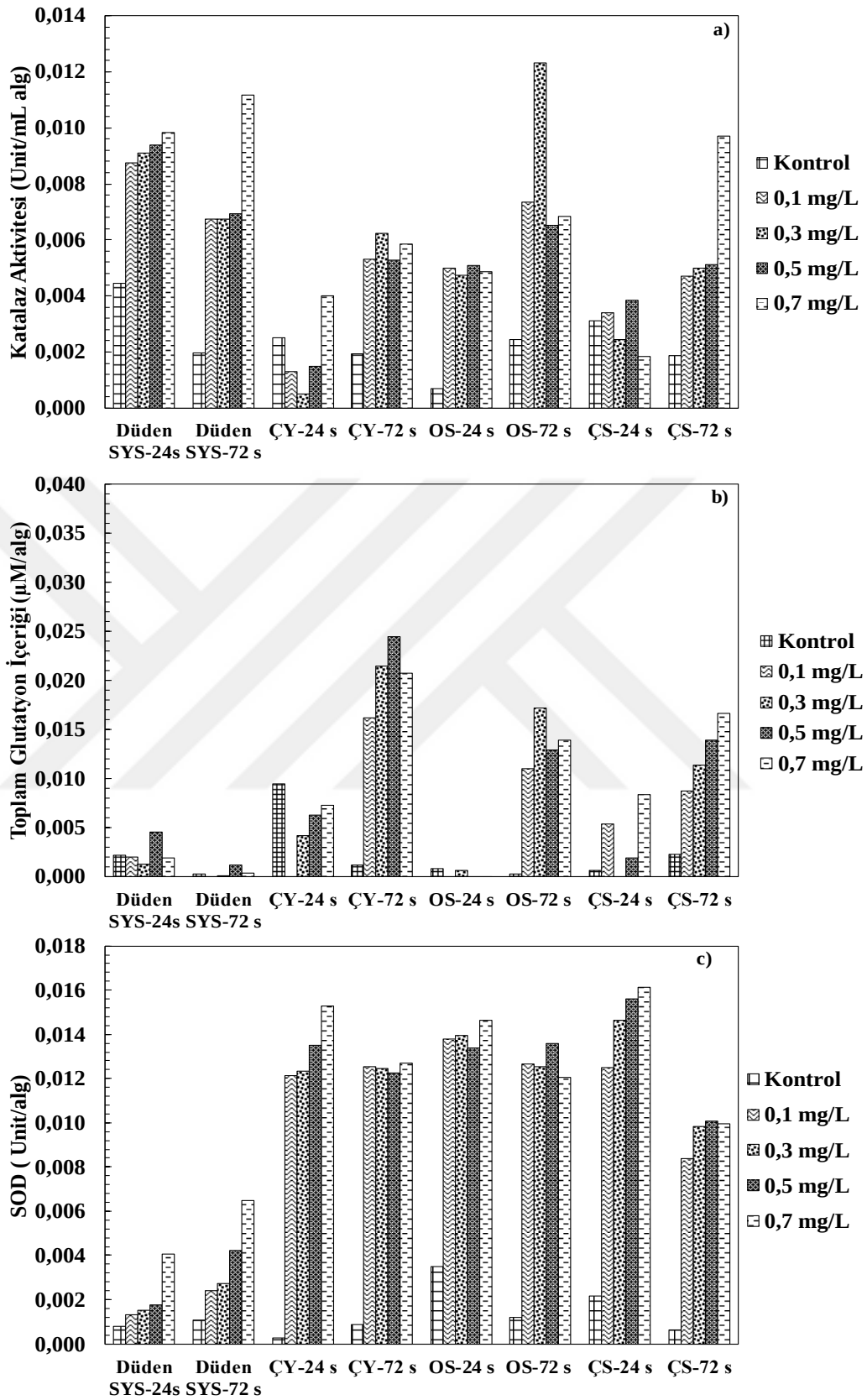
Şekil 4.22 a, b ve c’de PCB 28 kirleticisine maruz bırakılan *C.vulgaris* alglerine ait CAT, GSH ve SOD enzim analizlerinin sonuçları gösterilmektedir. Şekil 4.22 a’da gerçek ve sentetik su örneklerine ait CAT aktivitesi sonuçları incelendiğinde; CAT aktivitesinin MK konsantrasyonuna ve temas süresine bağlı olarak artmış olduğu tespit edilmiştir. B(a)P ve *C.vulgaris*’in ilk 24 saatlik temas süresi sonunda CAT üretimi 0,0087-0,0098 Unit/alg arasında değişirken 72 saatlik süre sonunda ise 0,0067-0,0112 unit/alg arasında tespit edilmiştir. Aynı zamanda tüm PCB 28 konsantrasyonlarında kontrol grubuna göre CAT üretiminin yüksek olduğu (2-6 kat) tespit edilmiştir. Bu durum gerçek yüzeysel su örneklerinde hazırlanmış olan sistem içerisinde alglerin enzim siteminde bir stresin varlığını göstermektedir. CAT sonuçları sentetik SYSler açısından değerlendirildiğinde ise en yüksek CAT sıralaması OS₇₂ (0,0123)>ÇS₇₂ (0,0097)>ÇY₇₂ (0,0062) şeklinde hesaplanmıştır. CAT sonuçları gerçek ve sentetik yüzeysel su içeriklerine göre değerlendirildiğinde; gerçek yüzeysel su örneğindeki CAT seviyelerinin sentetik SYSlerde ki CAT seviyelerinde çok büyük bir fark olmadığı tespit edilmiştir.

Şekil 4.22 b’de GSSH içeriğine ait analiz sonuçları verilmiştir. Düden yüzeysel suyuna ait sonuçlara göre GSSH seviyesi ile PCB 28 konsantrasyon arasında pozitif bir ilişkinin bulunmadığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte PCB 28 kirleticisi ve GSSH analizi özelinde özellikle 72. saat analizlerinde üretilen antioksidan enzim seviyesinin oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. GSSH üretimi temas süresinden bağımsız olarak değerlendirildiğinde 0,0036-0,0388 µM/alg arasında değiştiği tespit edilmiştir. En yüksek GSSH üretimi (0,7 mg/L B(a)P konsantrasyonu) 24. saatte 0,0074 µM/alg olarak ölçülürken 72. saatte aynı B(a)P konsantrasyonunda bu değerin 0,0388 µM/alg olarak ölçüldüğü tespit edilmiştir. GSSH sonuçları sentetik SYSlere göre değerlendirildiğinde; GSSH üretiminin üç su örneği için ilk 24 saatte 72. saatte üretilen GSSH miktarından daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun sebebinin sistem içerisinde antioksidan enzimlerin canlı algler tarafından üretilmiş olmasıdır. PCB 28 alg inhibisyon sonuçları incelendiğinde en yüksek inhibisyon değerinin % 40 civarında olduğu görülmektedir. Bu durumda alglerin yarısından fazlasının sistem içerisinde halen bulunduğu anlamına gelmektedir. Bu durumda PCB 28 alg etkileşiminde meydana gelen düşük GSSH miktarının sebebini açıklamaktadır.

Şekil 4.22 c’de SOD analizine ait sonuçlar gösterilmektedir. Düden yüzeysel su örneğine ait SOD sonuçları incelendiğinde 24 saatlik temas süresi sonunda üretilen SOD miktarı 0,00130-0,0041 unit/alg arasında değişirken 72 saatlik temas süresi sonunda üretilen SOD miktarı artarak 0,0024-0,0065 unit/alg olarak değişmiştir. PCB 28 konsantrasyonu ve temas süresine bağlı olarak değerlendirildiğinde SOD üretiminin *C.vulgaris* üzerine olan strese bağlı olarak artış eğiliminde olduğu görülmektedir. SOD sonuçları SYS türlerine bağlı olarak değerlendirildiğinde ÇY₇₂, OS₇₂ ve ÇS₇₂ SYSleri için SOD üretimleri sırasıyla 0,0122-0,0127; 0,0121-0,0136; 0,0084-0,0101 unit/alg’dır. Üç SYS içeriğinde de SOD üretiminin 24 ve 72 saatlik temas süreleri sonunda seviyelerinin yakın olduğu tespit edilmiştir. Gerçek yüzeysel suya ait sonuçlar, SYSlere ait sonuçlar ile karşılaştırıldığında; gerçek yüzeysel su örneğinde temas süresi ve MK konsantrasyonu arttıkça SOD üretiminin artmış olduğu ve SOD seviyesinin SYSlerde üretilenden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. SOD üretimi gerçek yüzeysel su örneğinde temas süresi ve MK konsantrasyonuna bağlı olarak artma eğiliminde olmasına rağmen en yüksek SOD üretimi ÇS SYS’ye ait 0,7 mg/L PCB 28 konsantrasyonunda 0,0161 unit/alg olarak tespit edilmiştir.

İnhibisyon değęerlerinin hesaplanması aşamasında gerçekleştirilen mikroskop altındaki sayım işlemleri sırasında, canlıların yapısındaki değışimlerin daha net ortaya konulması için lam üzerinden mikroskopik fotoğraf çekimi yapılmış ve ilgili sonuçlar EK 5'te verilmiştir.



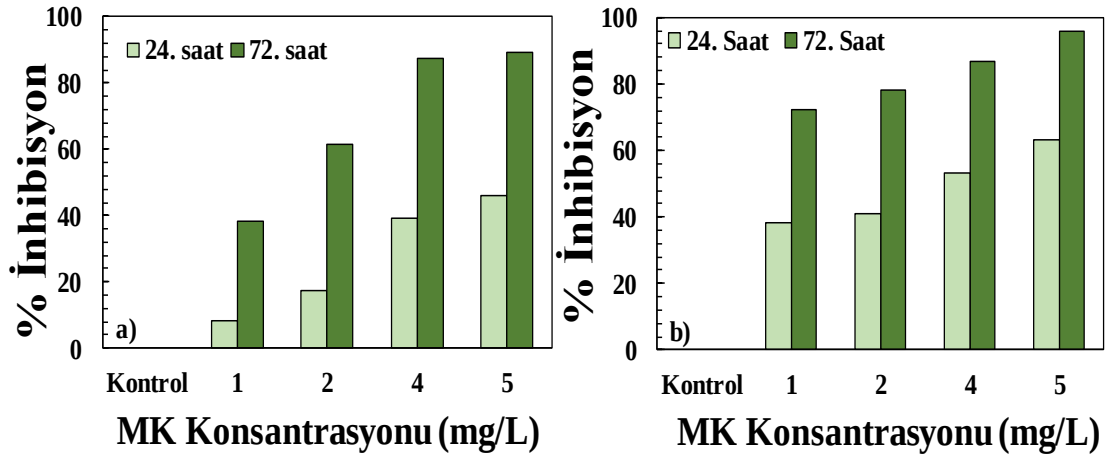


Şekil 4.22. PCB 28+ *C. vulgaris*'e ait enzim analizleri sonuçları a) CAT aktivitesi; b) GSSH içeriği; c) SOD

4.2.3. Sentetik ve Gerçek Deniz Suyu Örneklerine Ait Analiz Sonuçları

4.2.3.1. Bisfenol A'ya ait etki analizi sonuçları

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda Bisfenol A (BPA) kirleticisine ait inhibisyon analizi sonuçları Şekil 4.23 a ve b'de verilmektedir. ISO 10253 yöntemlerine göre uygulanan ekotoksik etki testini takiben tripan mavisi azo boyası ile boyama yapılmış ve canlı/ölü hücrelerin ayrımı gerçekleştirilmiştir. % inhibisyon canlı hücrelerin kontrol grubundaki alg sayısına oranlanmasıyla hesaplanmıştır. Şekil 4.23 a'da sentetik deniz suyu a ait inhibisyon analiz sonuçları verilmektedir. İnhibisyon sonuçları MK konsantrasyonuna bağlı olarak değerlendirildiğinde MK konsantrasyonu arttıkça inhibisyon değerlerinin artmış olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar temas süresi ve MK konsantrasyonu dikkate alınmaksızın değerlendirildiğinde inhibisyon değerlerinin % 8-89 arasında olduğu tespit edilmiştir. En yüksek inhibisyon değeri 72 saatlik temas süresi sonunda % 89 olarak tespit edilmiştir. Gerçek deniz suyu örnekleriyle yapılan inhibisyon testi sonuçları Şekil 4.23 b'de gösterilmektedir. Gerçek deniz suyu örnekleriyle yapılan inhibisyon testleri sonucunda sentetik su örneğindeki inhibisyon değerlerine benzer şekilde sonuçların ortaya çıktığı tespit edilmiştir. İnhibisyon analizinden elde edilen sonuçlar MK konsantrasyonu ve temas süresinden bağımsız olarak değerlendirildiğinde en yüksek ve en düşük inhibisyon değerleri %38 ile 96 arasında tespit edilmiştir. En yüksek inhibisyon değeri 72 saatlik temas süresi sonunda 5 mg/L BPA konsantrasyonunda % 96 olarak tespit edilmiştir. Sentetik deniz suyu ile gerçek deniz suyu inhibisyon değerleri karşılaştırıldığında 72 saatlik temas süresi sonucunda inhibisyon yakın değerlerde olduğu ancak 24 saatlik temas süresi sonunda gerçek deniz suyu ile yapılan testlerde BPA'nın C. vulgaris üzerinde daha yüksek ekotoksik etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.



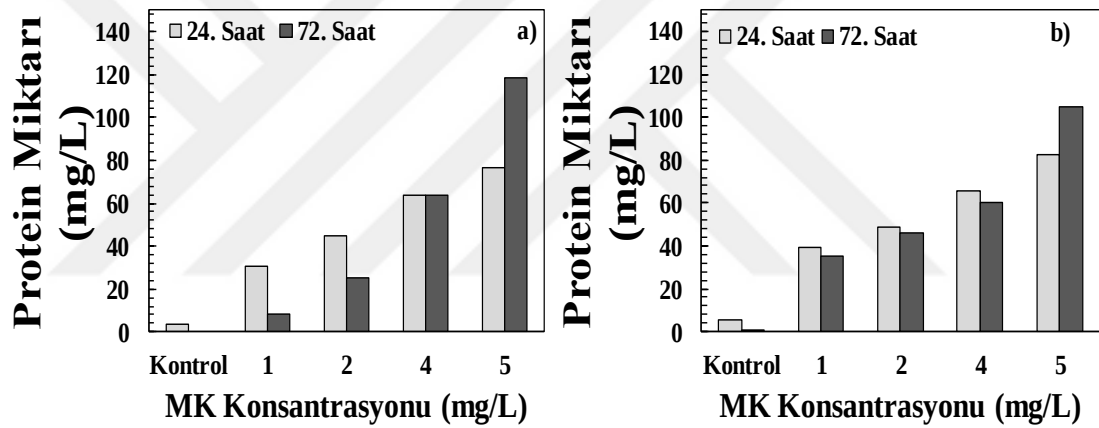
Şekil 4.23. Bisfenol A kirleticisine ait *P. tricornutum* inhibisyon sonuçları:

a) Sentetik Deniz Suyu; b) Gerçek Deniz Suyu

Şekil 4.24 a ve b’de sentetik ve gerçek deniz suyuna ait protein miktarı analiz sonuçları verilmektedir. Sentetik ve gerçek deniz suyuna ait protein miktarı analiz sonuçları kontrol grubundakilerden daha yüksek olarak tespit edilmiştir.

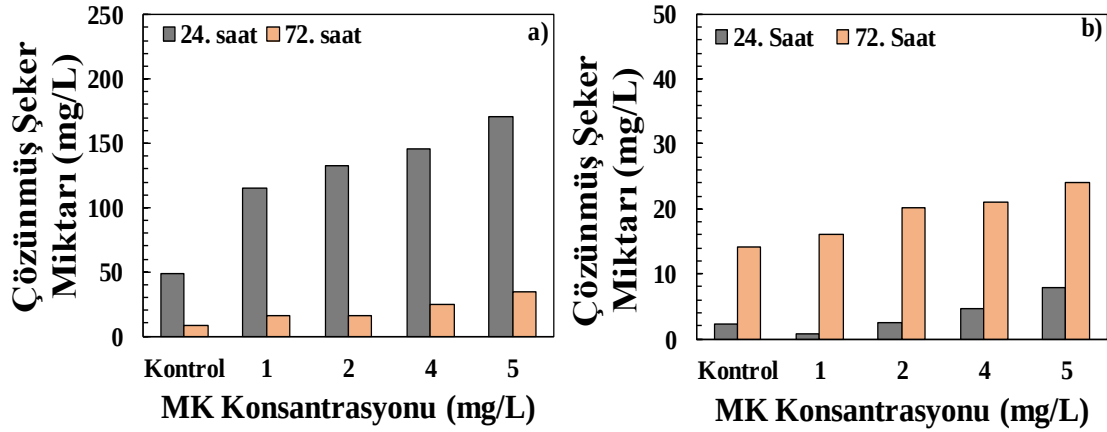
Şekil 4.24 a’da sentetik deniz suyu ile hazırlanmış olan MK solüsyonlarının protein miktarına olan etkileri gösterilmektedir. Sonuçlar MK konsantrasyonundan bağımsız olarak değerlendirildiği en yüksek ve en düşük protein miktarı 8,169-118,604 mg/L arasında değiştiği gözlenmiştir. MK konsantrasyonu arttıkça ekotoksik etkinin artmasından dolayı membran deformasyonu gerçekleştiğinden protein miktarının artmış olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.24 b’de ise gerçek deniz suyu ile hazırlanmış MK solüsyonlarının *P.tricornutum* türlerinin protein miktarı üzerine olan etkileri gösterilmektedir. Sentetik deniz suyunda meydana gelen MK konsantrasyonu artışıyla beraber artma trendi gerçek deniz suyunda temas süresi sonu olan 72. saatte gözlenmiştir. En yüksek çözünmüş şeker miktarı 5 mg/L BPA konsantrasyonunda 104,626 mg/L olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.24. BPA kirleticisine ait protein miktarı sonuçları a) Sentetik Deniz Suyu; b) Gerçek Deniz Suyu

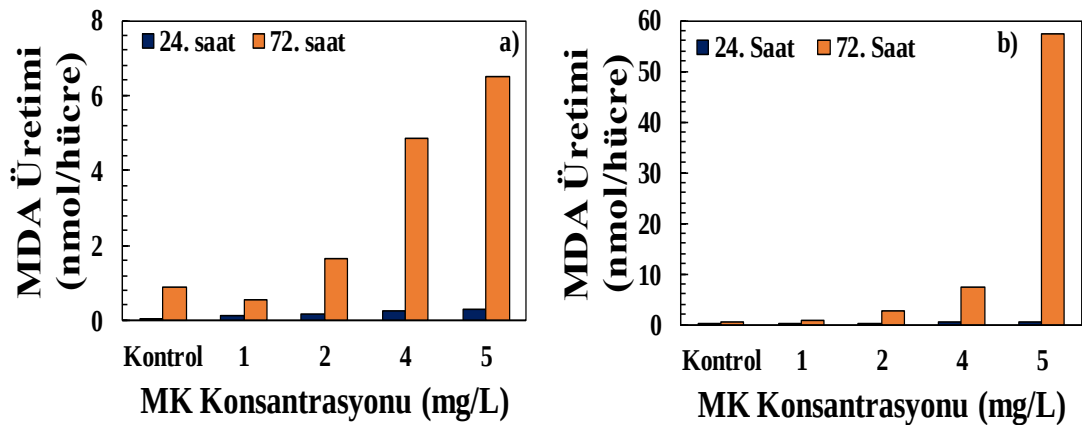
Şekil 4.25’ a ve b’de sentetik ve gerçek deniz suyunda gerçekleştirilmiş etki analizleri sonucunda çözünmüş şeker miktarına ait sonuçlar gösterilmektedir. Şekil 4.25 a’da sentetik deniz suyunda gerçekleştirilen etki analizi sonucunda çözünmüş şeker miktarı 15,95-170,25 mg/L arasında tespit edilmiştir. Genel olarak MK konsantrasyonu arttıkça sistem içerisindeki çözünmüş şeker miktarı artarken en yüksek şeker miktarı 24. saatte mg/L BPA konsantrasyonunda 170,25 mg/L olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.25 b’de gerçek deniz suyuna ait çözünmüş şeker miktarı sonuçları gösterilmektedir. Analiz sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde 0,787 ile 23,989 mg/L aralığında tespit edilmiştir. En yüksek çözünmüş şeker miktarı 5 mg/L BPA konsantrasyonunda 23,989 (72 saat) olarak tespit edilirken en düşük miktar ise 1 mg/L BPA konsantrasyonunda 0,787 (24 saat) olarak tespit edilmiştir.



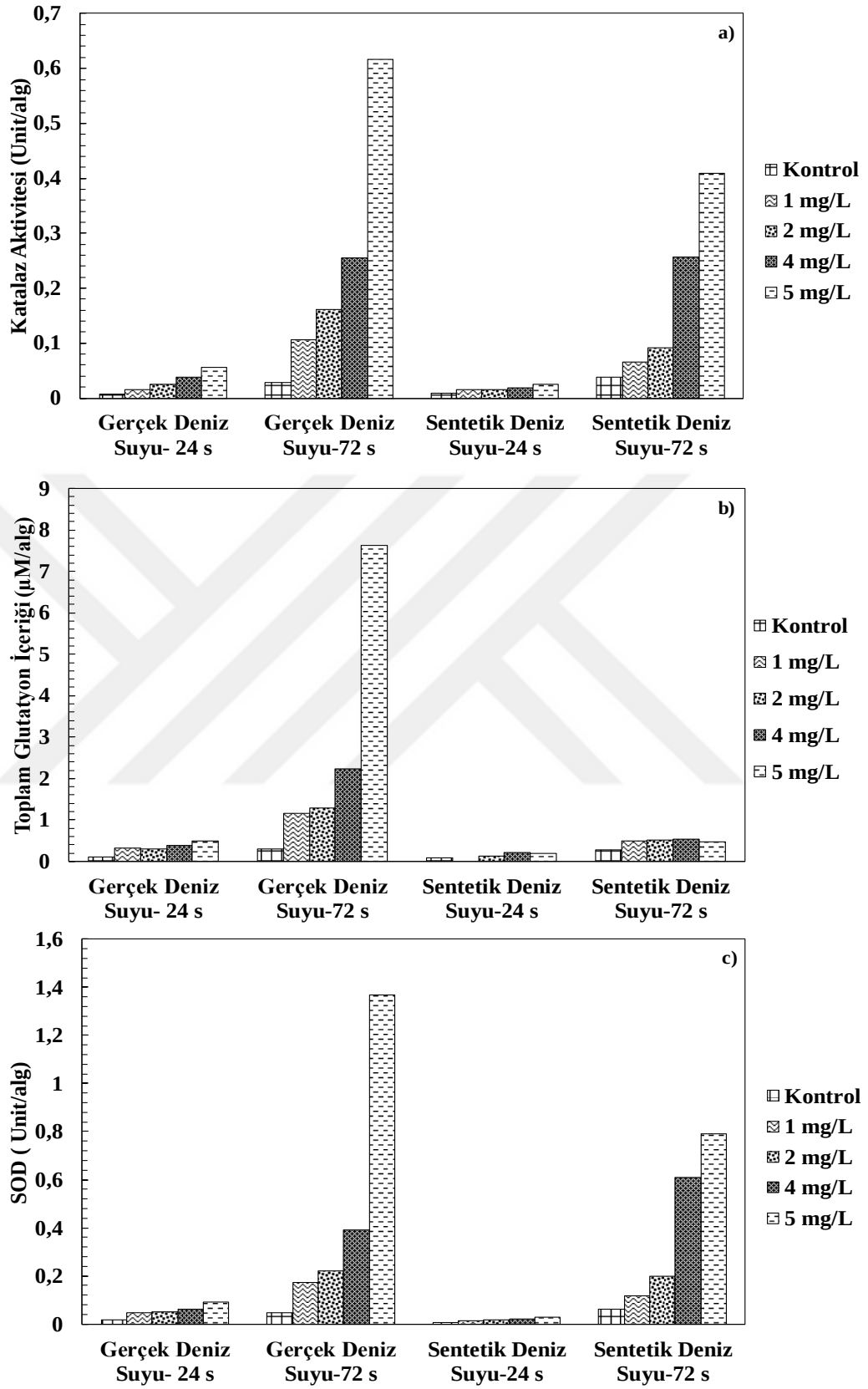
Şekil 4.25. BPA kirleticisine ait çözünmüş şeker miktarı sonuçları **a)** Sentetik Deniz Suyu; **b)** Gerçek Deniz Suyu

MDA analizi kapsamında sentetik ve gerçek deniz sularında gerçekleştirilen analiz sonuçları Şekil 4.26 a ve b’de gösterilmektedir. Şekil 4.26 a’da gösterilen sentetik deniz suyuna ait sonuçlar incelendiğinde MDA miktarının MK konsantrasyonuna bağlı olarak artmış olduğu görülmektedir. En yüksek ve en düşük MDA üretimi 5 mg/L ve 1 mg/L BPA konsantrasyonunda 0,138 ve 6,500 nmol/alg olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.26 b’de gerçek deniz suyuna ait MDA üretim sonuçları gösterilmektedir. 24. saatte elde edilen sonuçlar çok düşük olmakla birlikte kontrol grubunda üretilen MDA miktarından yüksek olarak tespit edilmiştir. 72. saatte elde edilen MDA sonuçları değerlendirildiğinde ise sonuçların MK konsantrasyon artışıyla beraber artmış olduğu tespit edilmiştir. En yüksek ve en düşük MDA üretimi 0,244 ve 57,417 olarak tespit edilmiştir.

Sentetik ve gerçek deniz suyundan elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde gerçek deniz suyunda MDA üretim miktarının sentetik deniz suyuna kıyasla oldukça yüksek olduğu yaklaşık olarak 8 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.26. BPA kirleticisine ait MDA üretim miktarı sonuçları **a)** Sentetik Deniz Suyu; **b)** Gerçek Deniz Suyu



Şekil 4.27. BPA+*P. tricornutum*'a ait enzim analizleri sonuçları a) CAT aktivitesi; b) GSSH içeriği; c) SOD

Şekil 4.27 a, b ve c’de BPA kirleticisine maruz bırakılan *P.tricornutum* alglerine ait CAT, GSH ve SOD enzim analizlerinin sonuçları gösterilmektedir. Gerçek ve sentetik deniz suyu örneklerine ait CAT aktivitesi sonuçları incelendiğinde; CAT aktivitesinin MK konsantrasyonuna ve temas süresine bağlı olarak artmış olduğu tespit edilmiştir. BPA ve *P.tricornutum*’un ilk 24 saatlik temas süresi sonunda CAT üretimi 0,016-0,056 Unit/alg arasında değişirken 72 saatlik süre sonunda ise 0,106-0,617 unit/alg arasında değiştiği tespit edilmiştir. Aynı zamanda tüm BPA konsantrasyonlarında kontrol grubuna göre CAT üretiminin yüksek olduğu (1,5-2 kat) tespit edilmiştir. Bu durum gerçek deniz suyu örneklerinde hazırlanmış olan sistem içerisinde alglerin enzim siteminde bir stresin varlığını göstermektedir. Sentetik deniz suyuna CAT sonuçları değerlendirildiğinde; özellikle 72 saat temas süresi sonunda BPA’ya maruz bırakılmış alglerde kontrol grubuna göre daha yüksek CAT üretiminin meydana geldiği tespit edilmiştir. CAT sonuçları gerçek ve sentetik deniz su örneklerine göre değerlendirildiğinde; gerçek deniz suyu örneğindeki CAT seviyelerinin sentetik deniz suyuna CAT seviyelerinde çok büyük bir fark olmadığı tespit edilmiştir.

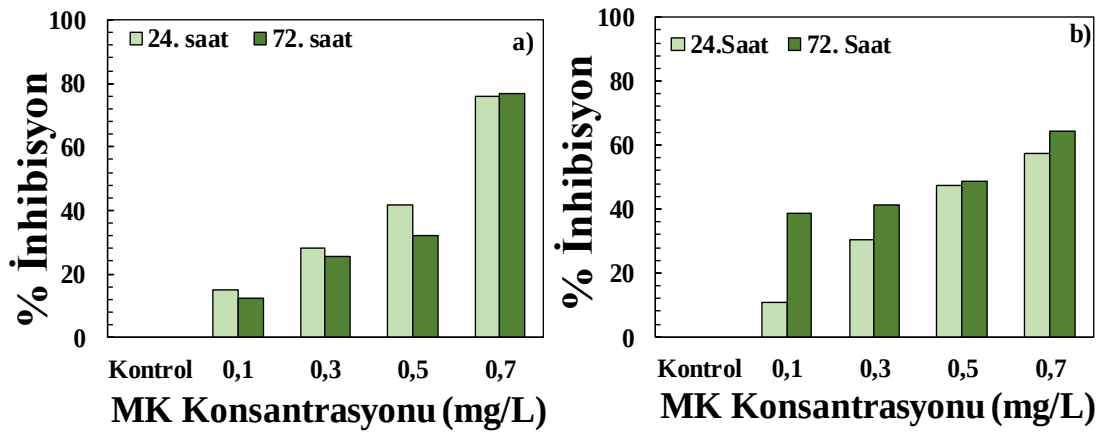
Şekil 4.27 b’de GSSH içeriğine ait analiz sonuçları verilmiştir. Gerçek deniz suyuna ait sonuçlara göre GSSH seviyesi ile BPA konsantrasyonu arasında pozitif ilişkinin bulunduğu MK konsantrasyon artışına bağlı olarak GSSH seviyesinde artış meydana geldiği tespit edilmiştir. GSSH üretimi temas süresinden bağımsız olarak değerlendirildiğinde 0,00908-0,423 μM /alg arasında değiştiği tespit edilmiştir. En yüksek GSSH üretimi (5 mg/L BPA konsantrasyonu) 72. saatte 0,423 μM /alg olarak tespit edilmiştir. Sentetik deniz suyuna ait GSSH sonuçları değerlendirildiğinde; GSSH üretiminin olduğu ancak gerçek deniz suyuna oranla oldukça düşük seviyede olduğu görülmektedir. Sentetik deniz suyu için GSSH sonuçları, temas süresi ve BPA konsantrasyonundan bağımsız olarak değerlendirildiğinde 0,0801-0,526 μM /alg arasında olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.27 c’de SOD analizine ait sonuçlar gösterilmektedir. Gerçek deniz su örneğine ait SOD sonuçları incelendiğinde 24 saatlik temas süresi sonunda üretilen SOD miktarı 0,044-0,092 unit/alg arasında değişirken 72 saatlik temas süresi sonunda üretilen SOD miktarı artarak 0,17-1,36 unit/alg olarak değişmiştir. BPA konsantrasyonu ve temas süresine bağlı olarak değerlendirildiğinde SOD üretiminin *P.tricornutum* üzerine olan strese bağlı olarak artış eğiliminde olduğu görülmektedir. Sentetik deniz suyuna ait SOD sonuçları incelendiğinde en düşük 0,014 unit/alg en yüksek SOD üretimi ise 0,79 unit/alg olarak tespit edilmiştir. Gerçek ve sentetik deniz suyuna ait SOD sonuçları karşılaştırıldığında; gerçek deniz suyunda uygulanan etki testleri sonucunda üretilen SOD miktarının MK konsantrasyonu ve temas süresine bağlı olarak artmış olduğu ve SOD seviyesinin sentetik deniz suyundaki mevcut SOD seviyesinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Tez çalışması kapsamında yeşil alg ve BPA kirleticisinin kullanıldığı etki analiz sonuçları kahverengi alg BPA kirleticisine ait sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde; *C.vulgaris*’in *P.tricornutum*’a göre daha dayanıklı olduğu, gerçekleştirilen etki analizleri kapsamında tespit edilmiştir.

4.2.3.2. Benzo(a)Piren'e ait etki analizi sonuçları

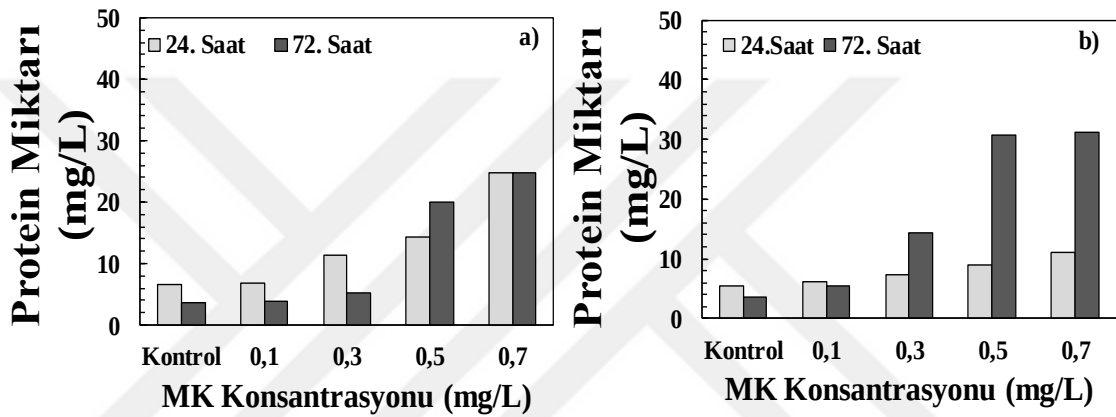
Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda B(a)P kirleticisine ait inhibisyon analizi sonuçları Şekil 4.28 a ve b'de verilmektedir. OECD 2002 yöntemlerine göre uygulanan ekotoksik etki testini takiben tripan mavisi azo boyası ile boyama yapılmış ve canlı/ölü hücrelerin ayrımı gerçekleştirilmiştir. % inhibisyon; deney ortamındaki canlı hücrelerin, kontrol ortamındaki alg sayısına oranlanmasıyla hesaplanmıştır. Şekil 4.28a'da sentetik deniz suyuna ait inhibisyon analiz sonuçları verilmektedir. 24. ve 72. saatteki sonuçların MK konsantrasyonu arttıkça inhibisyon değerlerinin artmış olduğu görülmektedir. B(a)P kirleticisinin kahverengi algler üzerine olan inhibisyon değeri % 12 ile % 78 aralığında tespit edilmiştir. En yüksek inhibisyon değeri 72 saatlik temas süresi sonunda 0,7 mg/L B(a)P konsantrasyonunda % 77 olarak tespit edilmiştir. Gerçek deniz suyu örnekleriyle yapılan inhibisyon testi sonuçları Şekil 4.28 b'de gösterilmektedir. Gerçek deniz suyu örnekleriyle yapılan inhibisyon testleri sonucunda sentetik su örneğindeki inhibisyon değerlerine benzer sonuçların ortaya çıktığı ancak sentetik deniz suyu oranla daha düşük inhibisyon değerleri tespit edilmiştir. İnhibisyon analizinden elde edilen sonuçlar MK konsantrasyonu ve temas süresinden bağımsız olarak değerlendirildiğinde en yüksek ve en düşük inhibisyon değerleri %11 ile %64 arasında tespit edilmiştir. En yüksek inhibisyon değeri 72 saatlik temas süresi sonunda 0,7 mg/L B(a)P konsantrasyonunda %64 olarak tespit edilmiştir. Ancak 24. saatte *P.tricornutum* üzerinde meydana gelen inhibisyon değeri (% 58) 72. saatte oluşan inhibisyon değerine yakın bir değerdedir. B(a)P PAH grubu kirleticiler içerisinde ekotoksik özelliğinin en yüksek olduğu bilinen bileşiğidir (Qu vd. 2010; Shen vd. 2016). Ancak literatürde yapılmış çalışmalar ışığında bu kirletici grubunun düşük konsantrasyonlarda farklı canlılar tarafından tolere edebileceği ya da parçalanabileceği kanıtlanmıştır (Subashchandrabose vd. 2017). Düşük B(a)P konsantrasyonlarında düşük inhibisyon olmasının ya da inhibisyonun ilk 24 saatte daha yüksek inhibisyonun olması canlının ortama uyum sağlamış ve düşük miktarda bulunan B(a)P'i tolere etme durumunun söz konusu olacağı tahmin edilmektedir.



Şekil 4.28. B(a)P kirleticisine ait *P. tricornutum* inhibisyon sonuçları a) Sentetik Deniz Suyu; b) Gerçek Deniz Suyu

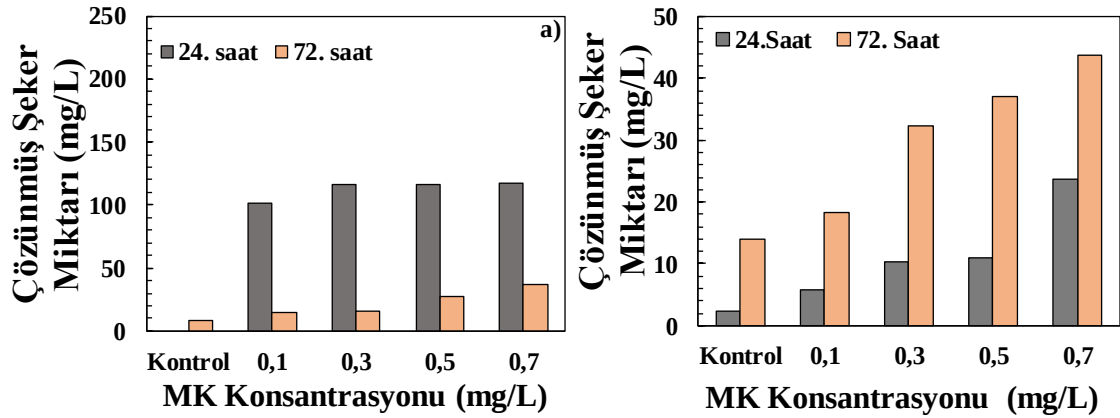
Şekil 4.29 a ve b'de sentetik ve gerçek deniz suyuna ait protein miktarı analiz sonuçları verilmektedir. Şekil 4.29a'da sentetik deniz suyu ile hazırlanmış olan MK

solüsyonlarının protein miktarına olan etkileri gösterilmektedir. Sonuçlar MK konsantrasyonundan bağımsız olarak değerlendirildiğinde en düşük ve en yüksek protein miktarının 3,828-24,721 mg/L arasında değiştiği gözlenmiştir. 0,1 ve 0,3 mg/L B(a)P konsantrasyonunda 24. saatte belirlenen protein miktarının 72. saatte belirlenen protein miktarından 1,2 ve 1,5 kat yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ancak her iki temas süresi ve bütün MK konsantrasyonlarında tespit edilen protein miktarı kontrol grubundaki protein miktarından daha yüksek miktarda tespit edilmiştir. Şekil 4.29 b’de gerçek deniz suyu ile hazırlanmış MK solüsyonlarının kahverengi alg türü *P.tricornutum*’un protein miktarı üzerine olan etkileri gösterilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde MK konsantrasyonu arttıkça protein miktarının artmış olduğu görülmektedir. MK konsantrasyonuna arttıkça artan protein miktarı alg yapısında meydana gelen membran deformasyonunu göstermektedir. 24 ve 72 saatlik temas süreleri sonundan protein miktarı 6,253-11,131 ve 5,440-31,185 arasında değişmiştir.



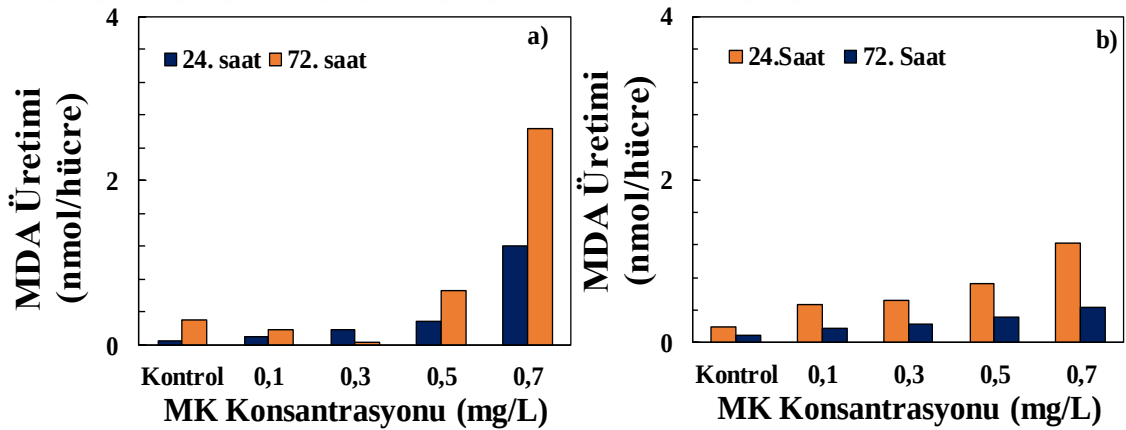
Şekil 4.29. B(a)P kirleticisine ait protein miktarı sonuçları **a)** Sentetik Deniz Suyu; **b)** Gerçek Deniz Suyu

Şekil 4.30 a ve b de sentetik ve gerçek deniz suyuna ait çözünmüş şeker miktarı sonuçları gösterilmektedir. Çözünmüş şeker miktarları sentetik ve gerçek deniz suları için 5,79-43,76 mg/L ve 80,54-116,80 aralığında değişmektedir. Sentetik deniz suyuna ait çözünmüş şeker miktarını gösteren Şekil 4.30-a incelendiğinde 24. saatte tespit edilen şeker miktarının 72. saatte ölçülen şeker miktarından daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum inhibisyon sonuçları ile desteklenmektedir. Şekil 4.28-a’da meydana gelen % inhibisyon sonuçları incelendiğinde 24. saatte meydana gelen inhibisyonun 72. saatte meydana gelen inhibisyondan yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 4.30-b’de gerçek deniz suyuna ait çözünmüş şeker miktarları gösterilmektedir. En yüksek çözünmüş şeker miktarı 0,7 mg/L B(a)P konsantrasyonunda 43,76 mg/L olarak tespit edilirken en düşük miktar ise 0,1 mg/L B(a)P konsantrasyonunda 5,79 mg/L olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.30. B(a)P+*P.tricornutum*'a ait çözünmüş şeker miktarı sonuçları **a)** Sentetik Deniz Suyu; **b)** Gerçek Deniz Suyu

Şekil 4.31 a ve b'de sentetik ve gerçek deniz suyuna ait MDA sonuçları verilmiştir. Sentetik deniz suyuna ait sonuçların gösterildiği Şekil 4.31-a incelendiğinde MDA miktarının MK konsantrasyonuna bağlı olarak artmış olduğu görülmektedir. En yüksek ve en düşük MDA üretimi 0,7 mg/L ve 3 mg/L B(a)P konsantrasyonunda 2,64 nmol/alg ve 0,038 nmol/alg olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.31-b'de gerçek deniz suyuna ait MDA üretim sonuçları gösterilmektedir. Her iki temas süresi sonunda MDA üretimi, B(a)P konsantrasyonuna bağlı olarak artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Ancak sentetik deniz suyuna göre daha düşük MDA üretilmiştir.



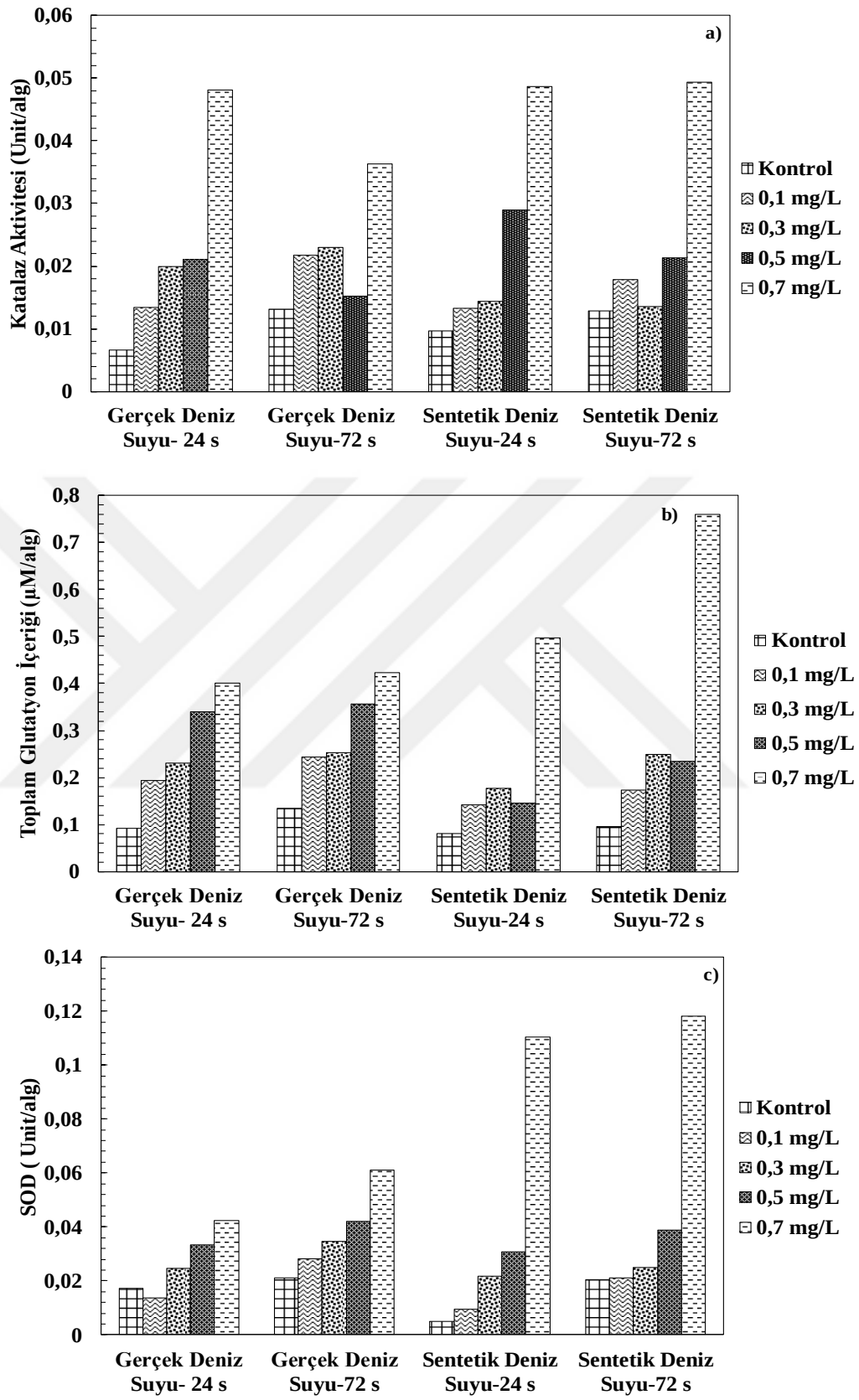
Şekil 4.31. B(a)P+*P.tricornutum*'a ait MDA üretim miktarı sonuçları **a)** Sentetik Deniz Suyu; **b)** Gerçek Deniz Suyu

B(a)P kirleticisine maruz bırakılan *P.tricornutum* alglerine ait CAT, GSH ve SOD enzim analizlerinin sonuçları Şekil 4.32 a, b ve c'de gösterilmektedir. Gerçek ve sentetik deniz suyu örneklerine ait CAT aktivitesi sonuçları incelendiğinde; CAT aktivitesinin MK konsantrasyonuna ve temas süresine bağlı olarak artmış olduğu tespit edilmiştir. 72 saatlik maruziyet sonrası yüksek B(a)P konsantrasyonları olan 0,5 ve 0,7 mg/L MK konsantrasyonunda üretimin düşmesi sistem içerisindeki canlı sayısının sayıca azalması

yani inhibisyon etkisinden dolayı enzim aktivitesinin olmamasından kaynaklı olarak düşmüş olabileceği düşünülmektedir. *P.tricornutum*'un ilk 24 saatlik temas süresi sonunda CAT üretimi 0,013-0,048 Unit/alg arasında değişirken 72 saatlik süre sonunda ise 0,021-0,036 Unit/alg arasında tespit edilmiştir. Aynı zamanda tüm B(a)P konsantrasyonlarında kontrol grubuna göre CAT üretiminin yüksek olduğu (1-2,5 kat) tespit edilmiştir. Bu durum gerçek deniz suyu örneklerinde hazırlanmış olan sistem içerisinde alglerin enzim siteminde bir stresin varlığını göstermektedir. Sentetik deniz suyuna ait CAT sonuçları değerlendirildiğinde; 24 ve 72 saat temas süresi sonunda B(a)P'ya maruz bırakılmış alglerde kontrol grubuna göre yüksek CAT üretiminin meydana geldiği tespit edilmiştir. Ancak özellikle en yüksek MK konsantrasyonu olan 0,7 mg/L CAT üretiminde neredeyse hiçbir değişiklik görülmemektedir. CAT sonuçları gerçek ve sentetik deniz su örneklerine göre değerlendirildiğinde; gerçek deniz suyu örneğindeki CAT seviyelerinin sentetik deniz suyuna CAT seviyelerinde çok büyük bir fark olmadığı tespit edilmiştir.

Şekil 4.32-b'de GSSH içeriğine ait analiz sonuçları verilmiştir. Gerçek deniz suyuna ait sonuçlara göre GSSH seviyesi ile B(a)P konsantrasyonu arasında pozitif ilişkinin bulunduğu MK konsantrasyon artışına bağlı olarak GSSH seviyesinde artış meydana geldiği tespit edilmiştir. GSSH üretimi temas süresinden bağımsız olarak değerlendirildiğinde 0,19-0,43 μM /alg arasında değiştiği tespit edilmiştir. En yüksek GSSH üretimi (0,7 mg/L B(a)P konsantrasyonu) 72. saatte 0,423 μM /alg olarak tespit edilmiştir. Sentetik deniz suyuna ait GSSH sonuçları değerlendirildiğinde; GSSH üretiminin gerçek deniz suyuna oranla oldukça yüksek seviyede olduğu görülmektedir. Sentetik deniz suyu için GSSH sonuçları, temas süresi ve B(a)P konsantrasyonundan bağımsız olarak değerlendirildiğinde 0,008-0,76 μM /alg arasında olduğu tespit edilmiştir. MK konsantrasyonu ve temas süresinin GSSH üretimiyle pozitif ilişki içerisinde olduğu tespit edilmiştir.

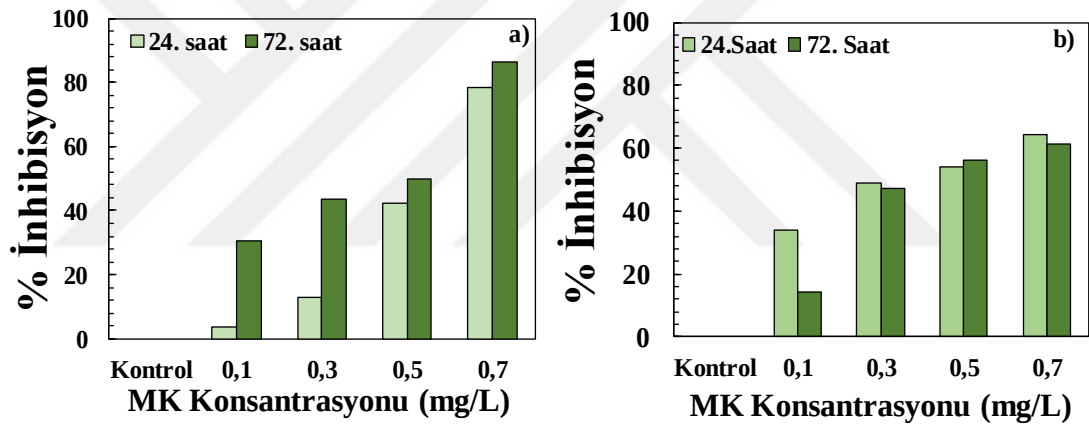
Şekil 4.32-c'de SOD analizine ait sonuçlar gösterilmektedir. Gerçek deniz su örneğine ait SOD sonuçları incelendiğinde 24 saatlik temas süresi sonunda üretilen SOD miktarı 0,044-0,127 unit/alg arasında değişirken 72 saatlik temas süresi sonunda üretilen SOD miktarı artarak 0,049-0,227 unit/alg olarak değişmiştir. B(a)P konsantrasyonu ve temas süresine bağlı olarak değerlendirildiğinde SOD üretiminin *P.tricornutum* üzerine olan strese bağlı olarak artış eğiliminde olduğu görülmektedir. Sentetik deniz suyuna ait SOD sonuçları incelendiğinde en düşük 0,0130 unit/alg en yüksek SOD üretimi ise 0,178 unit/alg olarak tespit edilmiştir. Gerçek ve sentetik deniz suyuna ait SOD sonuçları karşılaştırıldığında; gerçek ve sentetik deniz suyunda uygulanan etki testleri sonucunda üretilen SOD miktarının MK konsantrasyonu ve temas süresine bağlı olarak artmış olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.32. B(a)P+P. *tricornutum*'a ait enzim analizleri sonuçları a) CAT aktivitesi; b) GSSH içeriği; c) SOD

4.2.3.3. PCB 28'e ait etki analizi sonuçları

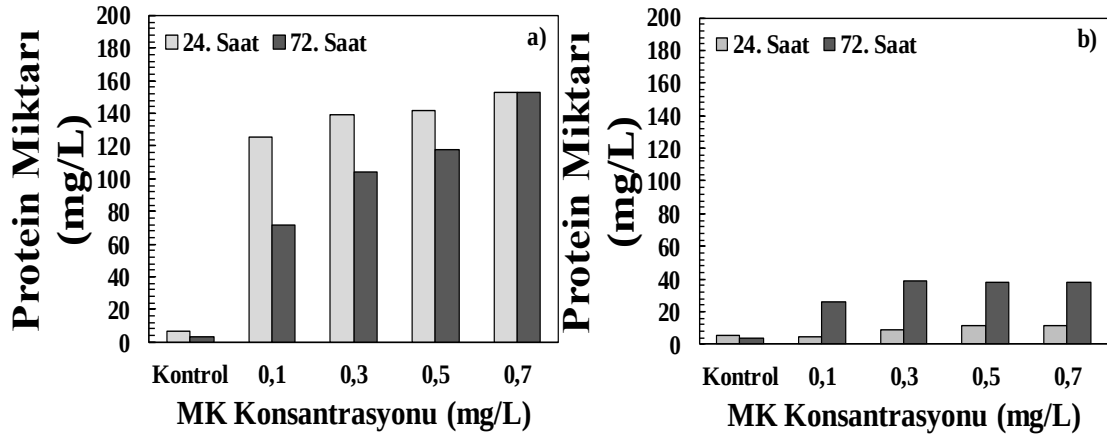
Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda PCB 28 kirleticisine ait inhibisyon analizi sonuçları Şekil 4.33 a ve b'de verilmektedir. Şekil 4.33 a'da sentetik deniz suyuna ait inhibisyon analiz sonuçları verilmektedir. 24. ve 72. saatteki sonuçların MK konsantrasyonu arttıkça inhibisyon değerlerinin artmış olduğu görülmektedir. PCB 28'in kahverengi algler üzerine olan inhibisyon değeri % 4 - % 86 aralığında tespit edilmiştir. En yüksek inhibisyon değeri 72 saatlik temas süresi sonunda 0,7 mg/L konsantrasyonunda % 86 olarak tespit edilmiştir. Gerçek deniz suyu örnekleriyle yapılan inhibisyon testi sonuçları Şekil 4.33-b'de gösterilmektedir. Gerçek deniz suyu örnekleriyle yapılan inhibisyon testleri sonucunda sentetik su örneğindeki inhibisyon değerlerine benzer sonuçların ortaya çıktığı ancak sentetik deniz suyuna oranla daha düşük inhibisyon değerleri tespit edilmiştir. İnhibisyon analizinden elde edilen sonuçlar MK konsantrasyonu ve temas süresinden bağımsız olarak değerlendirildiğinde en yüksek ve en düşük inhibisyon değerleri % 14 ile % 64 arasında tespit edilmiştir. En yüksek inhibisyon değeri 24 saatlik temas süresi sonunda 0,7 mg/L konsantrasyonunda % 64 olarak tespit edilmiştir. Ancak 72. saatte *P.tricornutum* üzerinde meydana gelen inhibisyon değeri (% 62) 24. saatte oluşan inhibisyon değerine yakın bir değerdedir.



Şekil 4.33. PCB 28 + *P.tricornutum*'a ait *P. tricornutum* inhibisyon sonuçları a) Sentetik Deniz Suyu; b) Gerçek Deniz Suyu

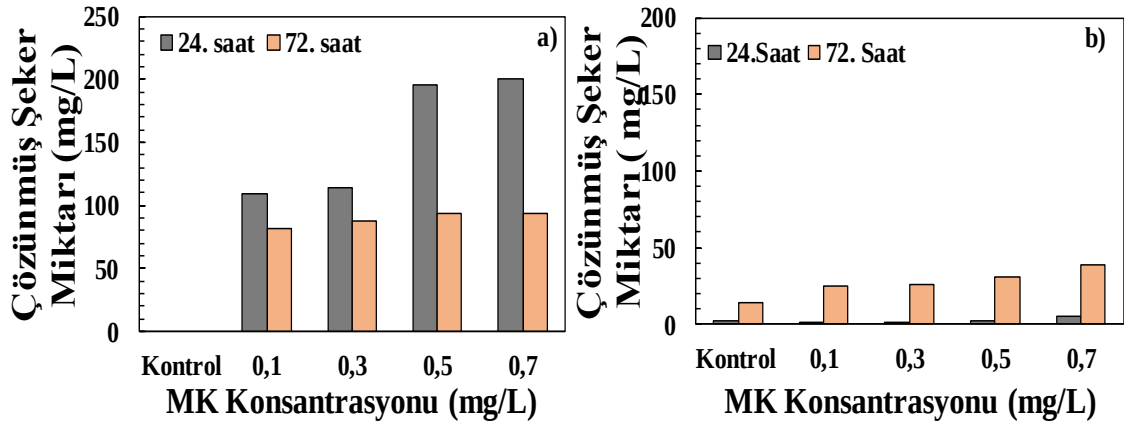
Şekil 4.34 a ve b'de sentetik ve gerçek deniz suyuna ait protein miktarı analiz sonuçları gösterilmektedir. Sentetik deniz suyu ile hazırlanmış olan MK solüsyonlarının protein miktarına olan etkilerinin gösterildiği grafik incelendiğinde; MK konsantrasyonundan bağımsız olarak en yüksek ve en düşük protein miktarının 71,663-158,763 mg/L arasında değiştiği gözlenmiştir. Yapılan etki testleri sonucunda elde edilen protein miktarı sonuçlarının kontrol grubundaki protein üretiminden yüksek olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.34-b'de gerçek deniz suyu ile hazırlanmış MK solüsyonlarının kahverengi alg türü *P.tricornutum*'un protein miktarı üzerine olan etkileri gösterilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde MK konsantrasyonu arttıkça protein miktarının artmış olduğu görülmektedir. MK konsantrasyonuna arttıkça artan protein miktarı, alg yapısında meydana gelen membran deformasyonunu göstermektedir. Ancak sentetik deniz suyuna oranla elde edilen düşük miktardaki protein kahverengi alglerin membran

yapısında parçalanma olmadığı fakat alg yapısında bir stresin varlığı MDA ve inhibisyon analizleri ile desteklenmektedir.



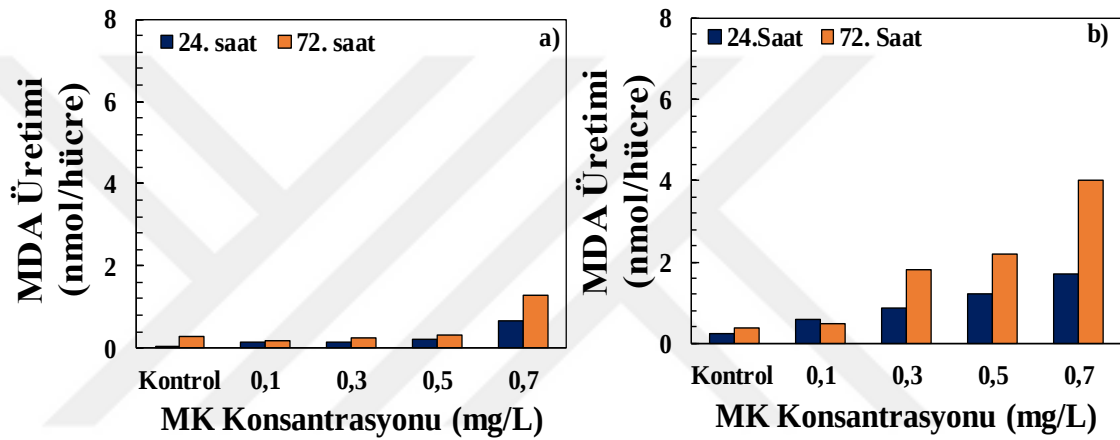
Şekil 4.34. PCB 28+*P.tricornutum*'a ait protein miktarı sonuçları **a)** Sentetik Deniz Suyu; **b)** Gerçek Deniz Suyu

Şekil 4.35 a ve b de sentetik ve gerçek deniz suyuna ait çözünmüş şeker miktarı sonuçları gösterilmektedir. Çözünmüş şeker miktarları sentetik ve gerçek deniz suları için 81,80-199,72 mg/L ve 0,65-32,624 mg/L aralığında değişmiş olduğu tespit edilmiştir. Sentetik deniz suyuna ait çözünmüş şeker miktarını gösteren Şekil 4.35-a incelendiğinde 24. saatte meydana ekotoksik etkinin 72. saatte meydana gelen etkiden daha yüksek olduğu görülmektedir. Benzer eğilim protein analizinde de görülmektedir. Bu durumun sebebinin, inhibe olan alglerde meydana gelen membran bozulmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Şekil 4.35-b'de gerçek deniz suyuna ait çözünmüş şeker miktarları gösterilmektedir. PCB 28'e farklı konsantrasyonlarda maruz bırakılan kahverengi alglerde tespit edilen çözünmüş şeker miktarlarının kontrol grubuna göre daha yüksek miktarda olduğu tespit edilmiştir. Bu da alglerde bir stresin mevcut olduğu ve hücre duvarında bir deformasyonun olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.35. PCB 28+*P.tricornutum*'a ait çözünmüş şeker miktarı sonuçları **a)** Sentetik Deniz Suyu; **b)** Gerçek Deniz Suyu

Şekil 4.36 a ve b’de sentetik ve gerçek deniz suyuna ait MDA sonuçları verilmiştir. Sentetik deniz suyuna ait sonuçların gösterildiği Şekil 4.36-a incelendiğinde MDA miktarının düşük bir miktar da olsa MK konsantrasyonuna bağlı olarak artmış olduğu görülmektedir. En yüksek ve en düşük MDA üretimi 0,7 mg/L ve 0,3 mg/L PCB konsantrasyonunda 0,144 ve 1,30 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.36-b’de gerçek deniz suyuna ait MDA üretim sonuçları gösterilmektedir. Her iki temas süresi sonunda MDA üretimi PCB konsantrasyonuna bağlı olarak artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Sentetik deniz suyu ve gerçek deniz suyuna ait MDA sonuçları karşılaştırıldığında gerçek deniz suyuna ait MDA miktarlarının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebinin PCB 28’in alg yapısında tam bir inhibisyona neden olmadığı ancak stres meydana getirdiği ve MDA üretiminin artmış olduğu tahmin edilmektedir. Bununla birlikte her iki deniz suyu örneğinde de elde edilen MDA sonuçları, kontrol grubuna kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.



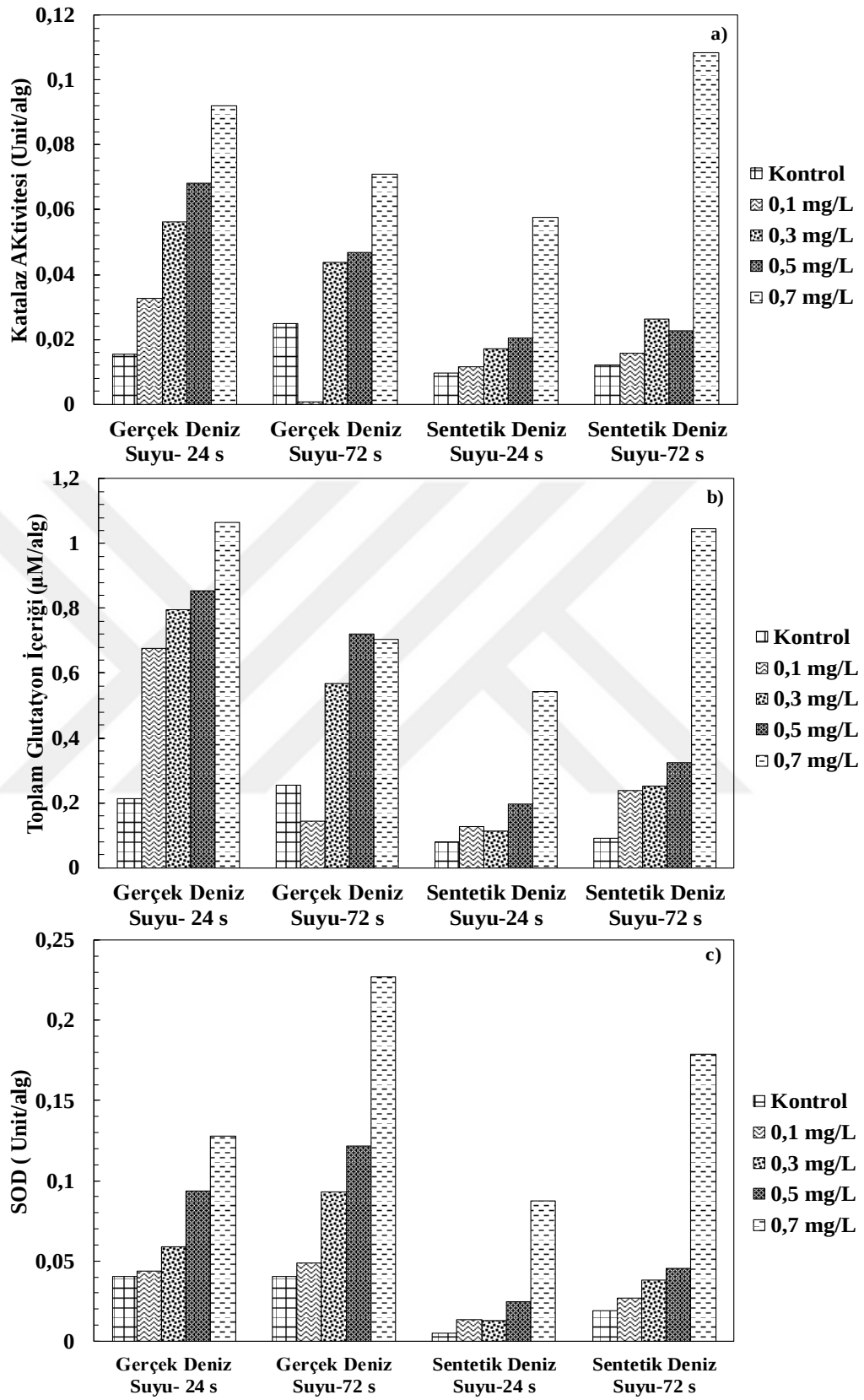
Şekil 4.36. PCB 28+*P.tricornutum*’a ait MDA üretim miktarı sonuçları **a)** Sentetik Deniz Suyu; **b)** Gerçek Deniz Suyu

PCB 28 kirleticisine maruz bırakılan *P.tricornutum* alglerine ait CAT, GSH ve SOD enzim analizlerinin sonuçları Şekil 4.37 a, b ve c’de gösterilmektedir. Gerçek ve sentetik deniz suyu örneklerine ait CAT aktivitesi sonuçları incelendiğinde; CAT aktivitesinin MK konsantrasyonuna ve temas süresine bağlı olarak artmış olduğu tespit edilmiştir. *P.tricornutum*’un PCB 28’e maruz bırakıldığı ilk 24 saatlik temas süresi sonunda CAT üretimi 0,0327-0,0921 Unit/alg arasında değişirken 72 saatlik süre sonunda ise 0,0007-0,0709 Unit/alg arasında tespit edilmiştir. Aynı zamanda tüm PCB 28 konsantrasyonlarında kontrol grubuna göre CAT üretiminin yüksek olduğu (1-2,5 kat) tespit edilmiştir. Bu durum gerçek deniz suyu örneklerinde hazırlanmış olan sistem içerisinde alglerin enzim siteminde bir stresin varlığını göstermektedir. Sentetik deniz suyuna ait CAT sonuçları değerlendirildiğinde; 24 ve 72 saat temas süresi sonunda alglerde kontrol grubuna göre yüksek CAT üretiminin meydana geldiği tespit edilmiştir.

Şekil 4.37-b’de GSSH içeriğine ait analiz sonuçları verilmiştir. Gerçek deniz suyuna ait sonuçlara göre GSSH seviyesi ile PCB 28 konsantrasyonu arasında pozitif ilişkinin bulunduğu MK konsantrasyon artışına bağlı olarak GSSH seviyesinde artış meydana geldiği tespit edilmiştir. Özellikle gerçek deniz suyu 24 saat temas süresi sonunda elde edilen GSSH miktarı ile sentetik deniz suyuna ait 72 saatlik temas süresi

sonucunda elde edilen GSSH miktarının birbirine çok yakın olduğu tespit edilmiştir. GSSH üretimi temas süresinden bağımsız olarak değerlendirildiğinde 0,141-1,065 $\mu\text{M}/\text{alg}$ arasında değiştiği tespit edilmiştir. En yüksek GSSH üretimi (0,7 mg/L PCB 28 konsantrasyonu) 24. saatte 1,065 $\mu\text{M}/\text{alg}$ olarak tespit edilmiştir. Sentetik deniz suyuna ait GSSH sonuçları değerlendirildiğinde; GSSH üretiminin gerçek deniz suyuna oranla daha düşük seviyede olduğu görülmektedir. Sentetik deniz suyu için GSSH sonuçları, temas süresi ve PCB 28 konsantrasyonundan bağımsız olarak değerlendirildiğinde 0,127-1,044 $\mu\text{M}/\text{alg}$ arasında olduğu tespit edilmiştir. MK konsantrasyonu ve temas süresinin GSSH üretimiyle pozitif ilişki içerisinde olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.37-c’de SOD analizine ait sonuçlar gösterilmektedir. Gerçek deniz su örneğine ait SOD sonuçları incelendiğinde 24 saatlik temas süresi sonunda üretilen SOD miktarı 0,044-0,127 unit/alg arasında değişirken 72 saatlik temas süresi sonunda üretilen SOD miktarı artarak 0,049-0,227 unit/alg olarak değişmiştir. PCB 28 konsantrasyonu ve temas süresine bağlı olarak değerlendirildiğinde SOD üretiminin *P.tricornutum* üzerine olan strese bağlı olarak artış eğiliminde olduğu görülmektedir. Sentetik deniz suyuna ait SOD sonuçları incelendiğinde en düşük SOD miktarı 0,0130 unit/alg, en yüksek SOD üretimi ise 0,178 unit/alg olarak tespit edilmiştir. Gerçek ve sentetik deniz suyuna ait SOD sonuçları karşılaştırıldığında; gerçek ve sentetik deniz suyunda uygulanan etki testleri sonucunda üretilen SOD miktarının MK konsantrasyonu ve temas süresine bağlı olarak artmış olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.37. PCB 28+*P. tricornutum*'a ait enzim analizleri sonuçları a) CAT aktivitesi; b) GSSH içeriği; c) SOD

Tez çalışması ve tez hazırlık aşamalarında gerçekleştirilen literatür araştırması sonucunda hedef MKlara ve tezde kullanılan canlılara ait çalışmaların kısıtlı sayıda olduğu tespit edilmiştir. Ancak elde edilen çalışmalara ait detaylar aşağıda verilmiştir. Detayları verilen çalışmalarla tez çalışmasından elde edilen çalışmaları destekler nitelikte olduğu tespit edilmiştir.

4 farklı PAH bileşiğinin (Florenten, fenantren, piren ve antrasen) farklı konsantrasyonlarda (0, 100, 200, 300 ve 400 µg/L) deniz diatomu olan *p. tricornutum* üzerinde UV ışığı varlığında ve yokluğunda ekotoksik etkilerini incelemişlerdir. Çalışma kapsamında 72 saat yapılan etki testleri sonucunda hücre büyümesi ve MDA içeriği analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda hücre büyümesinin ciddi şekilde azaldığı rapor edilirken MDA içeriği $1,8 \text{ umol}/10^{11}$ hücre arasında tespit edilmiştir (Wang vd. 2008).

PAH grubu kirletici olan naftalinin 7 farklı konsantrasyonda (0,005; 0,05; 0,1; 1; 5; 10; 50 mg/L) *p.tricornutum* kahverengi algi üzerine olan ekotoksik etkisinin incelendiği çalışmada büyüme, fotosentetik aktivite, ROS ve esteraz aktivitesi incelenmiştir. Testlerin 8 güne kadar uzandığı çalışmada düşük konsantrasyonlarda bulunan naftalinin (0,005-0,1 mg/L) büyümeye negatif bir etkisinin olmadığı belirlenirken daha yüksek konsantrasyonlarda (5-50 mg/L) büyümenin negatif etkilendiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda fotosentetik aktiviteninde azaldığı, ROS üretimi ve esteraz aktivitesinin ise canlı üzerinde meydana gelen stresten dolayı artmış olduğu tespit edilmiştir (Cong ve Yuelu 2019).

Okay ve Karacık (2010) çalışmalarında piren (20, 40, 80, 100 ve 120 µg/L), Florenten (25, 50, 100, 125 ve 250 µg/L), krisen (0, 2; 0,4; 1,0; 1,2; 1,4 ve 1,8 µg/L) ve fenantren'in (40, 100, 200, 300 ve 400 µg/L) *P. tricornutum* kahverengi algi üzerine olan ekotoksik etkileri incelenmiştir. Toplamda 7 gün süren etki testleri sonucunda alglerde meydana gelen çoğalmaya bağlı olarak % inhibisyon değerleri hesaplanmıştır. Çalışma sonucunda piren için 80 ve 120 µg/L konsantrasyonlarda inhibisyon değerleri % 43 ve % 53, fenantren için 100 ve 200 µg/L konsantrasyonlarda % 19 % 58, 50 ve 100 µg/L florenten konsantrasyonlarında inhibisyon değerlerinde herhangi bir değişiklik gözlenmezken 250 µg/L konsantrasyonda ise tüm popülasyonun canlılık özelliğini kaybettiği tespit edilmiştir. Çalışmada ekotoksik etkisi incelenen bir diğer PAH grubu kirletici olan krisen için ise uygulanan tüm konsantrasyonlarda hiçbir toksik etki tespit edilememiştir.

Wang vd. (2017) tarafından BPA'nın *C.vulgaris* yeşil alglerine olan etkilerini belirlemek amacıyla, karanlık ve aydınlık ortam koşullarda enzim aktiviteleri, hücre büyümesi ve klorofil içeriklerine bağlı olarak değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda 8 gün sonunda en yüksek BPA konsantrasyonunda (50 mg/L) inhibisyonun % 67 olarak tespit edildiği raporlanmıştır. En yüksek CAT üretimi 2. gün sonunda $1,7 \text{ U}/10^6$ (50 mg/L, ışıklı ortam) hücre olarak tespit edilirken SOD üretiminde ise en yüksek üretim ışıklı ortam koşullarında $8,5 \text{ U}/10^6$ hücre olarak 50 mg/L BPA konsantrasyonunda olduğu tespit edilmiştir (Wang vd. 2017).

Ji vd. (2014) çalışmalarında BPA konsantrasyonlarının (1-50 mg/L) *Chlamydomonas mexicana* ve *Chlorella vulgaris* üzerine olan etkilerini incelemişlerdir.

Çalışma sonucunda artan BPA konsantrasyonuna bağlı olarak hücre büyümesinin yavaşladığı ve aynı zamanda klorofil miktarında artış olduğu raporlanmıştır (Ji ve 2014).

Wang ve Zheng (2008) florenten ve bakır'ın denizel kahverengi algı olan *P.tricornutum* üzerindeki toksik etkilerini araştırmışlardır. Çalışmada 72 saatlik temas süresi ve değişen florenten konsantrasyonları (0–0,32 µg/ml) uygulanarak canlılar üzerindeki SOD, MDA ve hücre çoğalması analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Florenten için 72 saatlik temas süresi sonucunda hücre büyümesinin yavaşladığı rapor edilmiştir. Sonuçlar SOD ve MDA üzerinden değerlendirildiğinde, SOD seviyesinde kontrol grubuna göre (kontrol grubu SOD:1,0 U/10⁸ hücre, En yüksek SOD miktarı: 1,1 U/10⁸ hücre,0,08 µg/ml florenten konsantrasyonu) çok büyük bir değişim görülmemiştir. Sonuçlar MDA miktarları bakımından değerlendirildiğinde ise kontrol grubundan 2 µmol/10¹¹ iken 0,08 µg/ml florenten konsantrasyonunda yaklaşık olarak 5,3 µmol/10¹¹ hücre olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak PAH grubundan olan florentenin *P.tricornutum* bünyesinde strese sebep olduğu rapor edilmiştir (Wang ve Zheng 2008) .

Oksidatif stres ve büyüme davranışlarının incelendiği çalışmada indikatör organizma olarak kullanılan *Phaeodactylum tricornutum* ve *Skeletonema costatum* üzerinde aralarında B(a)P'ninde bulunduğu kalıcı organiklerin etkileri incelenmiştir. Çalışmada 3 farklı kirletici konsantrasyonu (50, 100 and 500 µg/L) uygulanarak 72 saatlik etki analizleri sonucunda MDA, SOD ve Peroksidaz seviyeleri analiz edilmiştir. Çalışma sonucunda her iki canlı için MDA'in SOD'ye göre daha hızlı tepki verdiği tespit edilmiştir. En yüksek MDA konsantrasyonu maruziyetten 2 saat sonra (6,7 µmol/10¹¹ hücre olarak) tespit edilirken en yüksek SOD miktarının ise (yaklaşık 3700 U/mg protein olarak) 12 saat sonra tespit edildiği rapor edilmiştir. SOD seviyelerinin genel olarak değerlendirmesi yapıldığında ise kontrol grubuna göre 2,59-3,74 kat daha yüksek seviyede olduğu tespit edilmiştir. MDA konsantrasyonları kontrol grubu ile karşılaştırıldığında 2,63-3,29 kat yüksek olduğu tespit edilmiştir. MDA konsantrasyonlarının ise SOD aktivitelerine benzer şekilde bir eğilim oluşturduğu tespit edilmiştir. B(a)P için en yüksek MDA konsantrasyonun 100 µg/L kirletici konsantrasyonunda olduğu belirlenmiştir (Qu ve 2010).

4.2.4. İnhibisyon sonuçlarına ait hesaplanan etkili konsantrasyonlar

Tez çalışmasında gerçekleştirilen ekotoksik etki analizleri sonuçlarından hareketle sistem içerisindeki popülasyonun yarısını inhibe (EC₅₀) eden konsantrasyonlar hesaplanmıştır. Bu amaçla USEPA tarafından geliştirilen TRAP (Toxicity Relation Analysis Programme, Version 1.30) programı kullanılmıştır. Hesaplamada her bir kirletici ve canlı inhibisyon sonuçlarıyla 72 saatlik maruziyet sonrası değerler kullanılmıştır. Sentetik ve gerçek sular için hesaplanan EC₅₀ değerleri Şekil 4.38'de verilmektedir.

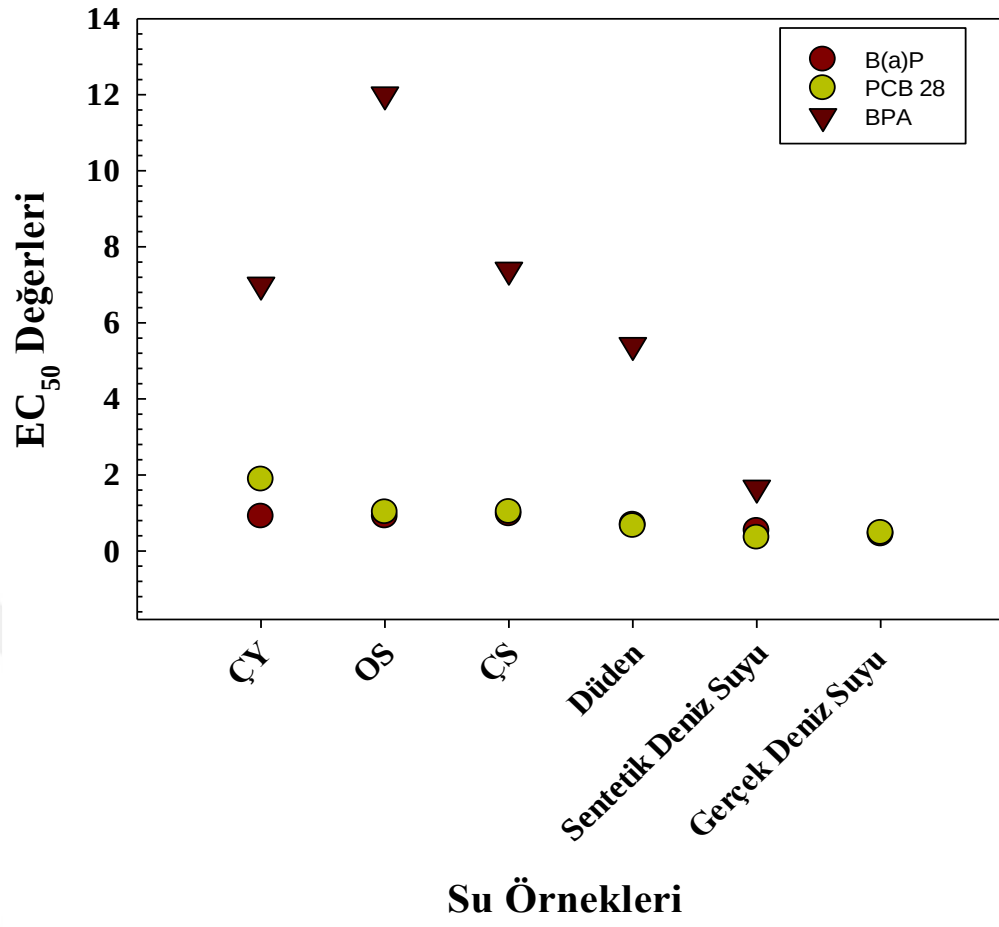
Yüksek EC₅₀ konsantrasyonu ekotoksik etkinin daha yüksek konsantrasyonlarda meydana gelmesi olarak yorumlanmaktadır. Buna karşılık düşük EC₅₀ konsantrasyonu ise kirleticinin ekotoksik etkisinin düşük konsantrasyonlarda dahi olabileceği anlamına gelmektedir.

Tez çalışması kapsamında yapılan hesaplamalarla elde edilen EC₅₀ değerlerine göre hedef MK'lardan en etkili kirleticinin deniz suyunda PCB 28 (0,354 mg/L), yüzeysel

su örneğinde ise B(a)P (0,908 mg/L) olarak tespit edilmiştir. Deniz sularında hesaplanan EC₅₀ değerlerinin sıralaması PCB 28 sentetik deniz suyu > PCB 28 gerçek deniz suyu, B(a)P gerçek deniz suyu > B(a)P sentetik deniz suyu ve BPA gerçek deniz suyu > BPA sentetik deniz suyu olarak tespit edilmiştir. İnhibisyon analizleri incelendiğinde BPA kirleticisine ait 1 mg/L kirleticici konsantrasyonunda inhibisyon değerinin 72 saatlik temas süresi sonunda % 72 olduğu görülmektedir (Şekil 4.23). EC₅₀ konsantrasyonları hesaplamasında kullanılan TRAP programında hesaplamalar gerçekleştirilirken veri setine ait analiz sonuçlarında doygunluğa oldukça düşük konsantrasyonlarda ulaştığı için BPA gerçek deniz suyuna ait EC₅₀ değeri hesaplanamamıştır. Ancak yapılan manuel hesaplama sonucunda BPA kirleticisine ait gerçek deniz suyundaki EC₅₀ değerinin oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir (0,3 mg/L).

Yapılan hesaplamalar sonucunda yüzeysel su örneklerindeki EC₅₀ değerlerinin sıralaması ise BPA gerçek yüzeysel su > BPA sentetik yüzeysel su, B(a)P gerçek yüzeysel su > B(a)P sentetik yüzeysel su, PCB 28 gerçek yüzeysel su > PCB 28 sentetik yüzeysel su olarak hesaplanmıştır.

Hesaplanan EC₅₀ değerlerine yüzeysel su ve deniz sularına göre en etkili konsantrasyonlar 0,354 mg/L ile PCB 28 sentetik deniz suyunda hesaplanırken yüzeysel su örneği için ise bu değer 0,908 mg/L ile B(a)P kirleticisine aittir. Hesaplanan EC₅₀ konsantrasyonları kahveregi deniz algı olan *P. tricornutum*'un *C. vulgaris*'e göre daha hassas olduğunu ortaya çıkarmıştır. Tez çalışması MKların ekotoksik etkilerinin belirlenmesinde özellikle gerçek MK konsantrasyonlarından hareketle gerçekleştirilen çalışmalarda ilk olma özelliğindedir. Bu duruma kısıtlı sayıda bulunan literatür örnekleriyle bir kıyaslama yapmaya zorlamaktadır. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen literatür çalışmaları sonucunda hedef MKlar için 2 çalışmada EC₅₀ değerinin hesaplandığı görülmüştür. Bu değerlerin ise 8,65 ± 0,26 mg/L (Li ve 2009) BPA ve 39,8 mg/L BPA (Ji ve 2014) olarak görülmüştür. BPA polar bir yapıda olduğundan sularda oldukça kolay şekilde çözünbilmektedir. Dolayısıyla sucul canlılar tarafından belirli bir konsantrasyona kadar tolere edilmekte ve diğer kirleticilere göre nispeten daha yüksek konsantrasyonlarda toksik hale gelebilmektedir.

Şekil 4.38. İnhibisyon EC₅₀ Değerleri

5. SONUÇLAR

Mevcut tez çalışması sonuçları; hem izleme çalışmaları bakımından hem de ekotoksik etkilerin belirlenmesi açısından büyük bir öneme sahiptir. Bu önem aynı zamanda tezin özgün değerlerini oluşturmaktadır. İzleme çalışmalarından elde edilen sonuçlar özellikle ülkemizde çalışmalarını yürütmekte olduğu SÇD kapsamında bir veri seti oluşturması ve gerçek konsantrasyon değerleri ile ekotoksik etkinin belirlenmesi açısından önemlidir. Bununla birlikte ekotoksik etkilerin belirlenmesi çalışmalarında sentetik ve gerçek su örneklerinin kullanılmasıyla kirleticilerin doğal organik madde varlığında ekotoksik etkiyi etkileyip etkilemediği ve ekotoksik etkinin canlıların farklı stres indikatörlerini incelemesi bakımından önemli ve özgündür.

Tez çalışmasındaki hedef MKlardan PAH ve PCB nonpolar BPA ise polar bir kimyasal yapıya sahiptir. İzleme çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre hedef MKların AATlerde atıksu fazında tespit edilebilir bir düzeyde olduğu gözlenmiştir. Hedef MKlar için AATlerde giriş yapılarında tespit edilebilen konsantrasyonlar sırasıyla Hurma: $\sum_8\text{PAH}$: 11,95-19,43 $\mu\text{g/L}$ $\sum_7\text{PCB}$: 8,42-15,61 $\mu\text{g/L}$ ve BPA: 23,30-30,48 $\mu\text{g/L}$; Lara: $\sum_8\text{PAH}$: 7,52-19,86 $\mu\text{g/L}$ $\sum_7\text{PCB}$: 9,38-10,28 $\mu\text{g/L}$ ve BPA: 8,78-37,23 $\mu\text{g/L}$; AOSB: $\sum_8\text{PAH}$: 11,82-94,52 $\mu\text{g/L}$ $\sum_7\text{PCB}$: 14,29-21,25 $\mu\text{g/L}$ ve BPA: 24,90-75,59 $\mu\text{g/L}$ 'dir.

Hedef MKlar için AATlerde çıkış yapılarında tespit edilebilen konsantrasyonlar sırasıyla Hurma: $\sum_8\text{PAH}$: 3,78-7,18 $\mu\text{g/L}$ $\sum_7\text{PCB}$: 2,31-13,35 $\mu\text{g/L}$ ve BPA: 16,31 $\mu\text{g/L}$; Lara: $\sum_8\text{PAH}$: 1,22-8,05 $\mu\text{g/L}$ $\sum_7\text{PCB}$: 4,65-8,69 $\mu\text{g/L}$ ve BPA: 5,16-16,96 $\mu\text{g/L}$; AOSB: $\sum_8\text{PAH}$: 6,02-39,46 $\mu\text{g/L}$ $\sum_7\text{PCB}$: 8,97-16,73 $\mu\text{g/L}$ ve BPA: 6,76-28,06 $\mu\text{g/L}$ 'dir.

AATlerde tespit edilen hedef MK konsantrasyonları giriş yapısında, çıkış yapısına oranla daha yüksek miktarda tespit edilmiştir. MKlar; makro kirleticiler gibi geleneksel arıtım teknikleriyle arıtılamamakta daha özel sistemlerde daha düşük molekül yapısına sahip olan MKlara dönüştürülmesi mekanizmasına bağlı parçalanarak arıtılabilmektedir. Bunun sebebi ise MKların hem fizikokimyasal özellikleri hem de içerisinde bulunduğu sucül ortamın özellikleridir. Tez çalışması kapsamında izlemelerin gerçekleştirildiği AATlerde MK arıtımı için özel bir sistemin olmadığı ancak ön çökeltim, kimyasal arıtım sistemlerinin bulunduğu bilinmektedir. Bu durum MKların ön çökeltim ve kimyasal arıtım havuzlarında çamur fazına geçmesine olanak sağlayacağı düşünülmektedir. Söz konusu tez çalışması 30 ay süren TÜBİTAK 1001 projesinin (115Y309 nolu proje) AAT atıksularında izleme çalışmalarının bir bölümünü içermektedir. 115Y309 nolu projede izleme çalışmalarının yapıldığı Hurma, Lara ve AOSB AATlerinde; giriş-çıkış yapıları, tesis ara kademeleri ile çamur ünitelerinden örnekleme yapılarak hedef MKların hem atıksularda hem de çamur fazında izlemeleri yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda ise çamur fazında hedef MKların atıksu fazında tespit edilen konsantrasyonlarından daha yüksek konsantrasyonlarda olduğu tespit edilmiştir.

AOSB AATnin çıkış suları kanalizasyona deşarj edilmekte ve nihai işlem Hurma AAT'de arıtım süreci olarak tamamlanmaktadır. AAT çıkış suyu analiz sonuçları, SKKY "Çizelge 25. Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları uyarınca 'Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde'" verilen sınır değerlere göre uygun olduğu tespit edilmiştir.

Lara ve Hurma AATlerinden çıkan arıtılmış sular, derin deniz deşarjı ile sonlandırılmaktadır. AATlerin çıkış suyu analiz sonuçları Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY) “Çizelge 22. Derin deniz deşarjına izin verilebilecek atıksu özelliklerine göre Hurma ve Lara AAT çıkış suyu değerleri”nde verilen sınır değerlere göre uygun olduğu görülmüştür.

Tez çalışmasında alglerin ekotoksikite mekanizmasının sağlıklı ve farklı açılardan tespit edilebilmesini sağlamak ve aynı zamanda özgün değerini arttırmak için; i) enzim sistemleri (SOD, CAT ve GSH analizleri), ii) canlılıkları (İnhibisyon, Şeker ve Protein analizleri) ve iii) membran yapısı (MDA üretim miktarı, şeker ve protein analizleri) gibi farklı yapılarda analizler gerçekleştirilmiştir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen ekotoksik etki çalışmalarında uygulanan MK konsantrasyonları, AATlerden elde edilen konsantrasyonların yanı sıra hedef MKların literatürdeki mevcut izleme çalışmalarından elde edilen konsantrasyonlar baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen ekotoksik etki testlerine hedef MKların yeşil alg türü olan *C. vulgaris* üzerindeki inhibisyonunun % 50 ila % 60 arasında değiştiği tespit edilmiştir. İnhibisyon değerlerinin kahverengi alg türü olan *p. tricornutum* için ise % 8-89 arasında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen inhibisyon sonuçlarına göre kahverengi alglerin hedef MKlara daha hassas olduğu tespit edilmiştir.

Ektoksik etki analizleri sentetik ve gerçek su örneklerinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlarda konsantrasyon artışına bağlı olarak bir artış trendinin hemen hemen bütün analiz sonuçlarında elde edildiği, bazı deney setlerinde düşük konsantrasyonlarda ekotoksik etkinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum farklı mekanizmalarla açıklanabilmektedir; i) MKların sentetik ve gerçek su örneklerinde stabilize olamadığı yani kararlı bir şekilde sistem içerisinde bulunamadığı (pH- zeta potansiyeli ilişkisinden dolayı), ii) MK-alg etkileşiminin bir süre devam etmesiyle birlikte ekotoksik etkinin hemen başlamadığı (özellikle ilk 24 saatlik temas süresi sonunda) ancak bir süre sonra ekotoksik etki mekanizmasının başladığı (ROS üretimi, hidroksil radikallerinin üretilmesi) tahmin edilmektedir. Bu sebeple ekotoksik etki testlerinin bir üst canlı ile (örneğin *Daphnia magna*) ya da uygulanan testin koşullarına göre canlının MKya daha uzun süre maruz bırakılmasıyla daha açıklayıcı olabileceği düşünülmektedir.

Tez çalışması kapsamında ekotoksik etki çalışmaları sentetik ve gerçek su örneklerinde gerçekleştirilmiştir. Analizlerin sentetik ve gerçek su örneklerinde yapılmasının sebebi doğal sularda MKların sucul canlılar üzerindeki ekotoksik etkisinin net olarak tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmalarda kirleticiler özelliklerine bağlı olarak çeşitli sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin yüzeysel su örneklerinin inhibisyon analiz sonuçlarında ele alındığında 3 hedef MK için gerçek yüzeysel suyun sentetik yüzeysel suya göre daha yüksek inhibisyona sebep olduğu tespit edilmiştir. Buna karşılık yine tez çalışmasında 3 hedef MK için deniz sularında gerçekleştirilen inhibisyon çalışmalarında ise PCB 28 ve BPA kirleticileri için sentetik deniz suyunda daha yüksek inhibisyon gözlenirken B(a)P kirleticisi için gerçek deniz suyunda daha yüksek inhibisyon tespit edilmiştir. Bunun sebebinin kirleticilerin ve kirleticinin içerisinde bulunduğu sucul ortamın birbirine bağlı etkileşiminden olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Doktora tezi kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar başarı ile tamamlanmış olup, tez kapsamında elde edilen veriler ulusal ve uluslararası literatürde saygın dergilerde yayınlanacak makale ve yine ulusal ve uluslararası bilimsel toplantılarda sunulmak üzere tam metin ve bildiri gibi çıktılarla ülkemizin ulusal ve uluslararası bilimsel faaliyetlerde adını duyurulmasında kullanılacaktır. Tez çalışması ülkemiz sınırlarında AATlerde MKların izlenmesi ve akabinde ekotoksik etki testlerinin gerçekleştirilmesine yönelik ilk çalışma olma özelliği taşımaktadır. Ancak tez çalışmasının konusu olan MKların izlenmesi ve alıcı ortamlarda meydana getireceği ekotoksik etkilerin tespit edilmesine yönelik çalışmaların devam etmesi gerekmektedir. Gerçekleştirilen tez çalışmasında; MK sucul ortam ilişkisinde ve ekotoksik etkilerin belirlenmesinde sucul ortam+MK, MK+canlı ve canlı+sucul ortam ilişkisinin önemli olduğu tespit edilmiştir. Literatürde yapılan taramalar sonucunda MKların sucul ortamlarda ve MKların canlı hücreler üzerindeki davranışlarına yönelik karakterizasyon çalışmasının henüz bulunmadığı tespit edilmiştir. Bu çalışmaların gerçekleştirilmesi MKların ekotoksik etkilerinin tespit edilmesine kolaylık ve ekotoksik etki mekanizmasının aydınlatılmasında da önemli bir yere sahip olabileceği düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abu Shmeis, R. M. Tarawneh, I. N. Al-qudah, Y. H. Dabaibeh, R. N. Tarawneh, M. N. 2020. Evaluation of the Removal Efficiency of PCBs from Five Wastewater Treatment Plants in Jordan. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(3), 114.
- Ahlborg, U. G. Hanberg, A. Kenne, K. 1992. Risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs), Nordic Council of Ministers Yayınları, Stockholm, 99 s.
- Aksoy, Y. 2002. Antioksidan Mekanizmada Glutasyonun Rolü. *T Klin J Med Sci*, 22: 442-448.
- Al-Saleh, I. Elkhatib, R. Al-Rajoudi, T. Al-Qudaihi, G. 2017. Assessing the concentration of phthalate esters (PAEs) and bisphenol A (BPA) and the genotoxic potential of treated wastewater (final effluent) in Saudi Arabia. *Science of the Total Environment*, 578: 440-451.
- Alawi, M. A. Tarawneh, I. N. Ghanem, Z. 2018. Removal efficiency of PAH's from five wastewater treatment plants in Jordan. *Toxin Reviews*, 37(2): 128-137.
- Alegria, H. Martinez-Colon, M. Birgul, A. Brooks, G. Hanson, L. Kurt-Karakus, P. 2016. Historical sediment record and levels of PCBs in sediments and mangroves of Jobos Bay, Puerto Rico. *Science of the Total Environment*, 573: 1003-1009.
- Asghari, S. Movafeghi, A. Lisar, S. Y. S. Barar, J. Omid, Y. 2018. Effects of phenanthrene on growth parameters and antioxidant systems in the green microalga *Chlorella vulgaris*. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 8(4): 3405-3411.
- Ashfaq, M. Sun, Q. Zhang, H. Li, Y. Wang, Y. Li, M. Lv, M. Liao, X. Yu, C. P. 2018. Occurrence and fate of bisphenol A transformation products, bisphenol A monomethyl ether and bisphenol A dimethyl ether, in wastewater treatment plants and surface water. *J Hazard Mater*, 357: 401-407.
- ATSDR 1995. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. [https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=121&tid=25#:~:text=Polycyclic%20aromatic%20hydrocarbons%20\(PAHs\)%20are,these%20compounds%2C%20such%20as%20soot.](https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=121&tid=25#:~:text=Polycyclic%20aromatic%20hydrocarbons%20(PAHs)%20are,these%20compounds%2C%20such%20as%20soot.) (Son erişim tarihi: 28.12.2020).
- Aydin, M. E. Sari, S. Ozcan, S. Wichmann, H. Bahadır, M. Bahadır, M. 2004b. Polychlorinated biphenyls in wastewater of Konya-Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13(11): 1090-1093.
- Aydin, M. E. Wichmann, H. . Bahadır, M. 2004a. Priority organic pollutants in fresh and waste waters of Konya-Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13(2): 118-123.
- Badawy, M. I. Ali, M. E. M. 2010. Removal of some of priority organic pollutants (POPs) in conventionally treated wastewater. *Afinidad*, 67(547): 235-241.
- Balasubramani, A. Howell, N. L. Rifai, H. S. 2014. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in industrial and municipal effluents: Concentrations, congener profiles, and partitioning onto particulates and organic carbon. *Science of the Total Environment*, 473: 702-713.
- Ballesteros-Gomez, A. Ruiz, F. J. Rubio, S. Perez-Bendito, D. 2007. Determination of bisphenols A and F and their diglycidyl ethers in wastewater and river

water by coacervative extraction and liquid chromatography-fluorimetry. *Anal Chim Acta*, 603(1): 51-59.

Bandow, N. Conrad, A. Kolossa-Gehring, M. Murawski, A. Sawal, G.2020. Polychlorinated biphenyls (PCB) and organochlorine pesticides (OCP) in blood plasma – Results of the German environmental survey for children and adolescents 2014–2017 (GerES V). *Int J Hyg Environ Health*, 224: 113426.

Battaloğlu, R. 2009. Niğde İlinden Toplanan Pekmez Toprağı Örneklerinde Pestisit Kalıntıları ve Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Aranması, 1. Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, s 30, 30 Ekim-1 Kasım 2009, Ürgüp Bld. Kültür Merkezi, Ürgüp/Nevşehir.

Bawana, K. Yanes, Q. M. Rasheed, M. 2020. Gas Chromatography Determination of the Levels of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Seawater and Sediment in the Gulf of Aqaba. *Acta Chromatographica*, 32(2): 117-121.

BC (1989). Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and their Disposal. UNEP. Châtelaine, Switzerland, International Environment House.

Ben Ouada, S. Ben Ali, R. Leboulanger, C. Ben Ouada, H. Sayadi, S. 2018. Effect of Bisphenol A on the extremophilic microalgal strain *Picocystis* sp. (Chlorophyta) and its high BPA removal ability. *Ecotoxicol Environ Saf*, 158: 1-8.

Bergqvist, P. A. Augulyte, L. Jurjoniene, V.2006. PAH and PCB Removal Efficiencies In Umea (Sweden) And Siauliai (Lithuania) Municipal Wastewater Treatment Plants. *Water, Air, and Soil Pollution*, 175: 291-303.

Bergqvist, P. A. Augulyte, L. . Jurjoniene, V.; 2006. PAH and PCB removal efficiencies in Umea (Sweden) and Siauliai (Lithuania) municipal wastewater treatment plants. *Water Air and Soil Pollution*, 175(1-4): 291-303.

Biel-Maeso, M. Corada-Fernandez, C. Lara-Martin, P. A. 2019. Removal of personal care products (PCPs) in wastewater and sludge treatment and their occurrence in receiving soils. *Water Res*, 150: 129-139.

Bielska, L. Skulcova, L. Neuwirthova, N. Cornelissen, G. Hale, S. E. 2018. Sorption, bioavailability and ecotoxic effects of hydrophobic organic compounds in biochar amended soils. *Science of the Total Environment*, 624: 78-86.

Birgul, A. Kurt-Karakus, P. B. Alegria, H. Gungormus, E. Celik, H. Cicek, T. Guven, E. C. 2017. Polyurethane foam (PUF) disk passive samplers derived polychlorinated biphenyls (PCBs) concentrations in the ambient air of Bursa-Turkey: Spatial and temporal variations and health risk assessment. *Chemosphere*, 168: 1345-1355.

Bisht, S. Pandey, P. Bhargava, B. Sharma, S. Kumar, V. Sharma, K. D. 2015. Bioremediation of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) using rhizosphere technology. *Brazilian Journal of Microbiology*, 46(1): 7-21.

Bizkarguenaga, E. Ros, O. Iparraguirre, A. Navarro, P. Vallejo, A. Usobiaga, A. Zuloaga, O. 2012. Solid-phase extraction combined with large volume injection-programmable temperature vaporization-gas chromatography-mass spectrometry for the multiresidue determination of priority and emerging organic pollutants in wastewater. *Journal of Chromatography A*, 1247: 104-117.

Blanchard, M. Teil, M. J. Ollivon, D. Legenti, L. Chevreuil, M. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France). *Environ Res*, 95(2): 184-197.

Busetti, F. Heitz, A. Cuomo, M. Badoer, S. Traverso, P. 2006. Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and solid samples from an Italian wastewater treatment plant. *Journal of Chromatography A*, 1102(1-2): 104-115.

Büyük, İ. Soydam-Aydin, S. Aras, S. 2012. Bitkilerin stres koşullarına verdiği moleküler cevaplar. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(2): 97 - 110.

Cao, W. Qiao, M. Liu, B. Zhao, X. 2018. Occurrence of parent and substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in typical wastewater treatment plants and effluent receiving rivers of Beijing, and risk assessment. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 53(11): 992-999.

Cao, W. Qiao, M. Liu, B. C. Zhao, X. 2018. Occurrence of parent and substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in typical wastewater treatment plants and effluent receiving rivers of Beijing, and risk assessment. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 53(11): 992-999.

Capozzi, S. L. Jing, R. Rodenburg, L. A. Kjellerup, B. V. 2019. Positive Matrix Factorization analysis shows dechlorination of polychlorinated biphenyls during domestic wastewater collection and treatment. *Chemosphere*, 216: 289-296.

CDC (2004, 13/12/2020). Bisphenol A (BPA) Factsheet. Retrieved 05/06/2020, 2020, from https://www.cdc.gov/biomonitoring/BisphenolA_FactSheet.html.

Cerniglia, C. E. 1992. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation*, 3: 351-368.

Cesen, M. Lenarcic, K. Mislej, V. Levstek, M. Kovacic, A. Cimrmancic, B. Uranjek, N. Kosjek, T. Heath, D. Dolenc, M. S. Heath, E; 2018. The occurrence and source identification of bisphenol compounds in wastewaters. *Sci Total Environ*, 616-617: 744-752.

Chakraborty, P. Zhang, G. Eckhardt, S. Li, J. Breivik, K. Lam, P. K. S. Tanabe, S. Jones, K. C. 2013. Atmospheric polychlorinated biphenyls in Indian cities: Levels, emission sources and toxicity equivalents. *Environmental Pollution*, 182: 283-290.

Chan, S. M. N. Luan, T. Wong, M. H. Tam, N. F. Y. 2006. Removal and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Selenastrum capricornutum*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(7): 1772-1779.

Cheeseman, K. H. . Slater, T. F. 1993. An Introduction to Free-Radical Biochemistry. *British Medical Bulletin*, 49(3): 481-493.

Chen, M.-Y. Ike, M. Fujita, M. 2002. Acute toxicity, mutagenicity, and estrogenicity of bisphenol-A and other bisphenols. *Environmental Toxicology*, 17(1): 80-86.

Cheung, C. C. C. Siu, W. H. L. Richardson, B. J. De Luca-Abbott, S. B. Lam, P. K. S. 2004. Antioxidant responses to benzo[a]pyrene and Aroclor 1254 exposure in the green-lipped mussel, *Perna viridis*. *Environmental Pollution*, 128(3): 393-403.

Chin, Y.P. Miller, P. L. Zeng, L. Cawley, K. Weavers, L. K. 2004. Photosensitized Degradation of Bisphenol A by Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, 38(22): 5888-5894.

Cong, S. Yuelu, J.2019. Physiological and ecological responses and changes of *Phaeodactylum tricornutum* under long-term stress of naphthalene. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 310: 052021.

Djomo, J. E. Dauta, A. Ferrier, V. Narbonne, J. F. Monkiedje, A. Njine, T. Garrigues, P. 2004. Toxic effects of some major polyaromatic hydrocarbons found in crude oil and aquatic sediments on *Scenedesmus subspicatus*. *Water Res*, 38(7): 1817-1821.

Dreywood, R. 1946. Qualitative test for carbohydrate material *Industrial and Engineering Chemistry*, Analytical Edition 18(8): 499.

Durjava, M. K. Kolar, B. Balk, F. Peijnenburg, W.2013. Water Framework Directive and Specific Pollutants in Surface Waters in Slovenia *Acta hydrotechnica*, 26(45): 61-69.

Ebenezer, V. Ki, J.S. 2016. Toxic effects of Aroclor 1016 and bisphenol A on marine green algae *Tetraselmis suecica*, diatom *Ditylum brightwellii* and dinoflagellate *Prorocentrum minimum*. *Korean Journal of Microbiology*, 52(3): 306-312.

EC (2003). European Union Risk Assessment Report: 4,4'-Isopropylendiphenol (bisphenol-A). 3rd Priority List, Volume 37. _ European Commission Joint Research Centre.

Edokpayi, J. N. Odiyo, J. O. Popoola, O. E. Msagati, T. A. M. 2016. Determination and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Rivers, Sediments and Wastewater Effluents in Vhembe District, South Africa. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(4).

Einar, A. A. Desor, F. Marin, F. Soulimani, R. Nemos, C. 2015. Lactational exposure to low levels of the six indicator non-dioxin-like polychlorinated biphenyls induces DNA damage and repression of neuronal activity, in juvenile male mice. *Toxicology*, 328: 57-65.

Eqani, S. A.M.A.S. Malik, R. N. Katsoyiannis, A. Zhang, G. Chakraborty, P. Mohammad, A. Jones, K. C. 2012. Distribution and risk assessment of organochlorine contaminants in surface water from River Chenab, Pakistan. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(6): 1645-1654.

Erger, C. Balsaa, P. Werres, F. Schmidt, T. C. 2013. Determination of organic priority pollutants in the low nanogram-per-litre range in water by solid-phase extraction disk combined with large-volume injection/gas chromatography-mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem*, 405(15): 5215-5223.

Erger, C. Schmidt, T. C. 2014. Disk-based solid-phase extraction analysis of organic substances in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 61: 74-82.

Erickson, M.1997. Analytical chemistry of PCBs, 2nd edn. Newyork, 651 s, CRC, Boca Raton.

Fatone, F. Di Fabio, S. Bolzonella, D. Cecchi, F. 2011. Fate of aromatic hydrocarbons in Italian municipal wastewater systems: An overview of wastewater

treatment using conventional activated-sludge processes (CASP) and membrane bioreactors (MBRs). *Water Res*, 45(1): 93-104.

FDA 2010. Update on bisphenol A for use in food contact applications. *US Food and Drug Administration, Silver Spring*.

Gattullo, C. E. Bahrs, H. Steinberg, C. E. W. Loffredo, E. 2012. Removal of bisphenol A by the freshwater green alga *Monoraphidium braunii* and the role of natural organic matter. *Science of the Total Environment*, 416: 501-506.

Gedik, K. Demircioğlu, F. İmamoğlu, İ. 2010. Spatial distribution and source apportionment of PCBs in sediments around İzmit industrial complexes, Turkey. *Chemosphere*, 81(8): 992-999.

Gedik, K. İmamoğlu, İ. 2012. Chemical Mass Balance (CMB) Evaluation of Polychlorinated Biphenyl (PCB) Sources in Sediments of Kızılırmak River, Turkey, Near a Scrap Yard. *Environmental Forensics*, 13(1): 39-44.

Gerofke, A. Komp, P. McLachlan, M. S. 2005. Bioconcentration of persistent organic pollutants in four species of marine phytoplankton. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(11): 2908-2917.

Gill, S. S. Tuteja, N. 2010. Reactive oxygen species and antioxidant machinery in abiotic stress tolerance in crop plants. *Plant Physiology and Biochemistry*, 48(12): 909-930.

Goeury, K. Duy, S. V. Munoz, G. Prevost, M. Sauve, S. 2019. Analysis of Environmental Protection Agency priority endocrine disruptor hormones and bisphenol A in tap, surface and wastewater by online concentration liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1591: 87-98.

Gökdereli, G. 2015. Su Çerçeve Direktifi Kapsamında Yeraltısuyu Kütlelerinin Belirlenmesinde Tanımlanan Metodoloji ve Türkiye için Öneriler. Uzmanlık Tezi, T. C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Ankara, 220s.

Groshart, C. P. Okkerman, P. C. (2001). Chemical study on Bisphenol A. Netherlands, Rijkswaterstaat Institute for Coastal and Marine Management (RIKZ), 94s.

Guerra, P. Kim, M. Teslic, S. Alaei, M. Smyth, S. A. 2015. Bisphenol-A removal in various wastewater treatment processes: Operational conditions, mass balance, and optimization. *Journal of Environmental Management*, 152: 192-200.

Güvenç, D. Aksoy, A. 2007. Poliklorlu Bifenillerin Toksikolojisi. *Veteriner Hekimler Derneği Dergisi*, 78(2).

Halm-Lemeille, M. P. Fard, E. A. Latire, T. Ferard, J. F. Costil, K. Lebel, J. M. Bureau, R. Serpentine, A. 2014. The effect of different polychlorinated biphenyls on two aquatic models, the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata* and the haemocytes from the European abalone *Haliotis tuberculata*. *Chemosphere*, 110: 120-128.

Hampl, R. Kubatova, J. . Starka, L.; 2016. Steroids and endocrine disruptors-History, recent state of art and open questions. *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 155: 217-223.

Hanedar, A. 2009. İstanbul'da Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Atmosferik Konsantrasyonlarının İnsan Sağlığına Muhtemel Toksikitesinin Belirlenmesi. Thesis Type, İstanbul Teknik Üniversitesi, Place, pages.

Hoehne, C. Puettmann, W. 2008. Occurrence and temporal variations of the xenoestrogens bisphenol A, 4-tert-octylphenol, and tech. 4-nonylphenol in two German wastewater treatment plants. *Environmental Science and Pollution Research*, 15(5): 405-416.

Horizon (2020). Spatial and temporal biotransformation of micropollutants in a lake ecosystem. E. A. F. W. A. U. Gewaesserschutz. Brüksel European Commission.

Huang, Y. Q. Wong, C. K. C. Zheng, J. S. Bouwman, H. Barra, R. Wahlstrom, B. Neretin, L. Wong, M. H. 2012. Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts. *Environment International*, 42: 91-99.

IARC (2016) . Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Biphenyls. from <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK361688/>, (Son erişim tarihi 21.10.22019).

ICPR (2010). Strategy for micro-pollutants- Strategy for municipal and industrial wastewater. Almanya/ Koblenz, International Commission for the Protection of the Rhine (ICPR).

Igwe, J. C. Ukaogo, P. O. 2015. Environmental Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Natural Sciences Research*, 5(7): 117-131.

ISO (2016). Water Quality-Marine Algal Growth Inhibition Test With *Skeletonema* sp. and *Phaeodactylum Tricornutum*. ISO10253:2016 Water Quality-Marine Algal Growth Inhibition Test With *Skeletonema* sp. and *Phaeodactylum Tricornutum*.: 19.

Ji, M.K. Kabra, A. N. Choi, J. Hwang, J.-H. Kim, J. R. Abou-Shanab, R. A. I. Oh, Y.K. Jeon, B.H.2014. Biodegradation of bisphenol A by the freshwater microalgae *Chlamydomonas mexicana* and *Chlorella vulgaris*. *Ecological Engineering*, 73: 260-269.

Jiao, H. Wang, Q. Zhao, N. Jin, B. Zhuang, X. Bai, Z.2017. Distributions and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils around a Chemical Plant in Shanxi, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(10).

Jiries, A. Hussain, H. Lintelmann, J. 2000. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater, sediments, sludge and plants in Karak Province, Jordan. *Water Air and Soil Pollution*, 121(1-4): 217-228.

Kang, Y. Cao, S. Yan, F. Qin, N. Wang, B. Zhang, Y. Shao, K. El-maleh, C. A. Duan, X. 2020. Health risks and source identification of dietary exposure to indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) in Lanzhou, China. *Environ Geochem Health*, 42(2): 681-692.

Karasakal, Ö. F. 2013 Tarımda Kullanılan Bazı Pestisitlerin *Cyprinus Carpio*'daki Antioksidan Enzimlere Etkisinin Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, 104s.

Katsoyiannis, A. . Samara, C.2004. Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: occurrence and removal. *Water Res*, 38(11): 2685-2698.

Kawamura, K. Suzuki, I. Fujii, Y. Watanabe, O.1994. Ice Core Record of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons Over The Past 400 Years. *Naturwissenschaften*, 81(11): 502-505.

Koca, N. Karadeniz, F. 2003. Serbest Radikal Oluşum Mekanizmaları Ve Vücuttaki Antioksidan Savunma Sistemleri. *Gıda Mühendisliği Dergisi*(16): 32-37.

Kurt-Karakus, P. B. Ugranli-Cicek, T. Sofuoglu, S. C. Celik, H. Gungormus, E. Gedik, K. Sofuoglu, A. Okten, H. E. Birgul, A. Alegria, H. Jones, K. C. 2018. The first countrywide monitoring of selected POPs: Polychlorinated biphenyls (PCBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and selected organochlorine pesticides (OCPs) in the atmosphere of Turkey. *Atmospheric Environment*, 177: 154-165.

Kurt, N. 2008. Yaşa Bağlı Olarak Antioksidan Enzimlerinin Süperoksit Dismutaz (SOD), Katalaz (CAT) Aktivitelerinin Ve Malondialdehit (MDA) Seviyesinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, 42s.

Lee, H. B. Peart, T. E. 2000. Determination of bisphenol A in sewage effluent and sludge by solid-phase and supercritical fluid extraction and gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Aoac International*, 83(2): 290-297.

Lee, S. Liao, C. Song, G.J. Ra, K. Kannan, K. Moon, H.B. 2015. Emission of bisphenol analogues including bisphenol A and bisphenol F from wastewater treatment plants in Korea. *Chemosphere*, 119: 1000-1006.

Lei, A.-P. Hu, Z.L. Wong, Y.-S. Tam, N. F.Y. 2007. Removal of fluoranthene and pyrene by different microalgal species. *Bioresource Technology*, 98(2): 273-280.

Li, R. Chen, G. Z. Tam, N. F. Y. Luan, T. G. Shin, P. K. S. Cheung, S. G. . Liu, Y.; 2009. Toxicity of bisphenol A and its bioaccumulation and removal by a marine microalga *Stephanodiscus hantzschii*. *Ecotoxicol Environ Saf*, 72(2): 321-328.

Lin, L. K. Stanciu, L. A. 2018. Bisphenol A detection using gold nanostars in a SERS improved lateral flow immunochromatographic assay. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 276: 222-229.

Liu, Z. Li, Q. Wu, Q. Kuo, D. T. F. Chen, S. Hu, X. Deng, M. Zhang, H. Luo, M. 2017. Removal Efficiency and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Typical Municipal Wastewater Treatment Facility in Guangzhou, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(8).

Liu, Z. N. Li, Q. Wu, Q. H. Kuo, D. T. F. Chen, S. J. Hu, X. D. Deng, M. J. Zhang, H. Z. Luo, M.2017. Removal Efficiency and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Typical Municipal Wastewater Treatment Facility in Guangzhou, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(8).

Lowry, O. H. Rosebrough, J. Farr, A. L. Randall, R. J. 1951. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J Biol Chem*, 193(1): 265-275.

Lushchak, V. I. 2012. Glutathione Homeostasis and Functions: Potential Targets for Medical Interventions. *J Amino Acids*, 2012: 26.

- Mallick, N. Mohn, F. H. 2000. Reactive oxygen species: response of algal cells. *Journal of Plant Physiology*, 157(2): 183-193.
- Man, Y. B. Chow, K. L. Tsang, Y. F. Lau, F. T. K. Fung, W. C. Wong, M. H. 2018. Fate of bisphenol A, perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonate in two different types of sewage treatment works in Hong Kong. *Chemosphere*, 190: 358-367.
- Maness, P. C. Smolinski, S. Blake, D. M. Huang, Z. Wolfrum, E. J. Jacoby, W. A. 1999. Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: Toward an understanding of its killing mechanism. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(9): 4094-4098.
- MEGJ (1997). Environmental Quality Standards for Water Pollution. M. o. E. G. o. Japan. Tokyo, Ministry of the Environment Government of Japan.
- Mercan, U. 2004. Toksikolojide Serbest Radikallerin Önemi. YYU Vet Fak Derg., 15 (1-2): 91-96.
- Mezzanotte, V. Anzano, M. Collina, E. Marazzi, F. A. Lasagni, M. 2016. Distribution and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Two Italian Municipal Wastewater Treatment Plants in 2011-2013. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 36(3): 213-228.
- Michałowicz, J. 2014. Bisphenol A–Sources, toxicity and biotransformation. *Environmental toxicology and pharmacology*, 37(2): 738-758.
- Mondal, M. Halder, G. Oinam, G. Indrama, T. Tiwari, O. N. 2018. Bioremediation of Organic and Inorganic Pollutants Using Microalgae. Amsterdam, Elsevier.
- Nas, B. Argun, M. E. Dolu, T. Ateş, H. Yel, E. Koyuncu, S. Dinç, S. Kara, M. 2020. Occurrence, loadings and removal of EU-priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wastewater and sludge by advanced biological treatment, stabilization pond and constructed wetland. *Journal of Environmental Management*, 268: 110580.
- NIP; 2006. National Implication Plan (NIP) for Turkey's Agreement for Stockholm Convention of Persistent Organic Pollutants (Draft Report in Turkish), Project No: GF/TUR/008, Turkey, 2006.
- OECD (2002). OECD 201: Freshwater Alga and Cyanobacteria, Growth Inhibition Test. Algal Inhibition Test Official journal of European Commission Journal. Germany, (Issue): 1-8.
- Okay, O. Karacık, B. Başak, S. Henkelmann, B. Bernhöft, S. Schramm, K.W. 2009. PCB and PCDD/F in sediments and mussels of the Istanbul strait (Turkey). *Chemosphere*, 76(2): 159-166.
- Olisah, C. Okoh, O. O. Okoh, A. I. 2020. Spatial, seasonal and ecological risk assessment of organohalogenated contaminants in sediments of Swartkops and Sundays Estuaries, Eastern Cape province, South Africa. *Journal of Soils and Sediments*, 20(2): 1046-1059.
- Onaca, O. Hughes, D. W. Balasubramanian, V. Grzelakowski, M. Meier, W. Palivan, C. G. 2010. SOD Antioxidant Nanoreactors: Influence of Block Copolymer Composition on the Nanoreactor Efficiency. *Macromolecular Bioscience*, 10(5): 531-538.

Ozcan, S. 2011. Analyses of polychlorinated biphenyls in waters and wastewaters using vortex-assisted liquid-liquid microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 34(5): 574-584.

Ozcan, S. Tor, A. Aydin, M. E. 2013. Investigation on the Levels of Heavy Metals, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Polychlorinated Biphenyls in Sewage Sludge Samples and Ecotoxicological Testing. *Clean-Soil Air Water*, 41(4): 411-418.

Pekşen, S. 2014. Arpa'da Kök Büyümesi, Antioksidatif Enzim Aktivitesi Ve Lipid Peroksidasyonu Üzerine Arsenik'in Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, 59s.

Peng, Z. Wu, F. Deng, N. S. 2006. Photodegradation of bisphenol A in simulated lake water containing algae, humic acid and ferric ions. *Environmental Pollution*, 144(3): 840-846.

Polak, M. L. Zlatic, E. Demsar, L. Zlender, B. Polak, T. 2016. Degradation of PCBs in dry fermented sausages during drying/ripening. *Food Chemistry*, 213: 246-250.

Pookpoosa, I. Jindal, R. Morknoy, D. Tantrakarnapa, K. 2015. Occurrence and efficacy of bisphenol A (BPA) treatment in selected municipal wastewater treatment plants, Bangkok, Thailand. *Water Science and Technology*, 72(3): 463-471.

Qu, Y. Zhou, H.-l. Su, W. Wu, H.-f. . Xue, Q.-z. (2010). Oxidative stress and growth behavior responses of marine diatoms *Phaeodactylum tricornutum* and *Skeletonema costatum* to three typical persistent organic pollutants. 2010 International Conference on Multimedia Technology, Çin, IEEE.

RC (2013). On The Prior Informed Consent Procedure For Certain Hazardous Chemicals And Pesticides In International Trade. U. N. E. P. (UNEP). Geneva, Switzerland.

Rezayian, M. Niknam, V. Ebrahimzadeh, H. 2019. Oxidative damage and antioxidative system in algae. *Toxicol Rep*, 6: 1309-1313.

Rezg, R. El-Fazaa, S. Gharbi, N. . Mornagui, B.; 2014. Bisphenol A and human chronic diseases: Current evidences, possible mechanisms, and future perspectives. *Environment International*, 64: 83-90.

Sahu, S. K. Ajmal, P. Y. Pandit, G. G. Puranik, V. D. 2009. Vertical distribution of polychlorinated biphenyl congeners in sediment core from Thane Creek area of Mumbai, India. *J Hazard Mater*, 164(2-3): 1573-1579.

Sajiki, J. Yonekubo, J. 2002. Degradation of Bisphenol A (BPA) in the presence of reactive oxygen species and its acceleration by lipids and sodium chloride. *Chemosphere*, 46(2): 345-354.

Salihoglu, N. K. Salihoglu, G. Tasdemir, Y. Cindoruk, S. S. Yolsal, D. Ogulmus, R. Karaca, G. 2010. Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Levels in Sludges from Municipal and Industrial Wastewater Treatment Plants. *Arch Environ Contam Toxicol*, 58(3): 523-534.

Sánchez A, J. Bonet, J. Velasco, G. Lacorte, S. 2009. Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant. *Science of the Total Environment*, 407(13): 4157-4167.

Sanchez Avila, J. Bonet, J. Velasco, G. Lacorte, S. 2009. Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant. *Science of the Total Environment*, 407(13): 4157-4167.

Sari, M. F. Esen, F. Del Aguila, D. A. C. Karakus, P. B. K. 2020. Passive sampler derived polychlorinated biphenyls (PCBs) in indoor and outdoor air in Bursa, Turkey: Levels and an assessment of human exposure via inhalation. *Atmospheric Pollution Research*, 11(6): 71-80.

SC (2009). Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). T. S. o. t. S. Convention. Stockholm, Sweden.

Schriks, M. Vrabie, C. M. Gutleb, A. C. Faassen, E. J. Rietjens, I. M. C. M. Murk, A. J. 2006. T-screen to quantify functional potentiating, antagonistic and thyroid hormone-like activities of poly halogenated aromatic hydrocarbons (PHAHs). *Toxicology in Vitro*, 20(4): 490-498.

Shen, C. Miao, J. J. Li, Y. Pan, L. Q. 2016. Effect of Benzo a pyrene on Detoxification and the Activity of Antioxidant Enzymes of Marine Microalgae. *Journal of Ocean University of China*, 15(2): 303-310.

Singh, K. P. Malik, A. Kumar, R. Saxena, P. Sinha, S. 2008. Receptor modeling for source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere. *Environ Monit Assess*, 136(1-3): 183-196.

Singh R M. Behera S. Kumar Rani, A. 2019. Current State of Knowledge on Algae-Mediated Remediation of Endocrine-Disrupting Chemicals (EDCs) from Wastewater. *Application of Microalgae in Wastewater Treatment*: 101-120.

Staples, C. A. Dorn, P. B. Klecka, G. M. O'Block, S. T. Harris, L. R. 1998. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere*, 36(10): 2149-2173.

Starek-Świechowicz, B. Budziszewska, B. Starek, A. 2017. Hexachlorobenzene as a persistent organic pollutant: Toxicity and molecular mechanism of action. *Pharmacol Rep*, 69(6): 1232-1239.

Subashchandrabose, S. R. Wang, L. Venkateswarlu, K. Naidu, R. Megharaj, M. 2017. Interactive effects of PAHs and heavy metal mixtures on oxidative stress in *Chlorella* sp MM3 as determined by artificial neural network and genetic algorithm. *Algal Research-Biomass Biofuels and Bioproducts*, 21: 203-212.

Sun, Q. Wang, Y. Li, Y. Ashfaq, M. Dai, L. Xie, X. Yu, C.P. 2017. Fate and mass balance of bisphenol analogues in wastewater treatment plants in Xiamen City, China. *Environmental Pollution*, 225: 542-549.

Sun, Q. Wang, Y. W. Li, Y. Ashfaq, M. Dai, L. H. Xie, X. Q. Yu, C. P. 2017. Fate and mass balance of bisphenol analogues in wastewater treatment plants in Xiamen City, China. *Environmental Pollution*, 225: 542-549.

Sun, S. Jia, L. Li, B. Yuan, A. Kong, L. Qi, H. Ma, W. Zhang, A. Wu, Y. 2018. The occurrence and fate of PAHs over multiple years in a wastewater treatment plant of Harbin, Northeast China. *Science of the Total Environment*, 624: 491-498.

Sun, S. J. Jia, L. R. Li, B. Yuan, A. N. Kong, L. J. Qi, H. Ma, W. L. Zhang, A. P. Wu, Y. N. 2018. The occurrence and fate of PAHs over multiple years in a wastewater treatment plant of Harbin, Northeast China. *Science of the Total Environment*, 624: 491-498.

Tian, W. J. Bai, J. Liu, K. K. Sun, H. M. Zhao, Y. G. 2012. Occurrence and removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in the wastewater treatment process. *Ecotoxicol Environ Saf*, 82: 1-7.

Tobiszewski, M. (2014). Application of Diagnostic Ratios of PAHs to Characterize the Pollution Emission Sources. 5th International Conference on Environmental Science and Technology. Singapur, IACSIT Press.

Tobiszewski, M. Namiesnik, J. 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 162: 110-119.

Toro-Velez, A. Madera-Parra, C. Pena-Varon, M. Garcia-Hernandez, H. Lee, W. Y. Walker, S. Lens, P. 2017. Longitudinal Removal of Bisphenol-A and Nonylphenols from Pretreated Domestic Wastewater by Tropical Horizontal Sub-Surface Constructed Wetlands. *Applied Sciences-Basel*, 7(8).

Totten, L. A. Gigliotti, C. L. Vanry, D. A. Offenberg, J. H. Nelson, E. D. Dachs, J. Reinfelder, J. R. Eisenreich, S. J. 2004. Atmospheric concentrations and deposition of polychlorinated biphenyls to the Hudson River Estuary. *Environmental Science & Technology*, 38(9): 2568-2573.

Tsygankov, V. Y. Gumovskaya, Y. P. Gumovskiy, A. N. Donets, M. M. Koval, I. P. Boyarova, M. D. 2020. Bioaccumulation of POPs in human breast milk from south of the Russian Far East and exposure risk to breastfed infants. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(6): 5951-5957.

Tuncel, S. G. Topal, T. 2015. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sea sediments of the Turkish Mediterranean coast, composition and sources. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(6): 4213-4221.

Türkmenoğlu, Y. 2018. Bisfenol A'ya Maruz Kalan Gammarus Pulex'de Antioksidan Yanıtın Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Munzur Üniversitesi, 35s.

URL (2018). "Water.org." Retrieved 07/12/2018, 2018, from <https://water.org/our-impact/water-crisis/>.

URL (2020, 28.12.2020). "Safe Water Protects and Saves Lives." Retrieved 21.09.2020, 2020, from <https://water.org/>.

USEPA (2002). Short-term Methods for Estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater Organisms-EPA-821-R-02-013, U.S. Environmental Protection Agency Office of Water (4303T): 361.

Ünlü, S. Alpar, B. 2006. Distribution and sources of hydrocarbons in surface sediments of Gemlik Bay (Marmara Sea, Turkey). *Chemosphere*, 64(5): 764-777.

Viljoen, G. van der Walt, K. 2018. South Africa's water crisis - an interdisciplinary approach. *Tydskrif Vir Geesteswetenskappe*, 58(3): 483-500.

Vogelsang, C. Grung, M. Jantsch, T. G. Tollefsen, K. E. Liltved, H. 2006. Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway. *Water Res*, 40(19): 3559-3570.

Wang, L. Chen, X. Wang, H. Xu, Y. Zhuang, Y.; 2017. The Growth Behavior of *Chlorella vulgaris* in Bisphenol a under different Cultural Conditions. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 07(06).

Wang, L. Zheng, B. 2008. Toxic effects of fluoranthene and copper on marine diatom *Phaeodactylum tricornutum*. *Journal of Environmental Sciences*, 20(11): 1363-1372.

Wang, L. P. Zheng, B. H. Meng, W. 2008. Photo-induced toxicity of four polycyclic aromatic hydrocarbons, singly and in combination, to the marine diatom *Phaeodactylum tricornutum*. *Ecotoxicol Environ Saf*, 71(2): 465-472.

Werres, F. Balsaa, P. Schmidt, T. C. 2009. Total concentration analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples with high suspended particulate matter content. *J Chromatogr A*, 1216(12): 2235-2240.

Weyman, G. S. Rufli, H. Weltje, L. Salinas, E. R. Hamitou, M. 2012. Aquatic toxicity tests with substances that are poorly soluble in water and consequences for environmental risk assessment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(7): 1662-1669.

WFD 2000. Water Framework Directive. *Common Implementation*.

WHO. 2010. WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants, WHO.

Willekens, H. Villarroel, R. Vanmontagu, M. Inze, D. Vancamp, W. 1994. Molecular-Identification of Catalases From *Nicotiana-Plumbaginifolia* (L). *Febs Letters*, 352(1): 79-83.

Wlodarczyk-Makula, M. 2005. The loads of PAHs in wastewater and sewage sludge of municipal treatment plant. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 25(2): 183-194.

Wu, J. J. Teng, M. Gao, L. R. Zheng, M. H. 2011. Background air levels of polychlorinated biphenyls in China. *Science of the Total Environment*, 409(10): 1818-1823.

Wu, Q. Lam, J. C. W. Kwok, K. Y. Tsui, M. M. P. Lam, P. K. S. 2017. Occurrence and fate of endogenous steroid hormones, alkylphenol ethoxylates, bisphenol A and phthalates in municipal sewage treatment systems. *Journal of Environmental Sciences*, 61: 49-58.

Yang, H. Y. Xue, B. Jin, L. X. Zhou, S. S. Liu, W. P. 2011. Polychlorinated biphenyls in surface sediments of Yueqing Bay, Xiangshan Bay, and Sanmen Bay in East China Sea. *Chemosphere*, 83(2): 137-143.

Yang, Y.Y. Toor, G. S. Wilson, P. C. Williams, C. F. 2017. Micropollutants in groundwater from septic systems: Transformations, transport mechanisms, and human health risk assessment. *Water Res*, 123: 258-267.

Yakout, S. M. Daifullah, A. A. M. . El-Reefy, S. A.; 2013. Adsorption of Naphthalene, Phenanthrene and Pyrene from Aqueous Solution Using Low-Cost

Activated Carbon Derived from Agricultural Wastes. *Adsorption Science & Technology*, 31(4): 293-302.

Yao, M. Li, Z. J. Zhang, X. W. Lei, L. C. 2014. Polychlorinated Biphenyls in the Centralized Wastewater Treatment Plant in a Chemical Industry Zone: Source, Distribution, and Removal. *Journal of Chemistry*, 2014.

Yavuz, O. Arslan, H. H. Esin, C. Das, Y. K. Aksoy, A. 2018. Determination of plasma concentrations of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in pet cats and dogs. *Toxicol Ind Health*, 34(8): 541-553.

YSKK (2012). Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği. Resmi Gazete: 28483. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Ankara.

Zhang, J. Yang, B.W. Song, B. Wang, D.Q. Ren, N.Q. 2015. Bisphenol A in Wastewater and Sewage Sludge From Five Wastewater Treatment Plants ff Guilin, China. *Fresenius Environmental Bulletin*, 24(11): 3609-3615.

Zhang, S. Zhang, Q. Darisaw, S. Ehie, O. Wang, G. 2007. Simultaneous quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Mississippi river water, in New Orleans, Louisiana, USA. *Chemosphere*, 66(6): 1057-1069.

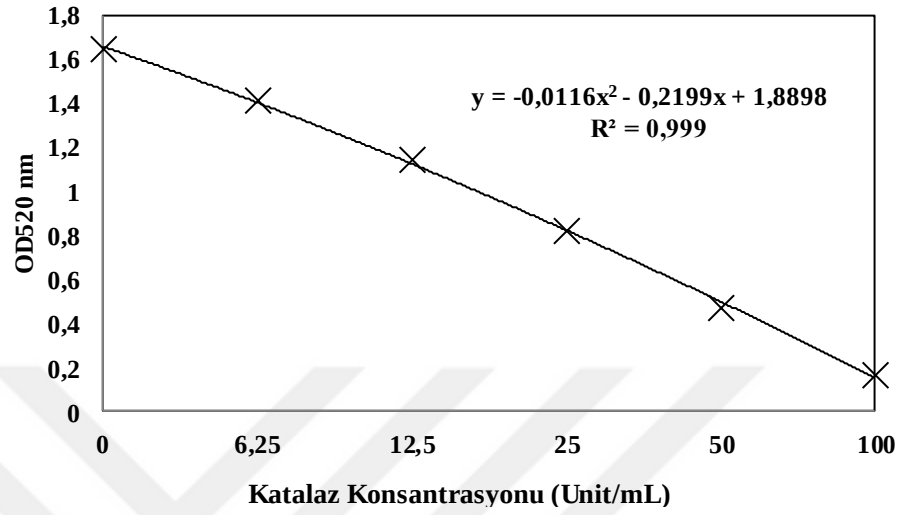
Zhao, J. G. Chen, X. R. Lin, F. K. Yang, N. Huang, H. Zhao, J. 2014. Mechanism of toxicity formation and spatial distribution in activated sludge treating synthetic effluent containing bisphenol A (BPA). *Chemical Engineering Journal*, 250: 91-98.

Zhou, X. Mopper, K. 1990. Determination of photochemically produced hydroxyl radicals in seawater and freshwater. *Marine Chemistry*, 30: 71-88.

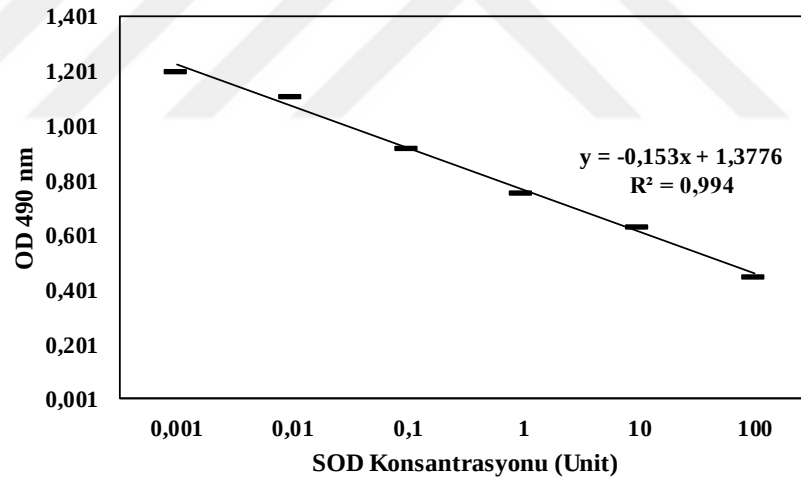
7. EKLER

EK-1

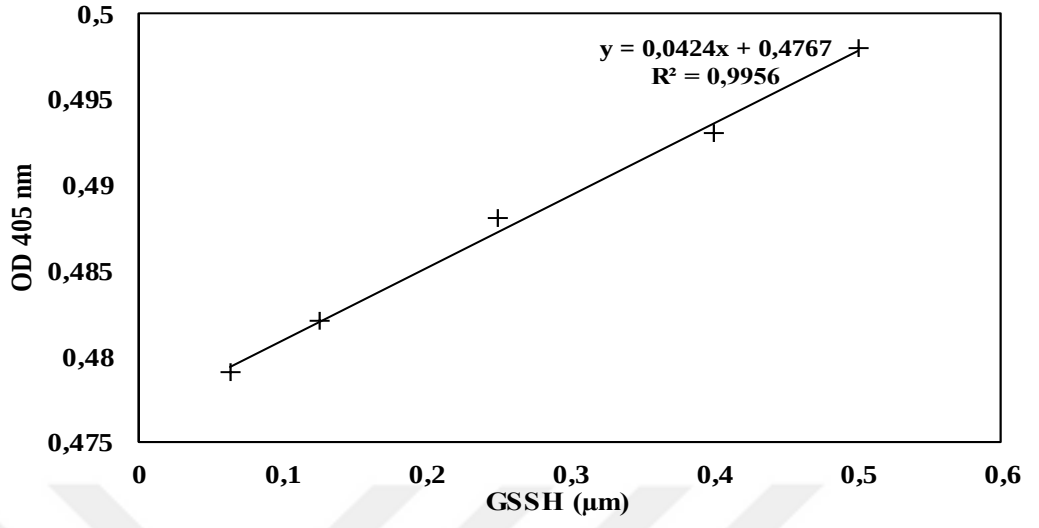
CAT Analizi Kalibrasyon Eğrisi



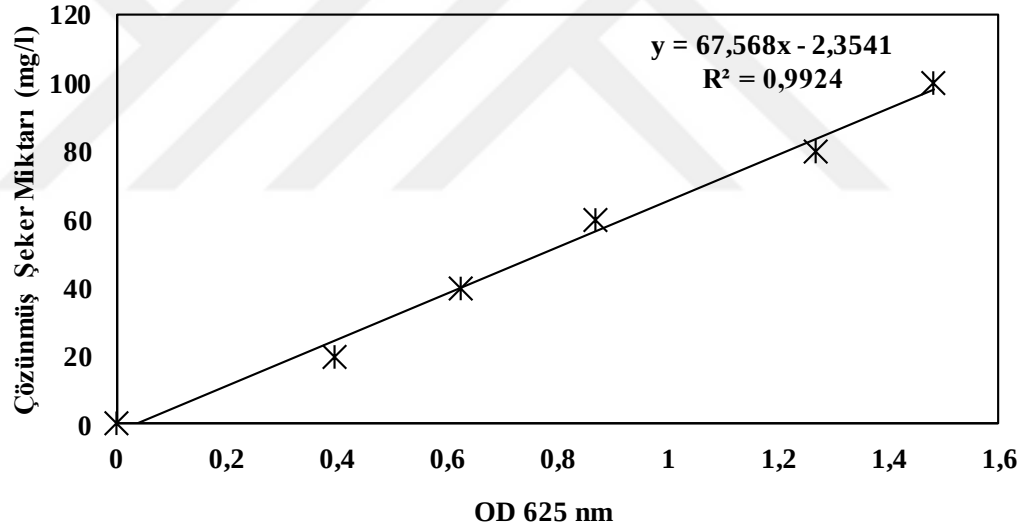
SOD Analizi Kalibrasyon Eğrisi

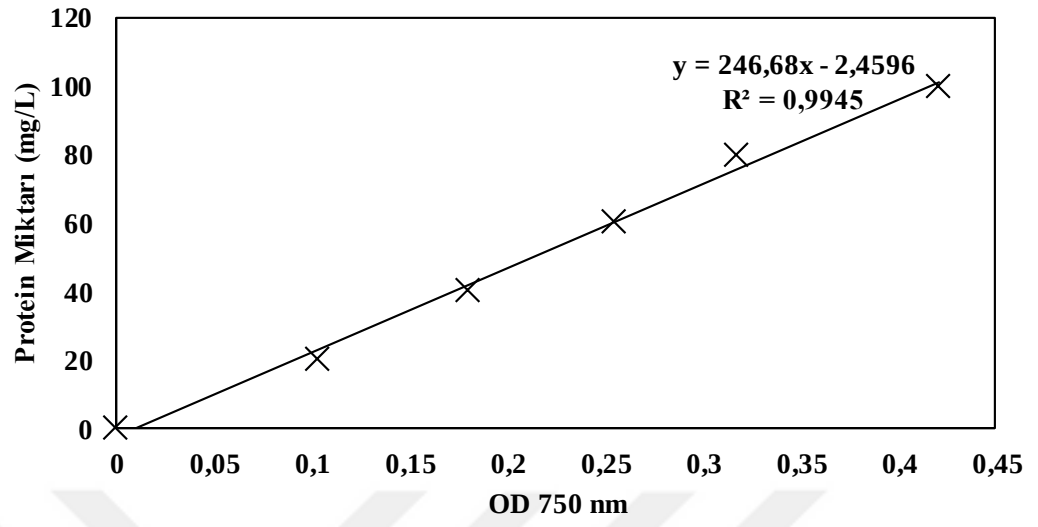


GSSH Analizi Kalibrasyon Eğrisi



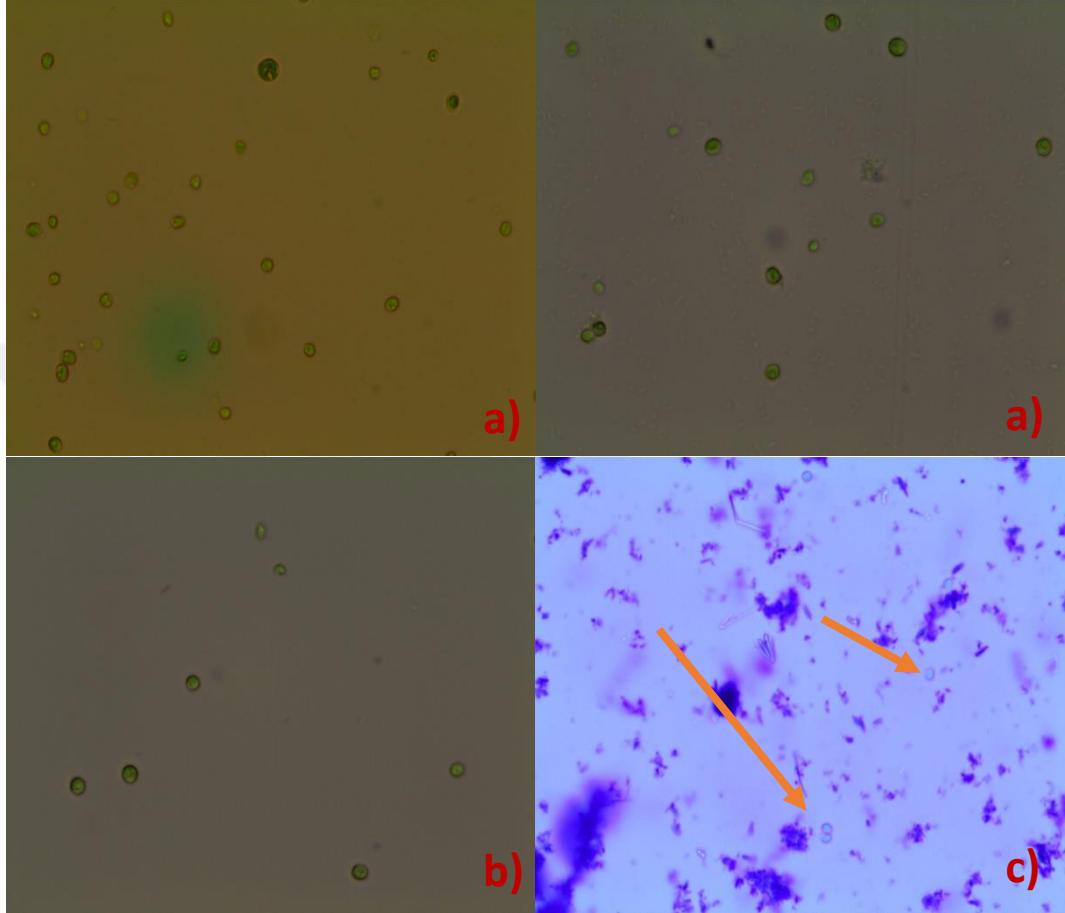
Şeker Analizi Kalibrasyon Eğrisi



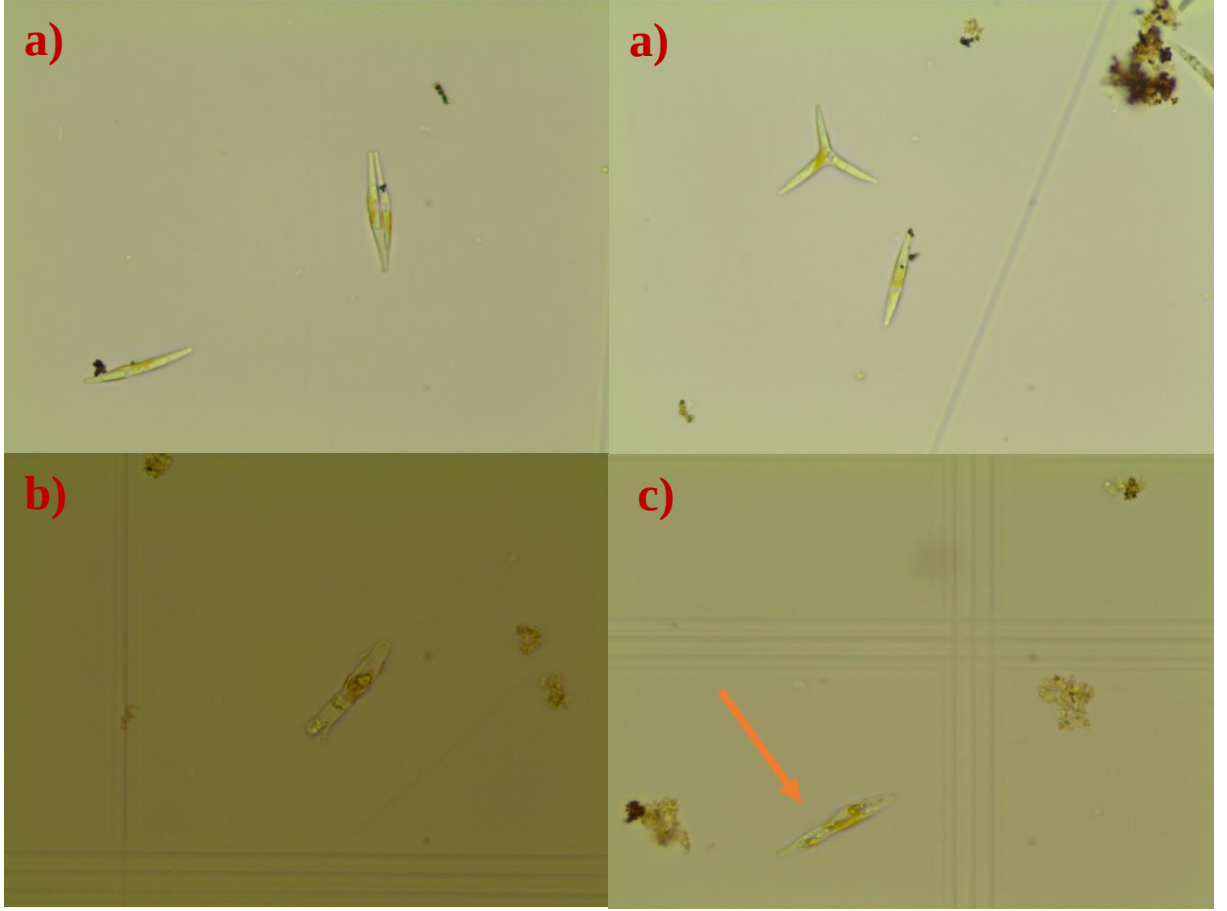
Protein Analizi Kalibrasyon Eğrisi

EK-2

C.vulgaris Büyüme Grafiği*P. tricornutum* Büyüme Grafiği

EK-3**Kirleticilere ait mikroskop görüntüleri****PAH kirletcisine ait görüntüler**

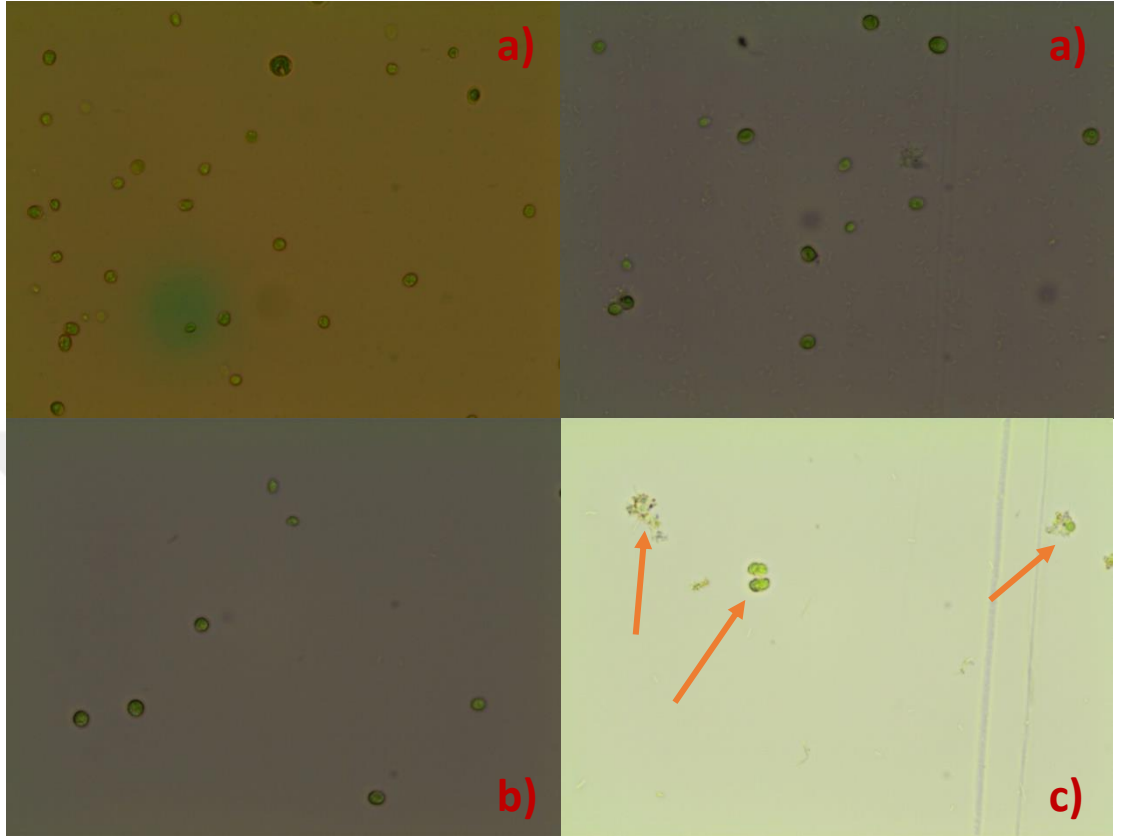
a) Sağlıklı *C. vulgaris* büyüme ortamı içerisinde: **b)** Sağlıklı *C. vulgaris*-besiyer içerisinde: **c)** 72 saat **PAH** maruziyeti sonucunda *C. vulgaris*



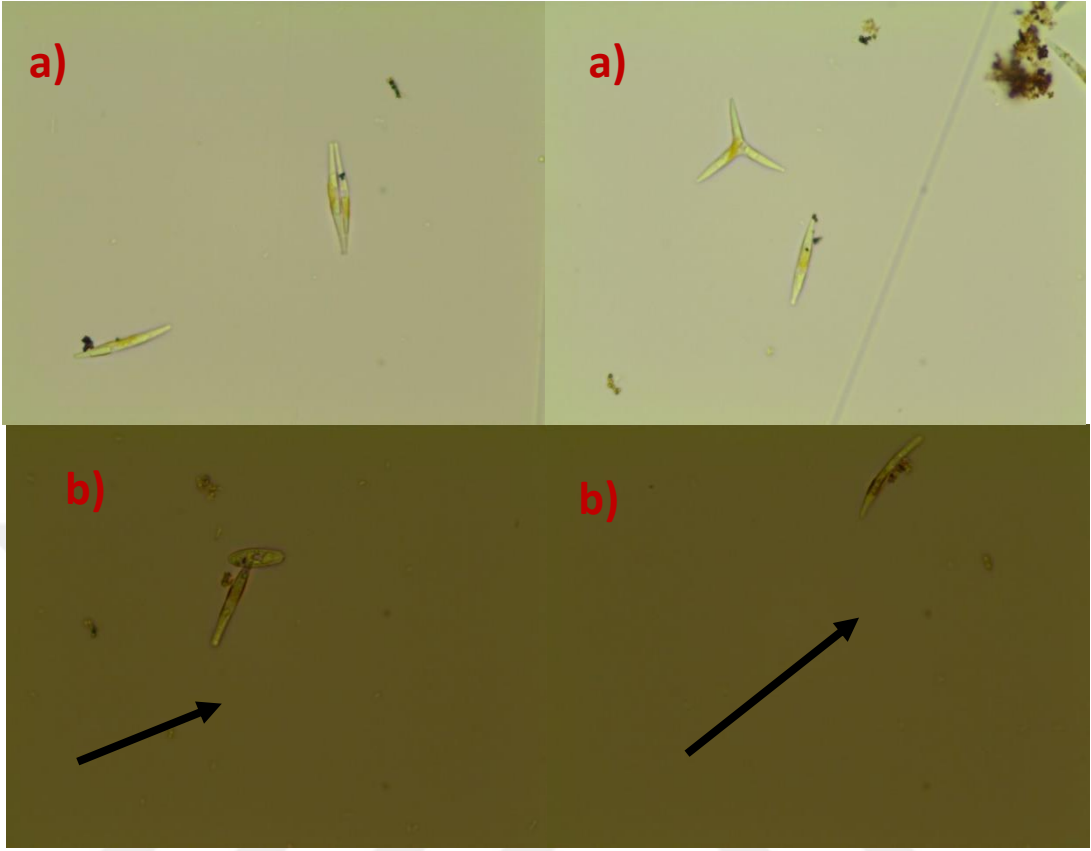
a) Sağlıklı *P.tricornutum* -büyüme ortamı içerisinde: **b)** Sağlıklı *P.tricornutum* besiyer içerisinde: **c)** 72 saat **PAH** maruziyeti sonucunda *P.tricornutum*

EK-4

PCB Kirleticisine ait görüntüler



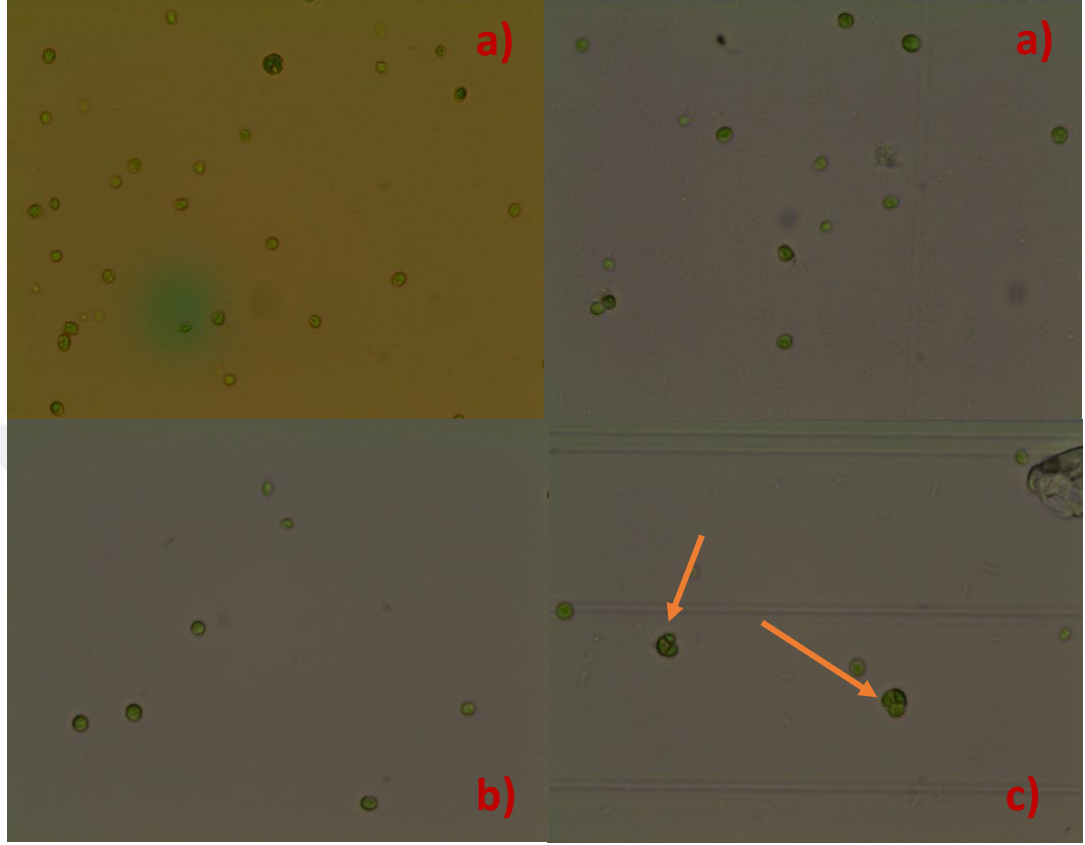
a) Sağlıklı *C. vulgaris* -büyüme ortamı içerisinde: b) Sağlıklı *C. vulgaris*-besiyer içerisinde: c) 72 saat **PCB** maruziyeti sonucunda *C. vulgaris*



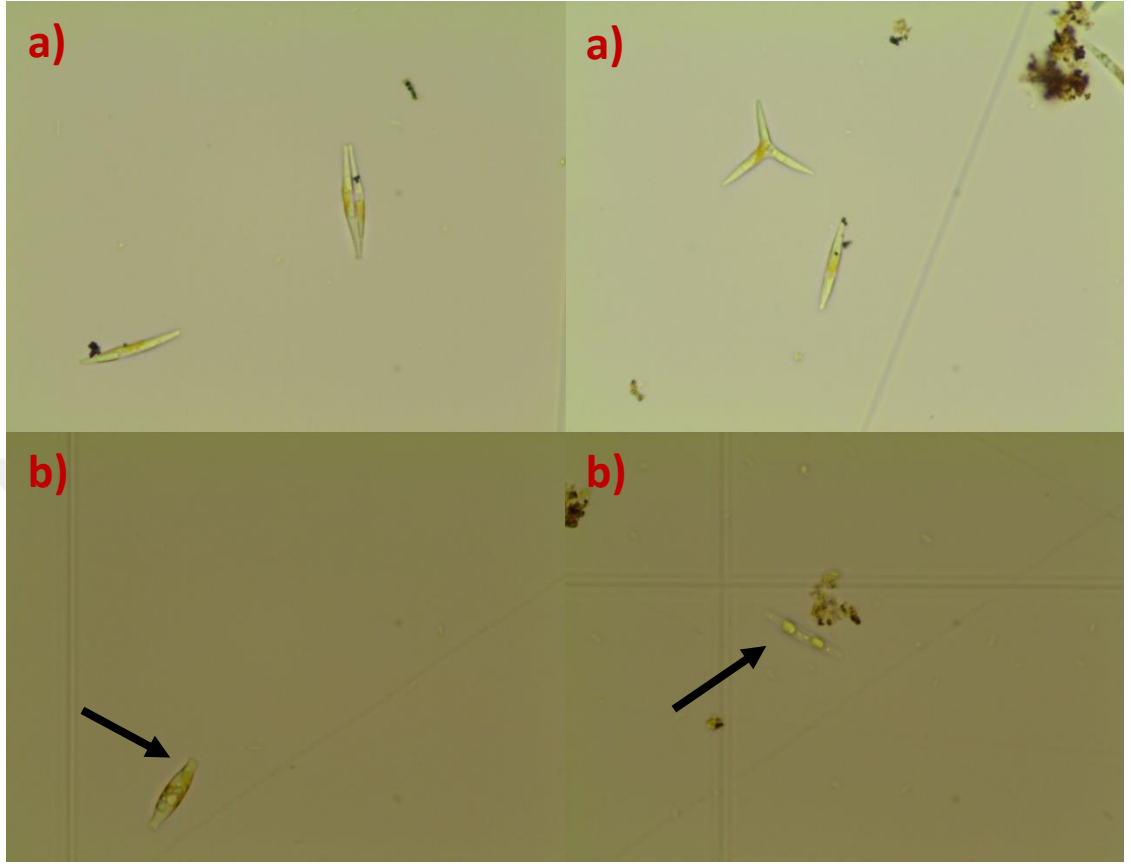
a) Sağlıklı *P. tricornutum* -büyüme ortamı içerisinde; **b)** 72 saat **PCB** maruziyeti sonucunda *P.tricornutum*

EK-5

BPA Kirleticisine ait görüntüler



a) Sağlıklı *C. vulgaris* -büyüme ortamı içerisinde: **b)** Sağlıklı *C. vulgaris*-besiyer içerisinde: **c)** 72 saat BPA maruziyeti sonucunda *C. vulgaris*



a) Sağlıklı *P. tricornutum* -büyüme ortamı içerisinde; b) 72 saat **BPA** maruziyeti sonucunda *P.tricornutum*

ÖZGEÇMİŞ

Merve ÖZKALELİ AKÇETİN

Öğrenim Bilgileri

Doktora 2015- 2021	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği A.B.D
Yüksek Lisans 2013-2015	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği A.B.D
Lisans 2008-2011	Fatih Üniversitesi (Dikey geçiş sınavı ile) Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
Ön Lisans 2006-2008	Akdeniz Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü Programı

ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1. Ozkaleli M. Erdem A. (2018) Biototoxicity of TiO₂ Nanoparticles on *Raphidocelis subcapitata* Micro algae Exemplified by Membrane Deformation, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 15(3), 416; doi:10.3390/ijerph15030416
2. Ozkaleli, A. M. Erdem, A. (2019) The role of TiO₂ Nanoparticles in Disinfection of Gram (+) Bacteria under Visible Light, *Fresenius Environmental Bulletin*, 24(4); 2780-2786.
3. Ozkaleli A M. Gedik K. Balci S. Gul H K. Birgul A. Kurt Karakus P B. (2020) First insight into Polybrominated Diphenyl Ethers in car dust in Turkey: Concentrations and Human Exposure Implications, *Environmental Science and Pollution Research*, doi: 10.1007/s11356-020-09905-8.

Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1. Dokumacı E.N. Ozkaleli M. Olgun B. Erdem A. Doğan G. 2018. "PCB'ler İçin Yayınların Bibliyometrik Analizi ve Sera Toprak Örneklerinde PCB'lerin Kaynaklarının Belirlenmesi", Academia Journal of Engineering and Applied Sciences, no.1, pp.247-259.
2. Ozkaleli Akcetin M, Erdem A. (2019) Seryum Oksit Nanopartiküllerinin Bakteriler Üzerindeki Ekotoksik Etkileri, Cumhuriyet Science Journal, Baskıda.
3. Ozkaleli M, Erdem A. (2017) Factors Promoting *Staphylococcus aureus* Disinfection by TiO₂, SiO₂ and Ag Nanoparticles, The Online Journal of Science and Technology, 7:2, 51-55.
4. Ozkaleli M, Erdem A. (2017) Bakır Oksit Nanopartiküllerinin *Chlorella vulgaris* Üzerindeki Ekotoksik Etkileri, Sinop Uni J Nat Sci, 2:1, 13-23.
5. Ozkaleli M, Erdem A. (2016) Nanoatıklar ve çevre: Atık yönetimde yeni bir yaklaşım, Pamukkale Üniv Müh Bilim Derg, 22(3), 183-188.

Katıldığı Ulusal/Uluslararası Kurslar ve Çalıştaylar

1. İstanbul Üniversitesi, İstanbul Üniversitesi Kongre ve Kültür Merkezi, Mikrokirleticiler Çalıştayı, 6/11/2017 İstanbul.
2. Universitat Koblenz Landau, "International Summer Academy on Spatial Ecotoxicology and Ecotoxicological Assessment – Using an Open Community Approach (DAAD Bursu ile), 07-20/09/2015, Landau, Germany.
3. Endocrine Disrupting Compounds and Analysis, Department of Pharmaceutical Toxicology, Ege University, 12/06/2014, Izmir, Turkey.
4. Short Course on Old and New POPs: Determination of Stockholm Convention List Chemicals, 16/05/2014, Side, Antalya.
5. Awareness Raising Workshop: Pesticide Residues in Closed Cropping and Organic Pollutants in the Turkish Environment, 10-12/03/2014, Kusadası, Turkey.
6. Ulusal Nanoteknoloji ve Çevre Çalıştayı, NanoÇev 2013, 27/12/2013, Antalya, Turkey.
7. Recetox- 9th Summer School on Toxic Compounds in the Environment, 24-29/06/2013, Brno, Czech Republic.

Uluslararası Konferanslar

1. **Ozkaleli M**, Busra Şanlı, Perihan B. Kurt-Karakus, Aşkın Birgül, Observations on PBDEs Emissions From Aeration and Sedimentation Tanks of a Municipal Wastewater Treatment Plant in Bursa, Turkey, IV. ECOCEE, 2019, Istanbul/Turkey.

2. Aktas K, Gunay A, **Ozkaleli M**, Asilturk M. Erdem, A., Dye Adsorption on Activated Carbon Produced from Citrus aurantium Peels, 1st Eurasia Environmental Chemistry Congress, 1-4 November 2018, Side/Antalya.
3. **Ozkaleli M**, Erdem, A. Ecotoxicity of Cerium Oxide Nanoparticles on Green Algae, 1st Eurasia Environmental Chemistry Congress, 1-4 November 2018, Side/Antalya.
4. **Ozkaleli M**, Erdem A. The Ecotoxic Effects of ZnO Nanoparticles on Raphidocelis subcapitata, International Symposium Ecology 2018, 19-23 June 2018, Kastamonu Turkey.
5. Günay A, Aktaş K, **Ozkaleli M**, Asiltürk M, Erdem A. "Kinetic study of dye adsorption on activated carbon produced from bitter orange peels", 4th International Conference on Environmental Science and Technology, , 19-23 September 2018, Kiev, Ukraine.
6. Günay A, Aktaş K, **Ozkaleli M**, Asiltürk M, Erdem A. "Activated carbon production from local agricultural residue", 4th International Conference on Environmental Science and Technology, 19-23 Eylül 2018, Kiev, Ukraine.
7. Erdem A, **Ozkaleli M**, Moral M, Kurt-Karakus P, Occurrence of micropollutants in wastewater treatment Plants: antalya, turkey case study, 4th International Conference on Environmental Science and Technology, 19-23 Eylül 2018, Kiev, Ukraine.
8. **Ozkaleli M**, Moral C, Erdem A, Kurt Karakus P, Gunay A, Asilturk M. Atıksu Aritma Tesislerinde Mikrokirleticilerin İzlenmesi: Antalya Örneği, International Congress of Agriculture, Environment and Healthy, 26-28 October 2018, Aydın,Turkey.
9. Olgun B, **Ozkaleli M**, Dokumacı E,N, Yeşildağlı, B, Civan, M, Yurdakul, S, Erdem A, Doğan G. Farklı Ortamlardaki PAH'lar Üzerine Yayınların Bibliyometrik Analizi Ve Sera Toprak Örneklerinde PAH Kaynaklarının İncelenmesi, International Congress of Agriculture, Environment and Healthy, 26-28 October 2018, Aydın,Turkey.
10. Gunay A, **Ozkaleli M**, Moral C, Erdem A, Asilturk M. Comparison of Two Different Photocatalysts for Photodegradation of Bisphenol-A in Water under UV Light Irradiation, International Congress on Chemical, Biological and Environmental Sciences, 9-11/05/2017, Kyoto, Japonya.
11. **Ozkaleli M**, Gunay A, Asilturk M, Moral C, Erdem A. Current Research Trends in Environmental Engineering: Content Analysis of Publications on Micropollutants, International Congress on Chemical, Biological and Environmental Sciences, 9-11/05/2017, Kyoto, Japonya.
12. Gunay A, **Ozkaleli M**, Moral C, Erdem A, Asilturk M. Preparation and Characterization of ZincOxide/ActivatedCarbonCompositesforHeterogeneousPhotocatalysisApplication, International Congress on Chemical, Biological and Environmental Sciences, 9-11/05/2017, Kyoto, Japonya.

13. **Ozkaleli M**, Erdem, A. The Importance of Whole Water Approach in Establishing the Environmental Quality Standards of Water Framework Directive, 1 st International Black Sea Congress on Environmental Sciences, 31/08-03/09/2016, Giresun, Turkey.
14. **Ozkaleli M**, Erdem A. “Factors Promoting Staphylococcus aureus Disinfection by TiO₂, SiO₂ and Ag Nanoparticles”, International Science and Technology Conference, 13-15/07/2016, Vienna, Austria.
15. **Ozkaleli M**, Erdem A, Kurt-Karakus P, Moral C, Asilturk, M. “Preliminary Assessment of the Future Needs for Micropollutants in Turkey Under Water Framework Directive Using Bibliometric Approach”, SETAC Europe 26 th Annual Meeting, 22-26/05/2016, Nantes, France.
16. **Ozkaleli M**, Moral C, Erdem A. “The Effect of Nano-ZnO Ecotoxicity on *P. subcapitata*”, SETAC Europe 25th Annual Meeting 3-7/05/2015, Barcelona, Spain.
17. **Ozkaleli M**, Erdem A. “The Effect of Different Dispersion Methods on TiO₂ Nanoparticle Ecotoxicity”, SETAC Europe 25th Annual Meeting 3-7/05/2015, Barcelona, Spain.
18. Erdem A, **Ozkaleli M**. “The role of TiO₂ Nanoparticles in Drinking Water Disinfection”, International Symposium of Water and Waste Water Management, 26-28/10/2016, Malatya.
19. **Ozkaleli M**, Erdem, A. “Nanowastes and Environment: A New Waste Management Approach” 4th International Symposium On Green Chemistry for Environment, Health and Development, 24- 26/09/2014, Kos, Greece.
20. **Ozkaleli M**, Erdem, A. “Ecotoxic Effects of NanoTiO₂ on *C. vulgaris*”, ICOEST- 2 nd International Conference on Environmental Science and Technology, 14-17/05/2014, Side, Antalya.
21. **Ozkaleli M**, Erdem, A. “The Effects of Nano-TiO₂ Particles on Bacteria and Algal Cell Inactivation and Lipid Oxidation”, Nanosafety 2013, 20-22/11/2013, Saarbrücken, Germany.
22. **Ozkaleli M**, Erdem, A. “Anti-Bacterial Effects of TiO₂, SiO₂ and nanoAg Nanoparticles on *Staphylococcus aureus*”, International Porous Powder Materials, 3-6/09/2013, Çesme, İzmir.
23. **Ozkaleli M**, Erdem A. “The Antibacterial Effect of TiO₂, SiO₂ and Ag Nanoparticles on *S. aureus* under Different pH, Ionic Strength and Light Conditions”, The XIII International Congress of Toxicology, 30/06- 04/07/2013, Seoul, Korea.
24. **Ozkaleli M**, Kökdemir U, E, Perendeci A, Yılmaz Vedat, Ekinci Y, Kaplan C H, Topkaya, Erdem A, “The Nanotoxic Effects of Metal Oxide Nanoparticles on *E. coli*”, 17th International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in The Mediterranean Region, 28/09-01/09/2013, Istanbul, Turkey.

Ödüller/Burslar

- Alman Akademik Değişim Servisi Bilimsel Araştırma Bursu (Deutscher Akademischer Austauschdienst-DAAD) Universität Koblenz Landau, “International Summer Academy on Spatial Ecotoxicology and Ecotoxicological Assessment – Using an Open Community Approach, 07-20/09/2015, Landau, Germany, Seyahat ve kurs katılım bursu.
- SETAC Seyahat Bursu, Uluslararası Bilimsel Etkinlik Katılım Bursu: SETAC Avrupa Toplantısı ve Dünya Kongresi katılım ve seyahat bursu, 22-26 Mayıs 2016, Nantes, Fransa
- TÜBİTAK, 2211- C Öncelikli Alanlar Bursu, TÜBİTAK, 2018- 2021

Bilimsel, Dernek Organizasyon ve Kuruluşlardaki Üyelikler/ Görevler

- Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC_EU), , Üye, 03.03.2015 - Devam Ediyor.