

T. C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
DENİZ BİLİMLERİ VE İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ

BEYLİKDÜZÜ MARİNA DENİZ SUYUNDA
ANTİFOULİNG BİYOSİDLERİN VARLIKLARI VE
DAĞILIMLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğba TOMALAK
Denizel Çevre Anabilim Dalı

I. Danışman Prof. Dr. Cem GAZİOĞLU
II. Danışman Dr. Öğrt. Üyesi Nagihan KORKMAZ

NİSAN, 2024



Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: FYL-2023-39867

T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
DENİZ BİLİMLERİ VE İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ

Tuğba TOMALAK tarafından hazırlanmış ve sunulmuş “BEYLİKDÜZÜ MARİNA DENİZ SUYUNDA ANTİFOULİNG BİYOSİDLERİN VARLIKLARI VE DAĞILIMLARI” başlıklı tez DENİZEL ÇEVRE Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Cem GAZİOĞLU

II. Tez Danışmanı

Dr. Öğrt. Üyesi Nagihan KORKMAZ

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Abdullah AKSU

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Ata BİLGİLİ

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Lütfi Tolga GÖNÜL

Tez Savunma Tarihi: 28.05.2024

ETİK BEYAN

İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu kurallarına uygun olarak hazırladığım “BEYLİKDÜZÜ MARİNA DENİZ SUYUNDA ANTİFOULİNG BİYOSİDLERİN VARLIKLARI VE DAĞILIMLARI” başlıklı YÜKSEK LİSANS tez çalışmasında bilimsel etik ve akademik kurallara riayet ettiğimi;

- Çalışma konusunun özgün olduğunu,
- Tez içinde sunmuş olduğum tüm veri ve belgeleri etik ve ahlak kuralları çerçevesinde elde ettiğimi,
- Çalışmamın bulgularında tahrifat yapmadığımı ve yanlı davranmadığımı,
- Tez kapsamında yararlandığım tüm eserlere ve doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya atıfta bulunduğumu,
- Yararlandığım tüm eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu,
- Kullandığım tüm eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu,
- Patent ve telif haklarını ihlal etmediğimi

bildirir, aksinin vuku bulması durumunda yasal sonuç/sonuçları ve aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabul ettiğimi beyan ederim.

18.04.2024

Tuğba TOMALAK

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında Beylikdüzü marinada antifouling biyosidlerin varlıkları ve dağılımları araştırılmış olup çevresel risk değerlendirmeleri yapılmıştır.

Tez çalışmanın panlanması ve işleyişindeki desteklerinden ötürü danışman hocam Prof. Dr. Cem Gazioğlu'na teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam sürecinin her aşamasında yaptığı yardımları için ikinci danışman hocam Dr. Öğrt. Üyesi Nagihan Korkmaz'a sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim. Bilgi birikimlerini her zaman benimle paylaşan kıymetli hocam Prof. Dr. Nuray Çağlar'a ve hem saha hem de laboratuvar araştırmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Abdullah AKSU'ya teşekkür ederim ve saygılarımı sunarım. Analizlerimin tamamlanmasında yardımcı olan Timuçin Kapudan'a teşekkürlerimi sunarım.

Saha çalışması sırasında her türlü imkânı sağlayan West İstanbul Marina yetkili ve sorumlularına teşekkürlerimi bir borç bilirim. Çalışmalarımı destekleyen İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği (Proje numarası: FYL-2023-39867) destekleri için teşekkür ederim.

Kıymetli ailem annem Nuray TOMALAK ve babam H. Haluk TOMALAK'a bana desteklerini hiç esirgemedikleri ve hep arkamda durdukları için teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	i
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TABLO LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ.....	x
EK LİSTESİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Çalışmanın Kapsamı.....	1
1.2 Biyofouling.....	2
1.2.1 Fouling olayının oluşumu.....	2
1.2.2. Fouling olayı üzerine etkili olan başlıca faktörler.....	4
1.2.3.Fouling olayının yararlı yönleri.....	6
1.2.4 Fouling olayının zararlı yönleri.....	6
1.2.5. Fouling organizmalar ile mücadele.....	8
1.3. Antifouling Boyalar.....	10
1.3.1 Antifouling boyaların tarihçesi.....	10
1.3.2 Antifouling boyalar ve çeşitleri.....	12
1.3.2.1 Irgarol 1051.....	12
1.3.2.2 Diklofluanid.....	12
1.3.2.3 Klorothalonil.....	12
1.3.2.4 Ziram.....	12
1.3.2.5 Diuron.....	20
1.3.2.6 Zineb.....	22
1.3.2.7 TCMTB.....	23
1.3.3 İdeal antifouling boyalar.....	25
1.4. Literatür Özeti.....	26
2. MATERYAL VE METOT.....	32
2.1. Çalışma Alanı.....	32

2.2. Örneklerin Alınması.....	36
2.3. Suyun Fizikokimyasal Özelliklerinin Ölçülmesi.....	37
2.4. Antifouling Bileşiklerin Analizi	38
2.4.1. Suda antifouling bileşiklerin ön işlemleri	38
2.4.2. Antifouling biyositlerin GC-MS ile analizleri	38
2.4.3. Antifouling biyositlerin kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması.....	39
2.4.4. Antifouling biyositlerin çevresel risk değerlendirmeleri	41
3. BULGULAR.....	43
3.1. Fiziko-kimyasal Parametreler.....	43
3.2. Suda Antifouling Boya Biyositlerin İçerikleri.....	48
3.2.1. Irgarol 1051	48
3.2.2. Diklofluanid	49
3.2.3. Klorothalonil	49
3.3. Mevsimsel Değişim Dağılımı	50
3.3.1. Sıvı-Sıvı ekstraksiyon metodu	50
3.3.2. Stir bar sorpsiyon ekstraksiyon metodu.....	51
3.4 Çevresel Etki Değerlendirmesi	52
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	55
KAYNAKLAR	61
EKLER	74
ÖZGEÇMİŞ	78

ÖZET

BEYLİKDÜZÜ MARİNA DENİZ SUYUNDA ANTİFOULİNG BİYOSİDLERİN VARLIKLARI VE DAĞILIMLARI

Tuğba TOMALAK

Biyofouling olayı, denizlerde bulunan insan yapısı araç ve gereçlerin (rıhtımlar, yat limanları, limanlar, tekneler, gemiler ve denizaltı gövdeleri gibi) yüzeylerine mikroorganizmaların, bitkilerin, alglerin veya küçük hayvanların yapışarak bir tabaka oluşturması durumudur. Antifouling olarak adlandırılan bileşikler özellikle deniz taşıtlarının katı yüzeylerinde istenmeyen maddelerin (biyofouling) birikmesine neden olacak organizmalara karşı kullanılan boyaların içerisinde bulunan biyositlerdir. Antifouling boyalar tekne, gemi ve denizaltı gibi araçların suyla temas eden parçalarının yüzeylerinin daha pürüzsüz olması ve bu araçların hareketlerini ve hızlarını engelleyebilecek canlıların tutunmalarını engellemek için kullanılmaktadırlar. Bu çalışmada İstanbul Beylikdüzü Marina bölgesinde deniz suyunda bulunan antifouling boya biyositlerinin (Irgarol 1051, kloroethanolil ve diklofluanid) varlıkları ve miktarları ile çevresel risk değerlendirmeleri incelenmiştir. Çalışma bölgesinden alınan deniz suyu numuneleri; 2023 yılında ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış mevsimlerinde toplam altı istasyondan toplanmış olup, numuneler stir bar ekstraksiyon yöntemi ve sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemleri ile ekstrakte edilerek aynı zamanda iki yöntemin karşılaştırılması da yapılmıştır. Tüm örnekler Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometresiyle (GC-MS) ile analiz edilmiştir. Stir bar ekstraksiyon yönteminde ırgarol 1051, kloroethanolil ve diklofluanid en yüksek konsantrasyonları sırasıyla 1,57 µg/L, 0,5 µg/L ve 0,81 µg/L olarak ölçülmüştür. Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle ırgarol 1051, kloroethanolil ve diklofluanid en yüksek konsantrasyonları sırasıyla 0,24 µg/L, <MDL, 0,16 µg/L ve olarak tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışmaya göre, sonuçlar incelendiğinde deniz suyunda bu bileşiklerin ekstraksiyonu için stir bar ekstraksiyon yönteminin sıvı- sıvı ekstraksiyon yöntemine göre daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Çevresel risk değerlendirmeleri

sonuçlarına göre diklofluanid, ırgarol 1051 ve kloroethanolil İstanbul Beylikdüzü Marina bölgesindeki suda yaşayan organizmalar için potansiyel risk oluşturduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Antifouling, GC/MS, Beylikdüzü Marina, Irgarol 1051, kloroethanolil ve diklofluanid



ABSTRACT

PRESENCE AND DISTRIBUTION OF ANTIFOULING BIOCIDES IN SEAWATER IN THE BEYLIKDÜZÜ MARINA

Tuğba TOMALAK

Biofouling is a situation in which microorganisms, plants, algae, or small animals stick to the surfaces of human-made tools and equipment found in the seas (such as docks, yacht harbors, harbors, boats, ships, and submarine hulls) and form a layer. Antifouling compounds are biocides found in paints that are used against organisms that will cause the accumulation of unwanted substances (biofouling), especially on the solid surfaces of watercraft. Antifouling paints are used to make the surfaces of water-contact parts of vehicles such as boats, ships, and submarines smoother and to prevent the clinging of living things that may impede the movement and speed of these vehicles. In this study, the presence and quantities of antifouling paint biocides (Irgarol 1051, chlorothalonil, and diclofluonide) found in seawater in the Istanbul Beylikdüzü Marina area and environmental risk assessments were examined. Seawater samples from the study area were collected from six stations in spring, summer, autumn and winter of 2023. Samples were extracted using magnetic stir bar and liquid-liquid extraction methods, and the two methods were compared. All samples were analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). In the extraction method with the stir bar extraction method, the highest concentrations of irgarol 1051, chlorothalonil and diclofluonide were measured as 1.57 µg/L, 0.5 µg/L and 0.81 µg/L, respectively. By the liquid-liquid extraction method, the highest concentrations of irgarol 1051, chlorothalonil and diclofluonidine were determined as 0.24 µg/L, <MDL, 0.16 µg/L, respectively. According to the extraction method results, it was concluded that the extraction method of these compounds with stir bar extraction in seawater was more effective than the liquid-liquid extraction method. Diclofluonide, irgarol 1051, and chlorothalonil have been found to pose a risk to aquatic organisms in the İstanbul Beylikdüzü Marina.

Keywords: Antifouling, GC/MS, Beylikduzu Marina, Irgarol 1051, chlorothanolyl and diclofluonide

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1. Deniz organizmalarının deniz yüzeyinde bulunan malzemeler üzerine tutunma aşamaları (Almeida ve diğerleri, 2007, Boztaş, 2022).	3
Tablo 2. Irgarol 1051 hakkında genel bilgiler (NIH 2023a' dan alınmıştır).	15
Tablo 3. Diklofluanid hakkında genel bilgiler (NIH 2023b' den alınmıştır).	16
Tablo 4. Klorothalonil hakkında genel bilgiler (NIH (2023c)' den alınmıştır).	18
Tablo 5. Ziram hakkında genel bilgiler (NIH 2023d)' den alınmıştır).	20
Tablo 6. Diuron hakkında genel bilgiler (NIH 2023e' den alınmıştır).	21
Tablo 7. Zineb hakkında genel bilgiler (NIH 2023f' den alınmıştır).	23
Tablo 8. TCMTB (2-(tiyosiyano metiltiyobenzotiazol)) hakkında genel bilgiler (NIH (2023g)' den alınmıştır).	25
Tablo 9. İstasyonların Koordinatları	37
Tablo 10. Klorothalonil, diklofluanid ve ırgarol 1051 antifouling bileşiklerinin MDL, MQL ve geri kazanım değerleri	41
Tablo 11. Mayıs 2023'te numunelerin alımı esnasındaki su kalite parametreleri	46
Tablo 12. Ağustos 2023'te numunelerin alımı esnasındaki su kalite parametreleri	46
Tablo 13. Kasım 2023'te numunelerin alımı esnasındaki su kalite parametreleri	47
Tablo 14. Aralık 2023'te numunelerin alımı esnasındaki su kalite parametreleri	47
Tablo 15. Deniz suyunda seçilen bileşiklerin EC ₅₀ / LC ₅₀ ve PNEC değerleri.	53
Tablo 16. Beylikdüzü West Marina yüzey suyundaki Irgarol 1051, Klorothalonil ve diklofluanid için mevsimsel olarak ölçülen en yüksek konsantrasyonları (MEC) ve hesaplanmış risk katsayıları (RQ).	53
Tablo 17. Dünya genelinde (marina ve deniz suyu) tespit edilen Irgarol 1051 Diklofluanid Klorothalonil konsantrasyonları.....	60

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. Fouling'in oluşum aşamaları (Candries, 2001).	2
Şekil 2. Kirlenme oluşum dizilerinin şematik gösterimi (Amara ve diğerleri 2018).	4
Şekil 3. Biyolojik kirliliğe maruz kalmış yüzeyler (URL 1)	7
Şekil 4. Antifouling boyalar (Chambers 2006, Mert, 2014).	9
Şekil 5. Antifouling boya uygulanan gemi yüzeyinin deniz içerisinde davranışı (Almeida ve diğerleri 2007).	13
Şekil 6. Irgarol 1051 Kimyasal Yapı gösterimi (NIH, 2023a)'dan alınmıştır.	15
Şekil 7. Diklofluanid Kimyasal Yapı gösterimi (NIH, 2023b)'den alınmıştır.	17
Şekil 8. Klorothalonil (NIH (2023c)' den alınmıştır).	18
Şekil 9. Ziram (NIH (2023d)' den alınmıştır).	20
Şekil 10. Diuron (NIH (2023e)' den alınmıştır).	22
Şekil 11. Zineb (NIH 2023f' den alınmıştır).	23
Şekil 12. TCMTB (2-(tiyosyanometiltiyobenzotiazol)) (NIH 2023g' den alınmıştır).	25
Şekil 13. West Marina'nın görüntüsü (URL 4).	33
Şekil 14. Çalışma Alanı Üstten görüntüsü (URL 6).	34
Şekil 15. West İstanbul Marina ile Ambarlı Limanı Birlikte Görünüşü (URL 7)	35
Şekil 16. Ambarlı Limanı (URL 9)	36
Şekil 17. İstasyon Haritası	36
Şekil 18. Irgarol 1051 bileşiğinin kalibrasyon eğrisi	39
Şekil 19. Diklofluanid bileşiğinin kalibrasyon eğrisi	40
Şekil 20. Klorothalonil bileşiğinin kalibrasyon eğrisi	40
Şekil 21. Çalışma alanında Irgarol 1051'in konsantrasyonları	48
Şekil 22. Çalışma alanında Diklofluanid'in konsantrasyonları	49
Şekil 23. Çalışma alanında Klorothalonil'in konsantrasyonları	50
Şekil 24. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile antifouling bileşiklerin mevsimsel dağılımı.	51
Şekil 25. Stir bar sorpsiyon ekstraksiyonu ile antifouling bileşiklerin mevsimsel dağılımı	52

SİMGE LİSTESİ

dk	: Dakika
g	: Gram
g/mol	: Gram/mol
L	: Litre
m	: Metre
$\mu\text{g/L}$: Mikrogram/litre
μm	: Mikrometre
mg	: Miligram
mg/L	: Miligram/litre
Mm	: Milimolar
mN/m	:miliNewtonmetre-1
ng/g	: Nanogram/gram
g/l	:gram/litre
ng/L	: Nanogram/litre
ng/ mL	: Nanogram/mililitre
$\log K_{ow}$: n-Octanol/Water Partition Coefficient (Oktanöl-su bölme katsayısı)
ppm	: Parts per million (milyonda bir)
ppt	: Parts per trillion (Trilyonda bir)
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
$t_{1/2}$: Yarılanma ömrü
%	: Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

AF	: Değerlendirme faktörü
AKM	: Askıda Katı Madde
CCME	:Canadian Council of Ministers of the Environment (Kanada Çevre Bakanları Konseyi)
CO ₂	: Carbon dioxide (Karbondioksit)
ÇO	: Çözünmüş Oksijen
GC-MS	: Gas Chromatography-Mass spectroscopy (Gaz Kromatografi- Kütle spektroskopisi)
DCOIT	: SeaNine 211
DBT	: Dibutyl tin (Dibutylkalay)
EC	: European Commission (Avrupa Komisyonu)
EC50	: Etkili konsantrasyon
EQS	: Environmental quality standard (Çevre Kalite Standardı)
EU	: European Commission Directorate (Avrupa Komisyonu Direktörlüğü)
HPLC-DAD	: High Performance Liquid Chromatography- Diode Array Detector (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi- DAD dedektör)
IMO	: International Maritime Organization (Uluslararası Denizcilik Örgütü)
LLE	: Liquid-Liquid Extraction (Sıvı-sıvı ekstraksiyon)
LC50	: Lethal konsantrasyon
LC-DAD	: Liquid chromatography-diode array detection (sıvı kromatografisi – diyot dizisi)
LC-MS	: Liquid Chromatography-Mass spectroscopy (Sıvı kromatografi-kütle spektrometresi)
LC-MS/MS	: Liquid chromatography-mass spectrometry / mass spectrometry(Sıvı kromatografi-kütle spektrometresi/kütle spektrometresi)
LOD	: Limit of Detection (Tespit Limiti)
LOQ	: Limit of Quantitation (Ölçme Sınırı)
MBT	: Monobutyl tin (Monobutylkalay)
MEC	: Ölçülen en yüksek konsantrasyon
NOX	: Nitrogen dioxide (Azotoksit)
NIH	: National Institute of Health (Ulusal Sağlık Enstitüsü)
PAF	: potential affected fraction (potansiyel etkilenen fraksiyon)
PDMS	: Polydimethylsiloxane
PNEC	: Etkisi olmayan konsantrasyon.
RQ	: Risk bölümü.
SIM	: Single Ion Monitoring (Tekli İyon Görüntüleme)

SO ₂	: Sulfur dioxide (Kükürtdioksit)
SPE	: Solid Phase Extraction (Katı Faz Ekstraksiyonu)
SSD	: Species sensitivity distribution (Tür duyarlılık dağılımı)
TBT	: Tributyl tin (Tributılkalay)
TCMTB	: 2-Thiocyanomethylthiobenzothiozole (2 Tiyosiyanometiltiyo benzotiyazol)
TÜRÇEV	: Türkiye Çevre Eğitim Vakfı
UK	: Health and Safety Executive Office (İngiltere'deki Sağlık ve Güvenlik İcra Ofisi)
UV	: Ultraviyol



EK LİSTESİ

Sayfa

EK 1. Antifouling varlıkların ilkbahar mevsimi Beylikdüzü Marina suyundaki konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$).....	74
EK 2. Antifouling varlıkların yaz mevsimi Beylikdüzü Marina suyundaki konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$).....	75
EK 3. Antifouling varlıkların sonbahar mevsimi Beylikdüzü Marina suyundaki konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$).....	76
EK 4. Antifouling varlıkların kış mevsimi Beylikdüzü Marina suyundaki konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$).....	77

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Kapsamı

Biyofouling olayı, denizlerde bulunan insan yapısı araç ve gereçlerin (rıhtımlar, yat limanları, limanlar, tekneler, gemiler ve denizaltı gövdeleri gibi) yüzeylerine mikroorganizmaların, bitkilerin, alglerin veya küçük hayvanların yapışarak bir tabaka oluşturması durumudur (Kırlı, 2005). Biyofouling suyun olduğu hemen hemen her yerde meydana gelebileceğinden, tekne gövdeleri ve ekipmanları gibi çok çeşitli nesnelerin yanı sıra kâğıt üretimi, gıda işleme, su altı inşaatı gibi tüm endüstriler için risk oluşturmaktadır. Bir geminin yüzeyine tutunan canlılardan dolayı, bu geminin normal hızında gidip yoluna devam edebilmesi için %40 daha fazla yakıt harcaması gerekmektedir (Omae, 2003).

Antifouling olarak adlandırılan bileşikler özellikle deniz taşıtlarının katı yüzeylerinde istenmeyen maddelerin (biyofouling) birikmesine neden olacak organizmalara karşı kullanılan boya­ların içerisinde bulunan biyositlerdir. Antifouling boyalar tekne, gemi ve denizaltı gibi araçların suyla temas eden parçalarının yüzeylerinin daha pürüzsüz olması ve bu araçların hareketlerini ve hızlarını engelleyebilecek canlıların tutunmalarını engellemek için kullanılmaktadırlar (Champ ve Seligman, 1996).

Antifouling biyositlerin avantajları kadar dezavantajları da bulunmaktadır. Bu biyositlerin seçicilikleri olmadığından, hedef olmayan canlılara da zarar verirler (Kırlı, 2005).

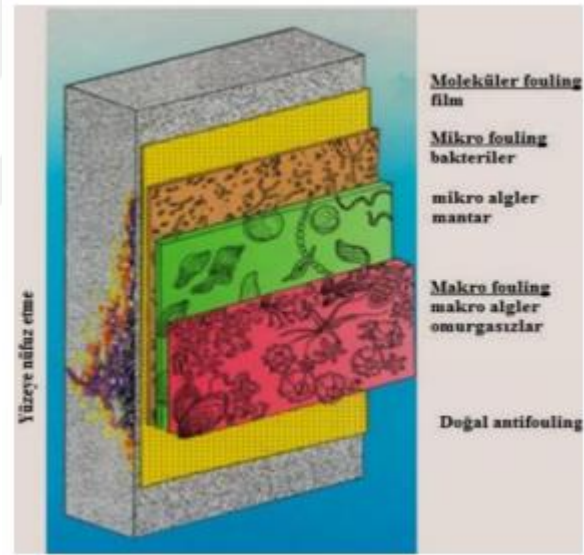
Bu çalışmanın amacı Beylikdüzü Marina Bölgesinden alınan su numunelerinde antifouling maddelerin varlığını saptamak, eğer varsa bu maddelerin miktarlarını tespit etmektir. Bu çalışmanın sonuçları Ulusal ve Uluslararası literatüre önemli bir katkı sağlayacaktır. Ayrıca çalışma alanında konusu bakımından da ilk olma özelliği taşımaktadır.

1.2 Biyofouling

Biyofouling olayı ile ilgili farklı tanımlar bulunmaktadır. Merriam-Webster Dictionary, 2023'e göre; Biyofouling, Sudaki mühendislik yapılarının yüzeylerinde su kaynaklı canlıların (bakteri ve protozoa gibi) kademeli olarak birikmesi, yapıların korozyonuna sebebiyet vermesi ve hareketli parçaların verimliliğinde azaltması şeklinde tanımlanmıştır.

1.2.1 Fouling olayının oluşumu

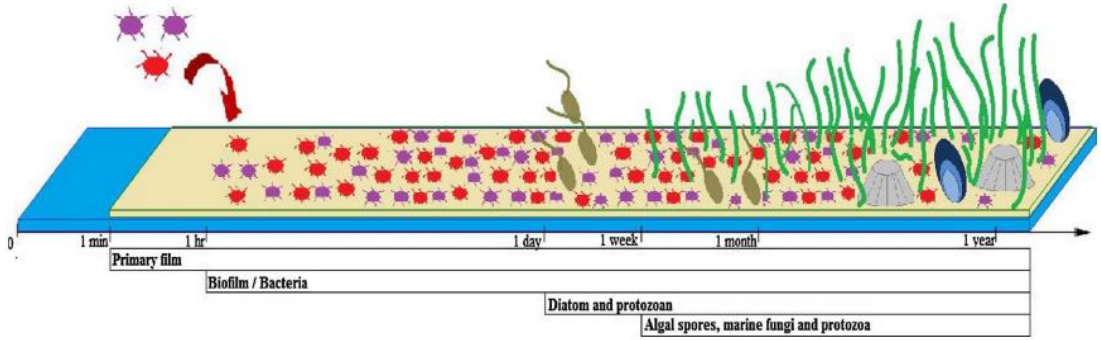
Fouling olayı yüzeyler üzerinde 4 aşamada gerçekleşir. Şekil 1'de fouling oluşumun aşamaları, Tablo 1'de deniz organizmalarının deniz yüzeyinde bulunan malzemeler üzerine tutunma aşamalarını göstermiştir.



Şekil 1. Fouling'in oluşum aşamaları (Candries, 2001).

Tablo 1. Deniz organizmalarının deniz yüzeyinde bulunan malzemeler üzerine tutunma aşamaları (Almeida ve diğerleri, 2007, Boztaş, 2022).

İLGİLİ SÜREÇLER	OLUŞAN FİLM DOĞASI	BAĞLI ORGANİZMALAR	YAKLAŞIK BAŞLATMA SÜRESİ
1. Aşama: Fiziksel kuvvetler elektrostatik etkileşimler (Brownia hareketi ve Van der Walls kuvvetleri vb.	Şartlandırıcı	Polisakkaritler, proteinler ve proteoglikanlar gibi organik moleküllerin “adhesyon” ve muhtemelen, bazı inorganik moleküller bakteriler Örn: Pseudomonas putrefaciens	1 dakika
2. Aşama: Adı geçen türlerin özellikle fiziksel kuvvetler tarafından geri dönüşümlü “adsorbsiyonu” ve bunların protozoonlar ve rotiferlerle etkileşime giren sonraki adhesyon	Mikrobiyal biyofilm	Achnantes brevipes, Amphiprora paludosa, Amphora coffeaeformis, Nitzschia pusilla ve Licmophora abbreviata gibi vibroalginofyticos ve diatomlar (tek hücreli algler)	1-24 saat
3.Aşama: Daha büyük mikroorganizmaların düzenlenmesi, toksik maddelerden ve çevresel değişiklerden daha kolay besin maddelerinin elde edilmesi ve diğer mikroorganizmaların bağlanması	Biyofilm	Enteromorphaintestinalis ve Ulothrix gibi mikroalg sporları ve Vorticella sp. ve Vagiscela sp., Zoodhamnium sp. Dahil protozoalar	1 hafta
4.Aşama Biyofilmin oluşumunun ve onu oluşturan düzensiz mikrobiyal kolonilerin yarattığı pürüzlülüğün sonucunda, deniz mikroorganizmalarının larvaları gibi daha fazla partikül ve organizmaların yakalanmasında artış	Mikroalglerin büyümesi ve deniz omurgasızlarının bağlanması ve gelişimi	Electra kabuklular (brioso), Spirotos borealis (polychania), Balanus amphitrite (crotocra), Laomedio exa (coelenterata), Mytibes edulis (mollusca) ve Svela coriancea (tunicata) gibi makroorganizmaların larvaları	2-3 hafta



Şekil 2. Kirlenme oluşum dizilerinin şematik gösterimi (Amara ve diğerleri, 2018).

Gemi yüzeyi denize girer girmez fouling olayı başlamaktadır. Fouling olayının birinci aşamasında tekne yüzeyinde saniyeler içerisinde proteinler, polisakkaritler ve organik maddeler ve bazı inorganik moleküller gemilerin suya değen yüzeylerinde birikir ve fouling oluşumunu başlatmış olur. Birkaç saat içerisinde sonraki aşamalar için uygun bir ortam oluşur. Fouling olayı genellikle gemiler limanda iken oluşur. Fouling oluşumunun ikinci aşamasında birinci aşamanın olduğu yüzeyde tek hücreli canlılar ile bakteriler mikrobiyal bir film tabakası oluşturur. Bu tabaka; kaygan çamur tabakası olarak adlandırılır. Tek hücreli canlılar ile bakteriler makrofulingin oluşmasını sağlayan canlıların buraya yapışmaları için bazı kimyasallar salgırlar. Foulin oluşumunun üçüncü aşamasında; Tek hücreli canlılar ile bakterilerin oluşturduğu yapışkan ve pürüzlü salgılar daha fazla parçacık ile organizmaların bu yüzeylere yerleşmesini sağlar. Bunlar genellikle protozalar, deniz mantarları ile alg sporlarıdır. Fouling oluşumunun dördüncü aşaması; deniz hayvanları ile makro-alglerin yerleşmesi ile büyümesini içerir. Bu aşamada yüzeyde oluşan fouling gemi direncini arttırmaya başladığından geminin performansını düşürmektedir (Demirel, 2012).

1.2.2. Fouling olayı üzerine etkili olan başlıca faktörler

- Deniz suyunun özellikleri
- Mevsimsel etkiler
- Tuzluluk

Fouling organizmaların kabukların da tuz oranı arttıkça incelme görülmüştür.

- Işık

Larva ve mikro fouling organizma safhadaki fouling organizmalar da negatif fototaksi gözlenirken, Fotosentetik aktivitesi olan fitoplankton ve floral yapıda pozitif fototaksi gözlenmiştir.

- pH

- Sıcaklık

18°C – 30°C arasındaki sıcaklıklar Fouling olayı için en uygun sıcaklık aralıklarıdır. Bu sebeple Marmara Denizi'nde ortalama deniz suyu sıcaklığı mayıs sonu ve haziran başında 20°C olduğundan Balanus sp. larvaları için en fazla tutunma zamanıdır.

- Su hareketleri

Akıntının az olduğu liman içlerinde larva tutunması kolayken, fazla akıntılı sularda tutunma zorlaşır.

- Çözünmüş Oksijen (ÇO)

Suda çözünmüş oksijen miktarı azalmaya başladıkça canlılık yok olmaktadır. ÇO oranının artması ise metal yüzeylerde pas ve korozyonu artırması ÇO oranının artması ile doğru orantılıdır.

- Organik ve inorganic atıkların oluşturduğu pollusyon

Yağ ve petrol atıklarının olduğu tersane ve limanlarda fouling gelişimi engellenirken, organik atıkların pollusyonu besi rolü oynadığı için fouling oluşumunda artışa sebep olmaktadır.

- Tutunma yüzeyinin özellikleri

Tutunma yüzeyinin doğallığı fouling etkisini arttırmaktadır. Fouling canlıların tutunma noktalarında ÇO konsantrasyonu arttığından ve metabolizma artıklarının asit ortamı ve hidrojen sülfid meydana getirmesiyle metalik aşınmanın hızlandığı görülmüştür (Kapudan, 2020).

1.2.3.Fouling olayının yararlı yönleri

- Fouling tabakalarının ölçülmesi; batık gemilerin yaşlarının belirlenmesinde önemli bir bilgi kaynağı oluşturur (Selman, 1993).

- Gemilerin batık kısımlarındaki metal yapılarda oluşan fouling, balıklar için bir besin kaynağı oluşturur.

- Marmara ve Karadeniz de ekonomik değeri olan *Mytilus sp.*, *Ostrea sp.* gibi organizmalar gözlenir. Özel yöntemlerle yetiştirilen istiridyeler ve midyeler gerek inci yetiştiriciliğinde gerekse besin amaçlı olarak kullanılır.

- Primer fouling organizmalar sekonder fouling organizmalar için de mekan ve besin kaynağı olup, besin zincirinde önemli bir yer oluşturmaktadır (Kapudan, 2020).

1.2.4 Fouling olayının zararlı yönleri

-Gemiler üzerinde oluşan fouling olayı ile, geminin hızının azalması, manevra kabiliyetinin düşmesi, yüksek sürtünme direnci, gemide ağırlık artışı, gibi istenmeyen durumlara yol açmaktadır.

- Ayrıca gemi üzerine tutunan yosun ve kabuklu organizmalar gemi yüzeyindeki boyanın bozulmasına ve bundan dolayı da gemi yüzeyinin kolayca korozyona uğramasına, elektrik iletkenliğinin ve renginin değişmesine neden olabilmektedir (Yebra ve diğerleri, 2004, Boztaş, 2022).



Şekil 3. Biyolojik kirliliğe maruz kalmış yüzeyler (URL 1)

-Fouling tabakası teknelerin yüzeylerinde incelmelere sebep olabilir. Bazı kısımların erimesi tekne yüzeyini zayıflatırken, bu olay sonucu o bölgeden su almasına neden olabilir. Tekne yüzeyinde oluşan bu tabakanın temizlenmesi de ayrıca maliyet, zaman ve iş kaybına neden olur. Fouling organizmalarından koruma amaçlı antifouling kaplamalarının ticari ve şahsi gemilerin için maliyeti yıllık yaklaşık olarak 700 milyon dolardır (Öztürk, 2007).

- Gemi gövdelerinde suda yaşayan organizmaların büyümesi, enerji tüketimi başına gemi hızının azalmasına neden olan bir pürüzlülük tabakası oluşturur. Kaba ortalama kap gövdesindeki 10 µm'lik bir artış, yakıt tüketiminin yaklaşık %0,3-1,0 artmasına neden olabilir (Champ ve Seligman, 1996, Yozukmaz, 2011).

- Gemilerin fouling miktarı çok az olsa da yakıt tüketiminde önemli artışlara neden olabilir. Örneğin 6 ay boyunca bir gemi fouling'e maruz kalırsa üzerinde 150 kg/m² fouling oluşabilir. 40.000 m² sualtı yüzeyi olan bir gemi düşünürsek bu değer yaklaşık 6.000 ton gibi bir değer olacaktır. Bu da geminin yakıt tüketiminde %50'ye varan artışlara neden olacaktır.

-Yakıt tüketimindeki artış nedeniyle CO₂, SO₂, NO_x gazlarının atmosfere salınımında artış meydana gelecektir. Tahminen tüm dünya da 22 milyon ton CO₂, ve 0,6 milyon ton SO₂'nin atmosfere girdiği tahmin edilmektedir.

-Fouling nedeniyle işgalci türler kendi ekosistemi olmayan bir ekosisteme taşınır. Farklı alanlara taşınan İşgalci türler ekonomik ve ekolojik açıdan büyük tehlikeler oluşturabilirler. Transfer oldukları bölgelerde biyolojik çeşitliliğin azalmasına ve/veya çeşitli hastalıkların taşınmasına ve yayılmasına neden olurken ekonomik olarak da önemli olan türlerin kaybolmasına sebep olabilirler (Demirel, 2012).

1.2.5. Fouling organizmalar ile mücadele

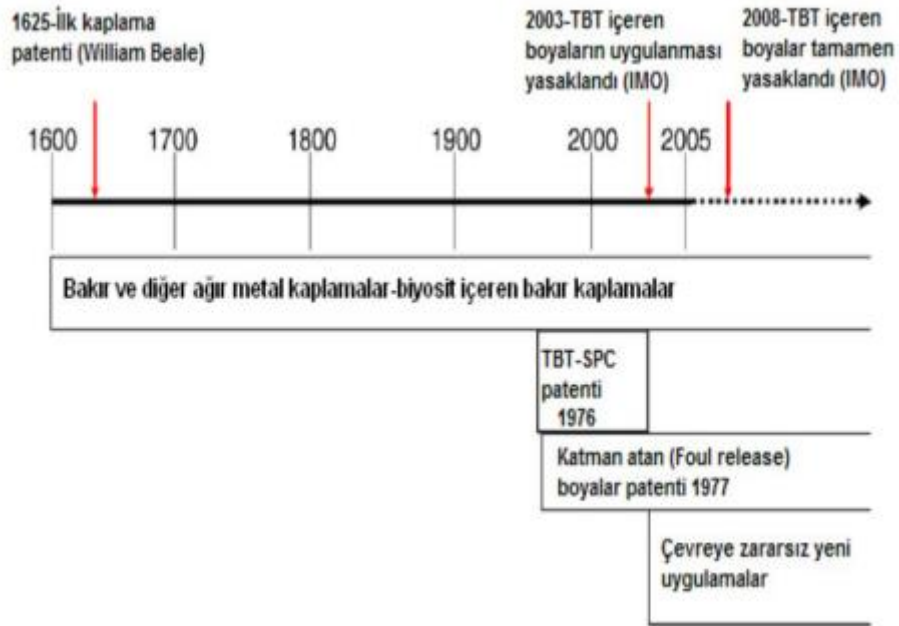
Fouling Organizmalarla mücadele edilmesinde en önemli faktör doğanın dengesinin korunmasıdır. Ancak ilk amaç, fouling organizmaların su içerisindeki gereçlerden uzaklaştırılıp, doğal ortama yönlendirilmesi olmuştur. Fouling oluşumunun bir sorun olduğu fark edildiğinde yapılan çalışmalar, metal yapıların fouling koruyucu boyalarla kaplanması olmuştur. Ancak boya teknolojisi gelişmiş olmasına rağmen sadece fouling organizmaların tutunma periyodları uzatılabilmektedir.

Metal yapılar, organizmalara karşı antifouling, korozyona karşı antikorozyon boyalarla korunmaktadır. Bu boyaların diğer boyalardan farkı; Arsenik, civa, bakır ve onların bileşiklerinden oluşup toksik pigmentler oluşturmasıdır. Bu toksik pigmentler, yüzeyde zehir etkisi yaparak fouling organizmaların tutunması engeller.

Antifouling boyalardan önce birçok koruma yöntemi denenmiştir. “Fouling” terimi ARISTO tarafından ilk kez M.Ö. 4. Yüzyılın başlarında gemi durdurucu organizmalar olarak tanımlanmıştır. “Echeneis” veya “Remora” isimli küçük balıklar gemilerin karinalarına yapışarak gemileri durdurabilmekteydi. 1658’de LEMNIUS, Echeneis’lerin (kabuklu balık) karınaya hızla yapışarak yol kestiklerini onları bıçaklarla temizlediklerini belirtmiştir. WHOI 1952’de yayımladığı kitabında gemilerin hız kesmesine Echeneis’lerin değil fouling organizmaların neden olduğunu söyleyen ilk araştırmacı olmuştur.

Daha sonra bu organizmalarla mücadele başlamıştır. M.Ö. 412’de kullanılan ilk toksik maddeler yağ ile karıştırılan kükürt ve arsenik olmuştur. WHOI 1952’de yayımladığı kitabında, ilk antifouling boya patentinin, William Beale tarafından 1625 yılında alındığını belirtmiştir. Bu karışım çimento, demir tozu ve bakır bileşiğiydi. Bakır ilk kez antifouling olarak kullanılmaya başlandı. 1824 yılında Sir Humphry DAVY ile başlayan çalışmalarda 1865 yılında sadece İngiltere de üçyüz çeşit üzerinde antifouling boya patenti alındı. 1911-

1912 yıllarında sıcak plastik boyaların temeli, Amerika, İngiltere, Alman, Rus ve Japonların yaptığı araştırmalarla atıldı. Bir antifouling boyanın birleşebilme kuvveti reçine ile sağlanır. Reçine; metal yüzeydeki boyanın uzun süre zehir etkisini devam ettirir. Çeşitli araştırmalar; bakır, gümüş ve cıvanın kuvvetli, arsenik, kurşun, demir ve çinkonun zayıf antifouling etki gösterdiğini kanıtlamıştır. Organizmaların da toksik pigmentlere karşı direçleri farklılık gösterir. Organizmalar; antifouling boyalara karşı dirençlerine göre sınıflandırılmıştır. Bakteriler en direçli organizmalar olup, sümüklü film tabakası oluşturup makrofouling organizmaların larvalarına besin ortamı yaratır ayrıca antifouling boyalı yüzeyde boyanın toksik yapısını çözerek bünyelerine alırlar. Sonuçta antifouling boyalar foulingle mücadelede en etkili yöntemdir (Selman, 1993).



Şekil 4. Antifouling boyalar (Chambers, 2006, Mert, 2014).

Biyofouling kontrolü için en sık kullanılan metotlardan biri de mekanik temizleme, fırçalama veya basınçlı sudur (Hodson ve diğerleri, 1997).

Biyofouling kontrolünün en ideal yöntemi, yüzeydeki biofilm oluşumunun engellenmesidir. Biyofouling olayını farklı kimyasal maddeler kullanılarak kontrol etmek

mümkündür. Bu iş için etkin bir araç olarak kullanılan klor yanında, metal içeren (bakır, kalay, kadmiyum, çinko), denizel ortamda parçalanmayan, uygulaması zor ve pahalı olan (ozon, peroksit) yöntemler ve bileşiklerde kullanılır. Ayrıca mekanik temizleme ile birlikte silikon bazlı antifouling yüzey koruyucuları da kullanılır (Hodson ve ark, 2000).

Fouling oluşumunu önlemek için ayrıca antifouling boyaların kullanılmasının güç olduğu çeşitli enerji üreten fabrikaların soğutma sistemleri, petrol rafineri istasyonları veya gemi içindeki deniz suyunun dolaştığı borularda suya belirli konsantrasyonlarda klor ilave edilebilir ancak bu hem pahalı olup hem de kesin sonuç vermemektedir. Zaman zaman tatlı su ile tuzlu su konsantrasyonunu azaltmak, suyun akışını hızlandırmak veya sisteme sıcak su vermek de fouling oluşumuyla mücadele yöntemlerindedir.

Diğer bir yöntem de gemi karinalarına elektrik akımı vermektir (Selman, 1993).

1.3. Antifouling Boyalar

1.3.1 Antifouling boyaların tarihçesi

Antifouling boyalar, eski uygarlıklardan beri suya maruz kalan gemi yüzeylerini kaplamak ve böylece denizde biyolojik kirlenmeyi önlemek için kullanılmaktadır. (Yebra ve diğerleri, 2004, Andrade ve diğerleri, 2016).

Denizde biyolojik kirlenme terimi, suya batırılmış dış yüzeylerde organizmaların yerleşmesi ve büyümesi ile karakterize edilen biyolojik bir olayı ifade eder (Dafforn ve diğerleri, 2011, Andrade ve diğerleri, 2016).

M.Ö. 1500-300'lü yıllarda ağaç ve tahta gemilerde kaplama olarak kurşun ya da bakır kullanılmıştır. Organokalaylı bileşikler ise 1960'lı yıllarda antifouling boya olarak kullanılmaya başlanmış ve daha sonra hızla tüm dünyada kullanımları artmıştır. Kurşunun zamanla bozunması ve çevreye zararlarından dolayı birçok ülkede yasaklanmıştır. Böylece sadece bakır oksitler ve organokalaylı bileşikler antifouling olarak kullanılmaya devam edilmiştir. 1980 yılına kadar UV ışığı ve mikroorganizmaların etkisiyle organokalaylı bileşiklerin sucul ortamda çok hızlı bir şekilde bozunacağı düşünülüyordu (Omae, 2003). Fakat Tribütikalay'ın (TBT) Arcachon Körfezindeki (Fransa) deniz araçlarında antifouling boya olarak kullanılması ticari öneme sahip bir tür olan Pasifik istiridyelerinin (*Crassostrea*

gigas) üretiminde ciddi düşümlere sebep olduğu araştırmalar ile tespit edilmiştir. Fransa'daki bu olaydan sonra IMO (International Maritime Organization) çeşitli organizmalardan kaynaklanan biyofouling olaylarından etkilenen gemilerin antifouling kullanımları ile ilgili çeşitli düzenlemeler yapmıştır. İlk olarak 2001 yılında 25 m'den kısa deniz araçlarının organokalaylı bileşiklerin kullanımı yasaklamıştır. Ardından 2009 yılında ise TBT ve bütün organokalaylı bileşikler tüm deniz taşıtlarında kullanımları tamamen yasaklanmıştır (IMO, 2002). IMO'nun organokalaylı bileşikleri yasaklamasının ardından fouling olayını önlemek için alternatif antifouling boyalar kullanılmaya başlanmıştır. En sık kullanılan antifouling güçlendirici biyositler; diuron, irgarol, SeaNine 211 (DCOIT), 2-(thiocyanomethylthio) benzothiazole (TCMTB), chlorothalonil, diklofluanid, thiram, TCMS piridin, trifenilboran piridin, ziram, maneb, bakır oksit, bakır tiyosiyanat ve bakır naftenat'dır (Castro ve diğerleri, 2011). İngiltere'deki Sağlık ve Güvenlik İcra Ofisi (UK Health and Safety Executive Office) tarafından irgarol, DCOIT ve chlorothalonil >25 m; diklofluanid ise <25 m uzunluktaki deniz araçları için kullanmayı önermiştir. Diuron ise sucul ortamda uzun süreli kalıcılığından dolayı kullanımı yasaklanmıştır. İsveç ve Danimarka'da diuron ve irgarol kullanımı >25 m'den uzun deniz araçlarında yasaklanmıştır. Avrupa Birliği Komisyonu ülkelerde diuron ve irgarol kullanımları yasaklanmıştır (EC 2007/ 565, EC 2016/107). Diklofluanid ve DCOIT ise sucul ortamlarda daha az kalıcı oldukları için daha az risk göstermektedirler (Konstantinou ve Albanis, 2004, Thomas, 2009). Antifouling boyaların içerisinde bulunan bu biyositlerin sucul organizmalar üzerindeki etkileri tam olarak bilinmemekle birlikte TBT'nin gösterdiği gibi bir etkisinin olmaması için sürekli takip edilmeleri gerekmektedir.

Gemi gövdelerinde bulunan metaller (bakır/çinko gibi) her türlü biyolojik kirlenmeyi önlemek için yeterli değildi ve etkili koruma için ek bileşikler veya "güçlendirici biyositler" gerektiriyordu (Mukherjee ve diğerleri, 2009, Andrade ve diğerleri, 2016). Bundan dolayı; klorothalonil, diklofluanid, irgarol 1051, TCMS piridin, TCMTB, diuron, DCOIT, çinko ve bakır piriton, piridin-trifenilboran, tiram, ziram, maneb ve zineb gibi zehirli biyositler dünya çapında boya formülasyonlarına dahil edilmiştir. (Castro ve diğerleri, 2011, Dafforn ve diğerleri, 2011, Yebra ve diğerleri, 2004, Andrade ve diğerleri, 2016). Bu güçlendirici biyositler zehirli boya olarak kullanımlarına ek, düzenli olarak tarımsal ve endüstriyel ürünlerde fungusit veya herbisit olarak da kullanılmaktadır (Castro ve diğerleri, 2011, Kaonga ve diğerleri, 2016, Andrade ve diğerleri, 2016).

Zehirli boyalarda yaygın kullanımları nedeniyle, bu biyositlerin bazıları su ortamlarının yaygın kirleticileri haline gelmiştir. Örneğin, diuron ve irgarol 1051, elektron taşınmasının blokajı yoluyla fotosentezi inhibe eden eşdeğer bir toksisite modeli meydana getirmiştir (Dafforn ve diğerleri, 2011, Yebra ve diğerleri, 2004, Andrade ve diğerleri, 2016). Bu nedenle, irgarol 1051, Birleşik Krallık (İngiltere), İsveç ve Danimarka'da 25 m uzunluğundaki teknelerde (Zhou, 2008) (Andrade ve diğerleri, 2016) kullanımı yasaklanmıştır. Birleşik Krallık'ta Çevre Kalite Standardı (EQS), diuron için 100 ng/ L ve irgarol 1051 için 24 ng/ l'dir (Cresswell ve diğerleri, 2006, Andrade ve diğerleri 2016). Hollanda Ulusal Halk Sağlığı ve Çevre Enstitüsünün maksimum verilen konsantrasyonları, diuron için 430 ng/ l ve irgarol 1051 için 24 ng/l'dir (Lamoree ve diğerleri, 2002, Andrade ve diğerleri, 2016).

Zararlarına rağmen, sadece birkaç ülke klorothalonil için standartlar oluşturmuştur. Kanada; tatlı su (0,18 µg/l) ve deniz (0,36 µg/l) cisimlerinde klorothalonil miktarları için özel düzenlemeler oluşturmuştur (CCME, 2007). Birleşik Krallık (İngiltere)'de Klorothalonil kullanımını yasaklamıştır (Thomas ve Brooks, 2010). Ayrıca Avrupa Komisyonu tarafından Klorothalonilin plantasyonlarda mantar ilacı olarak kullanımı yakın zamanda yasaklanmıştır (EU, 2019, Korkmaz ve diğerleri, 2023).

1.3.2 Antifouling boyalar ve çeşitleri

Gemilerde fouling oluşumunun olumsuz etkilerini önlemek için su içerisinde kalan yüzeylerde antifouling maddeler kullanılır (Kırlı, 2005).

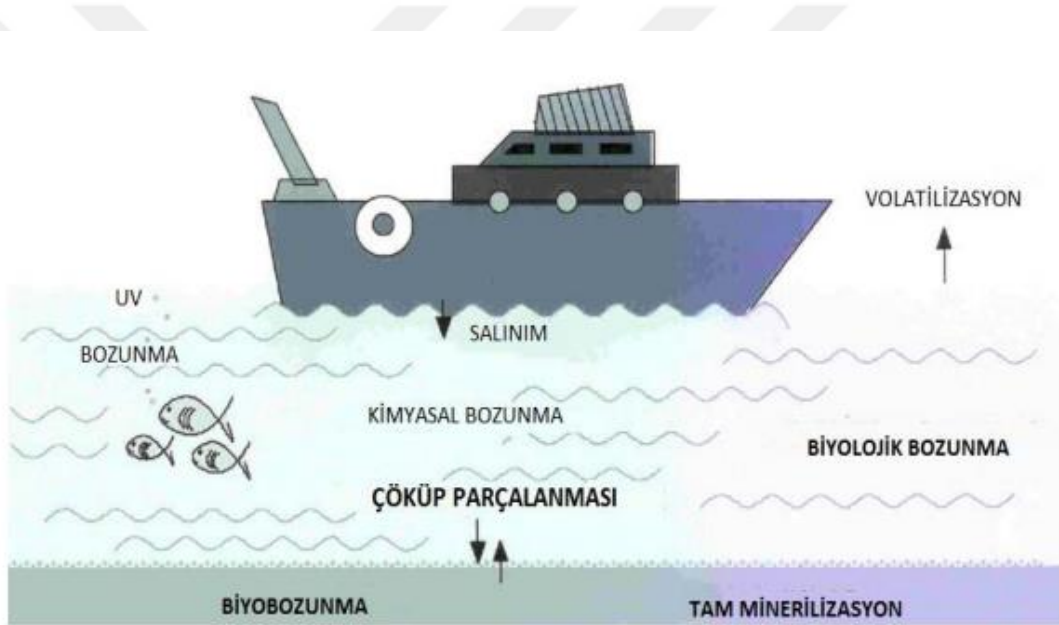
Antifouling boyadan beklenen özellik yüzeyin temiz ve pürüzsüz kalmasını sağlayarak uygulandığı gemi yüzeyinde minimum sürtünme katsayısı oluşturmaktır.

Antifouling boyaların reçinesi epoksi, vinilik, akrilik v.b. gibi farklı türlerde olabilirken solvent, biyosit ve katkı maddelerinin çoğu antifouling boya üretiminde kullanılmaktadır. Antifouling boyaların üretimlerinde en önemli hammaddeler biyosidler ve bağlayıcılardır. Boya içerisinde kullanılan biyositlerin en uzun sürede ve kontrollü bir şekilde yüzeyden ayrılması antifouling boyanın kalitesi etkimektedir (Boztaş, 2022). 27 Temmuz 2019 tarihinde Resmi gazete de yayımlanan gemi boya yönetmeliğine göre; “Biyosit: Organik

tutunma önleyici bir sistemde zehirleyici olarak kullanılan madde” olarak tanımlanmaktadır (URL2).

Antifouling boyalarda biyositler, deniz suyu içerisinde salınarak deniz taşıtı yüzeyinde mikro ve makro-organizmaların tutunması engeller. Bu sayede fouling oluşumu yüzeyler de engellenmektedir (Boztaş, 2022).

Antifouling özellikli boyaların çalışma prensibi, içeriğindeki Biyosit’in uygulanan yüzeyde yavaş yavaş salınım yapması ve yüzeye tutunmak istenen fouling organizmalardan yüzeyin korunmasının sağlanmasıdır. Antifouling boyanın gemi yüzeyine uygulama sonrası süreç aşağıdaki Şekil 5’te gösterilmiştir.



Şekil 5. Antifouling boya uygulanan gemi yüzeyinin deniz içerisinde davranışı (Almeida ve diğerleri, 2007).

Antifouling boyanın ideal olmasının en önemli parametresi; çözünen gruplar yani biyositlerin yayılma hızı ve etki süresidir. Antifouling boyanın içindeki biyositlerin çözünme durumları, yüzeyin deniz suyu ile etkileşiminde salınımın yavaş yavaş gerçekleşmesi önemlidir. Çünkü salınım hızı boyanın etki süresini belirler. Salınımın olması gereken süreden fazla olması etki süresini kısaltırken, yavaş olması ise fouling organizmanın geminin yüzeyini tahrip etmesine neden olur (Selman, 1993).

Antifouling biyosidlerinin en fazla bilinen çeşitleri; irgarol 1051, dichlofluanid, chlorothalonil, ziram, diuron, zineb ve TCMTB olarak sıralanabilir.

1.3.2.1 Irgarol 1051

Irgarol 1051 tanımı; 6 pozisyonunda bir N- tert -bütil, N' -siklopropil ve bir metilsülfanil grubu taşıyan 1,3,5-triazin-2,4-diamin olan bir diamino-1,3,5-triazindir. Çevresel kirlenmeye sahip bir antifouling biyosittir.

Irgarol 1051, damar gövdelerinde biyolojik kirlenmenin yapışmasını önlemede çok etkili olan bir herbisittir (Knutson ve diğerleri, 2012, R. Gardinali ve diğerleri , 2002, Korkmaz ve diğerleri, 2023).

Irgarol, fotosentetik organizmaların fotosentezini inhibe eden bir fotosistem II inhibitörüdür (Jones, 2005, Korkmaz ve diğerleri, 2023).

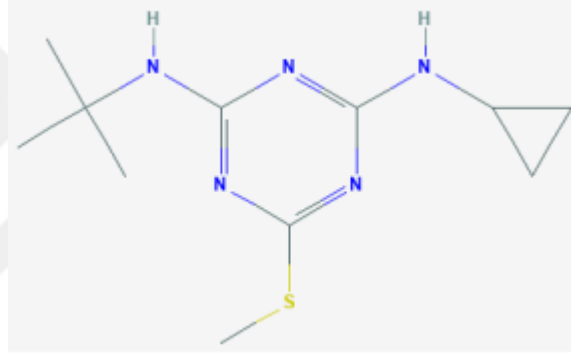
Irgarol 1051 çevreye salındığında, hidroksil radikaller ile reaksiyona girer ve havada parçalanarak toprağa düşen parçacıkların içinde veya üzerinde bulunur. Ayrıca toprakta orta dereceli hareket edeceğinden havaya uçmaz. Toprak ve su yüzeylerinde güneş ışığı ve mikroorganizmalar tarafından parçalanır. Balıklarda birikim yapabilir.

Irgarol 1051 laboratuvar hayvanlarında yapılan deneylerde; sık sık uygulanan dozlar da cilt maruziyetine sebebiyet vererek alerjik cilt reaksiyonları oluşturduğu, orta dozlarda ise; anemi, azaltılmış vücut ağırlığı, böbrek ve dişi üreme organlarına zarar verdiği görülmüştür. Ayrıca bu hayvanlarda hamilelik öncesinde ve / veya gebelik sırasında irgarola maruz kalınması durumunda anneleri de hasta eden kürtaj, gecikmiş kemik gelişimi, değişen yavru davranışı ve yavruların vücut ağırlığında azalmaların olduğu gözlemlenmiştir.

Irgarol 1051'in yarılanma ömrü 100 – 200 gündür. Ancak deniz suyunda organik madde (fulvik ve humik asit) miktarı fazla olduğunda parçalanması hızlanmaktadır. Irgarol 1051 fotodegradasyon açısından dirençli olmasına rağmen parçalanabilmektedir, ancak hidroliz degradasyonuna uğramamaktadır (Çetintürk, 2021).

Tablo 2. Irgarol 1051 hakkında genel bilgiler (NIH 2023a' dan alınmıştır).

Molekül Formülü	C ₁₁ H ₁₉ N ₅ S
IUPAC Adı	2-N-tert-butyl-4-N-cyclopropyl-6-methylsulfanyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
Molekül Ağırlığı	253,37g/mol
Renk / Form	Sudan çıkan kristaller
Erime Noktası	128-133 °C
Çözünürlük	Suda, 7 mg/L 0,3 mol / L tuzlulukta 9,0 ppm 0,6 mol / L tuzlulukta 1,8 ppm
Buhar Basıncı	6,6x10 ⁻⁷ mm Hg
Log Kow	3,90
Henry Yasası Sabiti	25 °C'de 3,1X10 ⁻⁸ atm-cu m/mol (tahmini)



Şekil 6. Irgarol 1051 Kimyasal Yapı gösterimi (NIH, 2023a)'dan alınmıştır.

1.3.2.2 Diklofluanid

Diklofluanid, 1965 yılında tanıtılan ve meyve ve sebzelerin yanı sıra ahşap koruyucuların yetiştirilmesinde kullanılan fungusit özellikte, içinde azotlardan birine bağlı hidrojenlerin metil gruplarıyla değiştirildiği bir sülfamid bileşiğidir (PubChem, 2023). Avrupa Birliği'nde kullanımı yasaklanmıştır. Diklofluanid orta derece toksit etki gösterir ve 70 kg lık bir insan için ölümcül doz aralığı 0,5-5 g/kg'dır.

Diklofluanid, alkali ortam tarafından ayrıştırılır; DT50 (22 °C) >15 gün (pH = 4), >18 saat (pH = 7), <10 dakika (pH = 9) ve polisülfidler ile. Işığa duyarlıdır. Ciltte hassasiyete

neden olabilir; yutulması halinde akciğer hasarına neden olabilir, Ciltte alerjik reaksiyona neden olabilen bir maddedir.

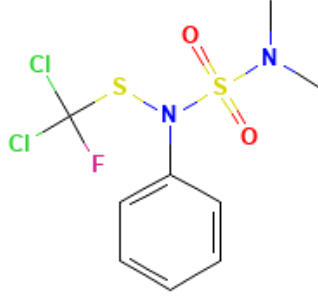
Diklofluanid hakkında yapılan sınırlı çalışmalar hem toprakta hem de suda biyolojik olarak parçalandığını gösterir. Bu bileşik suda veya alkali topraklarda bozunabilir ayrıca suda bulunan tortulara absorbe olabilir (NIH, 2023b).

Diklofluanid alglerde bulunan karbondioksit konsantrasyon mekanizmasını bozduğundan dolayı fotosentezi engellediği öne sürülmektedir (Johansson ve diğerleri, 2012, Tokur, 2020).

Diklofluanid (N'-Dimetil-N-fenilsülfamid (DMSA)), hızla hidrolize edilir ($t_{1/2}$ 3 saat) ve daha az toksik DMSA bileşiğine dönüştürülür (deCampos ve diğerleri, 2021, Korkmaz ve diğerleri, 2023).

Tablo 3. Diklofluanid hakkında genel bilgiler (NIH 2023b' den alınmıştır).

Molekül Formülü	$C_9H_{11}Cl_2FN_2O_2S_2$
IUPAC Adı	N-[dichloro(fluoro)methyl]sulfanyl-N-(dimethylsulfamoyl)aniline
Molekül Ağırlığı	333.2 g/mol
Renk / Form	Beyaz kristal toz
Erime Noktası	105.0 °C – 105,6 °C
Çözünürlük	Su'da 1,3 mg/l (20 °C) Diklorometan'da >200 (g/l, 20 °C) Toluen'de 145 (g/l, 20 °C) Xylene'de 70 (g/l, 20 °C) Metanol'de 15 (g/l, 20 °C) İzopropanol'de 10,6 (g/l, 20 °C) Hekzan'da 2,6 (g/l, 20 °C)
Buhar Basıncı	1.57×10^{-7} mm Hg, 25 °C
Log K_{ow}	3,5
Ayrıştırma	Alkali ortam tarafından ayrıştırılır; DT50 (22 °C) >15 gün (pH = 4), >18 saat (pH = 7), < 10 dakika (pH = 9) ve polisülfidler ile. Işığa duyarlı.
Henry Yasası Sabiti	$6,7 \times 10^{-7}$ atm-cu m/mol (tahmini)



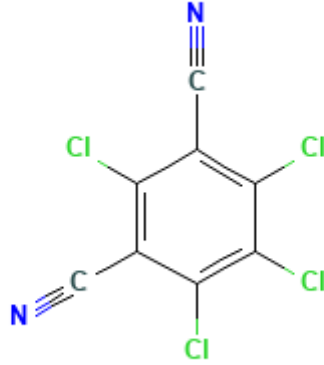
Şekil 7. Diklofluanid Kimyasal Yapı gösterimi (NIH, 2023b)'den alınmıştır.

1.3.2.3 Klorothalonil

Klorothalonil, dört kloro grubu tarafından ikame edilen benzen-1,3-dikarbonitril olan bir dinitrildir. İlk olarak 1960'larda tanıtılan sistemik olmayan bir mantar ilacı, çok çeşitli mahsullerde bir dizi hastalığı kontrol etmek için kullanılır. Antifungal bir agrokimyasal olarak rol oynar. Bir dinitril, bir tetraklorobenzen ve aromatik bir mantar ilacıdır. Klorothalonil renksiz kristaller veya granüller veya açık gri toz şeklinde formüle edilmiş Sebze, meyve, çim ve süs bitkilerinde mantar hastalıklarını kontrol etmek için kullanılan suda çok az çözünen bir mantar ilacıdır. Ayrıca ahşabı küflerden korumak için, boyalarda ve yapıştırıcılarda da kullanılan geniş spektrumlu bir pestisittir. Toprak veya su yüzeylerinden buharlaşmayan klorothalonil bakteri veya diğer mikroorganizmalar tarafından parçalanır, ayrıca organizmalarda birikir. Klorothalonilin "muhtemelen insanlar için kanserojen" olduğu Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) tarafından belirlenmiştir (NIH 2023 c). Klorothalonil, maruz kalma koşullarına bağlı olarak 96 saat maruz kaldıktan sonra balık türleri için akut toksik (LC50) olabilir (Amara ve diğerleri , 2018, Davies ve diğerleri , 1994, Ernst ve diğerleri , 1991, Korkmaz ve diğerleri, 2023).

Tablo 4. Klorothalonil hakkında genel bilgiler (NIH (2023c)' den alınmıştır).

Molekül Formülü	C ₈ Cl ₄ N ₂
IUPAC Adı	2,4,5,6-tetrachlorobenzene-1,3-dicarbonitrile
Molekül Ağırlığı	265,9 g/mol
Renk / Form	Renksiz kristaller veya granüller veya açık gri toz
Erime Noktası	482 to 484 °F
Çözünürlük	Su'da 81,25 mg/L, 0 °C, Aseton'da 20,9 (g/L, 25 °C) 1,2-dichloroethane'da 22,4 (g/L, 25 °C) Etil asetat'da 13,8 (g/L, 25 °C) n- heptan'da 0,2 (g/L, 25 °C) Metanol'de 1,7 (g/L, 25 °C) Xylene'de 74,4 (g/L, 25 °C)
Buhar Basıncı	5,7x10 ⁻⁷ mm Hg, 25 °C
Yoğunluk	20 °C'de 1,732 Bağıl yoğunluk (su = 1): 1,8
Log K _{ow}	3,00
Ayrıştırma	Ayrışmaya kadar ısıtıldığında, çok zehirli hidrojen klorür , nitrojen oksitler ve hidrojen siyanür dumanları yayar
Henry Yasası Sabiti	25 °C'de 2,5X10 ⁻⁷ atm-cu m/mol (tahmini)



Şekil 8. Klorothalonil (NIH (2023c)' den alınmıştır).

1.3.2.4 Ziram

Çinko dimetilditiyokarbamat çinkonun kimyasal bir bileşimidir, kokusuz beyaz bir tozdur.

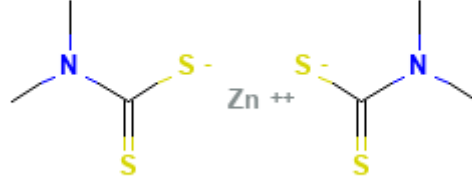
Endüstride; selüloz ve kâğıt işlemede, Boyalarda (Pigmentler, Bağlayıcılar ve Biyositler), Yapıştırıcılar da Tarımda (Pestisitler) ve Tekstilde (Baskı, Boyama veya Terbiye), mantar ilacı ve kauçuk hızlandırıcı olarak kullanılır. Ayrıca yapıştırıcılarda, kâğıt kaplamalarda, endüstriyel soğutma suyunda, lateks kaplı ürünlerde, neopren, kâğıt ve kartonda, plastiklerde, tekstillerde, kuş ve kemirgen kovucu olarak ve salyangozların kontrolünde kullanılır. Çekirdekli meyveler, fındık, sebzeler, çim, süs eşyaları ve diğer ürünler için tarımsal mantar ilacı olarak kullanılır;

Ziram; tarımsal bir mantar ilacı olarak kullanıldığında, çevreye doğrudan salınımına neden olur.

ABD'de kullanım için tescillidir, ancak onaylanmış pestisit kullanımları periyodik olarak değişebilir. Bu bileşiğe maruz kalma belirtileri cilt, burun, boğaz ve gözlerin tahriştir. Ayrıca gastrit, azalmış hemoglobin ve vegetodystoniye neden olabilir. Diğer semptomlar beyin ödemi ve kanamayı içerir. İn vivo, gözler için aşındırıcı olabilir ve hemoliz, kas distrofisi, karaciğer ve böbrek hasarı, amfizem, bağırsağın lokal nekrozu, nöral ve görsel bozukluklar, cilt ve mukoza zarlarının tahrişi ve dermatite neden olabilir. Ayrıca baş ağrısına, göğsün sıkışmasına ve solunum yollarının tahrişine neden olabilir. Bu bileşik bir cilt ve mukoza zarı tahriş edicidir. Sağlam cilt yoluyla emilebilir (NIH, 2023d).

Tablo 5. Ziram hakkında genel bilgiler (NIH 2023d)' den alınmıştır).

Molekül Formülü	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Zn
IUPAC Adı	N,N-dimethylcarbamoedithioate
Molekül Ağırlığı	305,8 g/mol
Renk / Form	Kokusuz beyaz toz
Erime Noktası	246 °C
Çözünürlük	Su'da 65 mg/l, 25 °C Alkol'de 0,2 g/100 ml, 25 °C Aseton'da 0,5 g/100 ml, 25 °C Benzen'de 0,5 g/100 ml, 25 °C Karbon Tetra Klorür'de 0,2 g/100 ml, 25 °C Ether'de 0,2 g/100 ml, 25 °C
Buhar Basıncı	7,5x10 ⁻⁹ mm Hg, 0 °C
Yoğunluk	77 °F'de 1,66
Ayrıştırma	Ayrışmaya kadar ısıtıldığında, çok zehirli / nitrojen oksitler ve kükürt oksitler / dumanları yayar.
Log Kow	1,23 20 °C
Henry Yasası Sabiti	6.2X10 ⁻¹⁰ atm-cu m/mol (tahmini)



Şekil 9. Ziram (NIH (2023d)' den alınmıştır).

1.3.2.5 Diuron

Diuron, bir azota bağlı hidrojenlerin her ikisinin de metil grupları tarafından ikame edildiği üre olan 3-(3,4-ikame edilmiş-fenil)-1,1-dimetilüre sınıfının bir üyesidir ve diğer azota bağlı hidrojenlerden biri 3,4-diklorofenil grubu ile ikame edilir. Bir herbisit, bir fotosistem-II inhibitörü, bir ksenobiyotik, bir çevresel kirlenici ve bir mitokondriyal solunum zinciri inhibitörü olarak rol oynar. Diuron renksiz, kokusuz ve kristalinde bir katıdır. Genelde suda çözülmüş halde bulunduğundan sedimentte çok fazla birikme yapmaz. Diuron'un

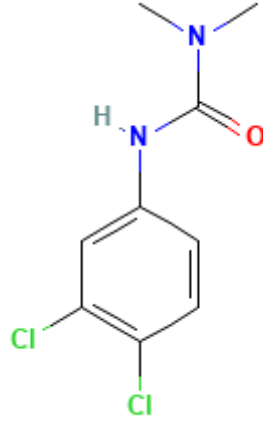
parçalanma yarı ömürleri uzun olup, kalıcılıkları yüksek olduğundan deniz sularının değişiminin zayıf olduğu yerlerde artarak birikerek bölgedeki canlılara zarar verebilir (Konstantinou and Albanis, 2004, Çetintürk, 2021).

Diuron, Endüstri de yapıştırıcı imalatında, boya ve kaplama imalatında, plastik malzeme ve reçine imalatında ve kauçuk ürün İmalatında kullanılır. Ayrıca yabancı otları ve yosunları kontrol etmek için (şeker kamışı, narenciye, ananas, pamuk ve kuşkonmaz bitkilerinde ortaya çıkan yabancı otları öldürmek için) bir herbisit olarak, ayrıca balık tankında alglerini kontrol etmek için de kullanılır.

Diuron kullanımında karşılaşılan başlıca tehlikeler, üre bazlı bir herbisit olarak toksikolojik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Diuron ile temas (özellikle konsantre formda) gözleri, burnu, boğazı ve cildi tahriş edebilir. Diuron'a yeterli miktarda maruz kalındığında solunması, yutulması veya ciltten emilmesi durumunda ölümcül olabilir. ABD Pestisit Programları Çevre Koruma Dairesi, diuronu "bilinen / olası" bir insan kanserojen olarak sınıflandırmıştır (NIH, 2023e). Ayrıca diuron kolayca tutuşmaz, ancak tahriş edici veya zehirli gazlar üretme potansiyeli ile de yanabilir.

Tablo 6. Diuron hakkında genel bilgiler (NIH 2023e' den alınmıştır).

Molekül Formülü	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O
IUPAC Adı	3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea
Molekül Ağırlığı	233,09 g/mol
Renk / Form	Kokusuz beyaz kristal katı
Erime Noktası	158-159 °C
Çözünürlük	Suda 37,4 mg/L, 25 °C Asetonda 53 g/kg, 27 °C Butil Stirat 1,4 g/kg, 27 °C Benzende 1,2 g/kg, 27 °C
Buhar Basıncı	8,25x10 ⁻⁹ mm Hg (1,1x10 ⁻³ mPa), 25 °C
Yoğunluk	1,48
XLogP3	2,7
Ayrıştırma	Ayrışmaya kadar ısıtıldığında son derece zehirli klor ve nitrooksit dumanları yayar.
Henry Yasası sabiti	25 °C'de 5,04X10 ⁻¹⁰ atm-cu m/mol (tahmini)



Şekil 10. Diuron (NIH (2023e)' den alınmıştır).

1.3.2.6 Zineb

Zineb suda çözünmeyen, aşındırıcı olmayan ve mantar ilacı olarak kullanılan kirli beyaz veya sarı olarak görünen bir tozdur.

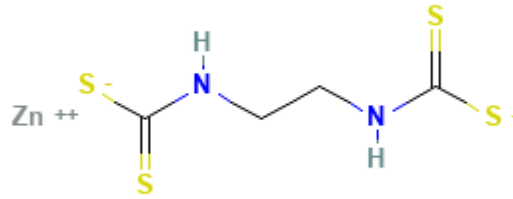
Eskiden tüylü küf ve pasların kontrolü, boyalar, kumaşlar, deri, kâğıt, plastikler, daha önce boyanmış ve boyanacak yüzeyler ve ahşap yüzeyler ile meyve, sebze ve çok sayıda süs bitkisinde tarımsal bir mantar ilacı olarak kullanılan zineb, artık ABD veya AB'de kullanımına izin verilmemektedir. Antifungal bir agrokimyasal olarak rol oynar.

Zineb ilk olarak 1948'de Amerika Birleşik Devletleri'nde, tarladaki mahsulün zarar görmesini önlemek ve hasat edilen mahsulleri depolama veya nakliyede bozulmaya karşı korumak için gıda ve süs bitkilerinde kullanılmak üzere tescil edildi. Zineb, ilgili aktif bileşenler mancozeb, / zineb / ve maneb'i içeren etilen bisditiyokarbamat (EBDC) mantar ilacı grubunun bir üyesidir.

Zinebin yarılanma ömrü 23-43 gün arasındadır ve suda askıda katılara ve sedimentte adsorbe olmaktadır. Zinebin üretildiği veya kullanıldığı işyerlerinde bu tozun solunması veya dermal temas oluşabilir (NIH, 2023f).

Tablo 7. Zineb hakkında genel bilgiler (NIH 2023f' den alınmıştır).

Molekül Formülü	C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Zn
IUPAC Adı	zinc;N-[2-(sulfidocarbothioylamino)ethyl]carbamidithioate
Molekül Ağırlığı	275,8 g/mol
Renk / Form	Kirli beyaz veya soluk sarı bir toz.
Erime Noktası	314,6°F
Parlama noktası	90 °C
Çözünürlük	Suda 10 mg/L, 25 °C
Buhar Basıncı	<7,50x10 ⁻⁸ mm Hg, 20 °C
Yoğunluk	20 °C'de yaklaşık 1,74
Log Kow	1,30
Ayrıştırma	157 °C'de erimeden ayrışır. Zineb, öncelikle neme maruz kalması nedeniyle depolama sırasında ayrışır. Ayrışma ürünleri, etilentiuram monosülfid , çinko sülfid , karbon disülfür ve etilentiyoüre olarak tanımlandı.
Henry Yasası sabiti	25 °C'de 5,33X10 ⁻⁸ atm-cu m/mol (tahmini)



Şekil 11. Zineb (NIH 2023f' den alınmıştır).

1.3.2.7 TCMTB (2-(tiyosiyanometil)tiyobenzotiazol))

Tiyosiyamik asit, (2-benzotiyazoltiltiyo) metil ester (TCMTB) keskin kokulu bir yağdır. Yarılanma ömrü 1,4 gün olarak bildirilmiştir. Suya salınırsa, TCMTB nin, askıda katıla maddelere ve sedimente, adsorbe olması beklenir. Bununla birlikte, hidroliz yarılanma ömrü pH 9 ve 25 °C' de yaklaşık 2 gündür.

TCMTB; bir ahşap koruyucu, deniz biyositi, mantar ilacı ve boyada koruyucu olarak kullanılır. Arpa, pamuk, mısır, yulaf, pirinç, sorgum, şeker pancarı, aspir ve buğday için temas mantar ilacı olarak kullanılır; tahıllar, mısır, pamuk, baklagiller, pirinç, sorgum ve

şeker pancarı için tohum işlemlerinde; boya ve deri üretiminde koruyucu olarak; Ahşap koruyucu, biyosit (kağıt hamuru ve kağıt fabrikaları, kanalizasyon sistemleri), ürün koruyucu ve ince öldürücü (kağıt, deri, boya, halı, tekstil, duvar kağıdı) ve tohum işleme pestisiti olarak kullanılır.

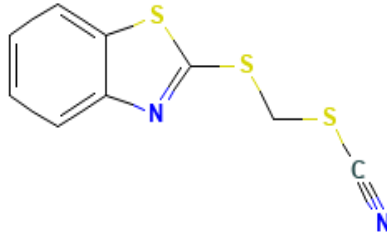
TCMTB ilk olarak 21 Ocak 1980'de Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından aktif bir bileşen olarak tescil edilmiştir. TCMTB ürünleri ticari/kurumsal binalarda ve konut ve kamu erişim alanlarında kullanılmaktadır. Antimikrobiyal bir pestisit olarak, TCMTB büyük ölçüde bir malzeme koruyucu olarak kullanılır (örneğin, deri ürünleri ve derileri, kâğıt hamuru / kâğıt ürünleri, lateks, duvar kâğıdı, boyalar, halılar). TCMTB kâğıt ve karton ürünlerinin bozulmasına neden olan bakteri, mantar ve mayaları kontrol etmek için ve ticari ve çiftlikte tohum muamelesi için bir mantar ilacı olarak kullanılır.

1993 yılından bu yana, çeşitli çalışmalar, artan kullanımlarının bir sonucu olarak bu biyositlerin Avrupa kıyı ortamında varlığını göstermiştir. Daha yakın zamanlarda, bu biyositlerin varlığı Japonya, Amerika Birleşik Devletleri, Singapur, Avustralya ve Bermuda'dan gelen sularda da ortaya çıkmıştır.

TCMTB; Bir cilt tahriş edici, Gözler için aşındırıcı; Cilt hassaslaşmasına neden olabilir. Ayrıca olası insan kanserojenidir (NIH, 2023g).

Tablo 8. TCMTB (2-(tiyosiyanometiltiyobenzotiazol)) hakkında genel bilgiler (NIH (2023g)' den alınmıştır).

Molekül Formülü	C ₉ H ₆ N ₂ S ₃
IUPAC Adı	1,3-benzothiazol-2-ylsulfanylmethyl thiocyanate
Molekül Ağırlığı	238,4 g/mol
Renk / Form	Parlak turuncu keskin kokulu sıvı
Erime Noktası	<-10 °C
Çözünürlük	Suda 125 mg/L, 24 °C
Yoğunluk	25 °C'de 1,05 (c = 0,30)
Buhar Basıncı	9,0x10 ⁻⁶ mm Hg, 25 °C
Ayrıştırma	Ayrışmaya kadar ısıtıldığında kükürt oksitler ve nitrojen oksitler/ gibi zehirli dumanlar yayar.
XLogP3	3,1
Henry Yasası sabiti	25 °C'de 7,1X10 ⁻⁸ atm-cu m/mol (tahmini)
Yüzey Gerilimi	25 °C'de 70,39 mN/m



Şekil 12. TCMTB (2-(tiyosiyanometiltiyobenzotiazol)) (NIH 2023g' den alınmıştır).

1.3.3 İdeal antifouling boyalar

Uluslararası denizcilik örgütünün (IMO)'ya göre ideal bir antifouling boyadan beklentiler;

- Geniş spektrumlu aktivite, yüksek performans.
- Besin zincirinde birikmemesi ve toksisitesinin düşük olması.
- Suda düşük çözünürlükte olması, hızlı parçalanması ve çevrede kalıcı olmaması.
- Hedef organizmalara karşı yüksek düzeyde toksinlik. (Okay, 2004, Ercan , 2016)

1.4. Literatür Özeti

Ferrer ve Barcelonun 1999 yılında yapmış oldukları çalışmada İspanya'da deniz suyu numunelerinde diuron, TCMTB (2-tiyosiyanometiltiyobenzotiazol), Irgarol ve klorothalonil gibi çeşitli kirlenme önleyici herbisitlerin eşzamanlı analizine sıvı kromatografisi-diyot dizisi tespiti (LC-DAD) veya sıvı kromatografisi-atmosferik basınç kimyasal iyonizasyon kütle spektrometresi ile çevrimiçi olarak birleştirilmiş katı faz ekstraksiyonu (SPE) uygulanmıştır. Irgarol 0,32 µg/L olarak bulunmuştur.

Piedra ve diğerlerinin (2000) yapmış oldukları çalışmada İspanya'nın güneydoğusunda Akdeniz kıyısında Almeria'da Ocak-Ağustos 1999 döneminde Deniz suyundaki antifouling boyların eşzamanlı tayini için SPE ve ardından GC-MS ve LC-MS'ye dayalı çeşitli analitik prosedürlerin çalışmaları yapılmıştır. Diuron ve Irgarol I051, analiz edilen tüm numunelerde mevcut olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, diğer biyositler (klorothalonil ve TCMTB) çok nadiren çok düşük miktarlarda (<10 ppt) tespit edilmiştir. Yapılan her 2 teknikle de elde edilen konsantrasyonlar benzer olduğu ve aralarında anlamlı bir fark olmadığı tespit edilmiştir. Irgarol I051 ve Diuron, sırasıyla 0,9 ve 0,8 µg/L'e kadar konsantrasyonlarda tespit edilmiştir.

Pocurull ve diğerlerinin (2000) yapmış oldukları çalışmada İspanya Ebro nehir suyu, marina ve balıkçı marinalarından alınan örneklerdeki 3 çeşit antifouling madde miktarını (4-Chloro-3-methylphenol; Dichlofluanid, Irgarol 1051) bulmak için katı faz ekstraksiyon ve GC/MS tekniklerini kullanarak yeni bir metod geliştirmişlerdir. Nehir suyundan alınan örneklerde Irgarol 1051 miktarı 0,01-0,05 µg/L, 4-Chloro-3-methylphenol 0,01-0,1 µg/L, Dichlofluanid 0,02-0,05 µg/L olarak tespit edilmiştir.

Thomas ve diğerlerinin (2001) yapmış oldukları çalışmada İngilterede temsili çalışma alanı olarak Crouch Halici, Essex, Sutton Limanı, Plymouth ve Southampton Water seçilerek 1998 yatçılık sezonu sırasında ve öncesinde tributiltin (TBT) ve 8 biyosid konsantrasyonların ölçümü yapılmıştır. Sonuç olarak; Diuron ve Irgarol 1051, kullanılan analitik yöntemler için tespit sınırlarının üzerindeki konsantrasyonlarda bulunan tek organik güçlendirici biyositler oldukları sonucuna varılmıştır. Diuron ve Irgarol 1051 konsantrasyonları maksimum 1421 ve 6740 ng/L olarak tespit edilmiştir. Tekne aktivitesinin ağırlıklı olarak gemilerin <25 m (örneğin Crouch Estuary) olduğu yerlerde, TBT konsantrasyonları tipik olarak 2 ng / L'lik

UH EQS'nin altında bulunmuştur. Genel nakliye faaliyetine tabi olan diğer yerler, TBT EQS'yi 4 ila 50 ng / L arasındaki konsantrasyonlarda TBT içeren numunelerle periyodik olarak ihlal etmiştir. Basit bir risk değerlendirmesi olarak, Irgarol 1051 ve diuron'un çevre için TBT'den daha düşük bir tehdit oluşturduğunu göstermektedir, ancak burada verilen bilgiler aynı zamanda Irgarol 1051 kullanımının deniz algleri için ekolojik bir risk oluşturduğunu öne sürdüğü için kullanımlarının çevresel bir zararı olmayacağı varsayılamamıştır.

Sakkas ve diğerlerinin (2002) yapmış oldukları çalışmada Yunanistan çevresindeki en yoğun ticari limanlardan üçü ve yüksek yatçılık faaliyetine sahip en popüler marinalardan sekizi, yeraltı sularında antifouling boyaların varlıkları araştırılmıştır. Seçilen ana marinalar Pire'den iki, Patras, Halkida, Selanik (Kalamaria), Preveze (Aktio), Elefsina ve Igoumenitsa şehirlerinde birer tane idi. Bu limanlardan ve marinalardan alınan su örnekleri, Ekim 1999 ile Eylül 2000 tarihleri arasında (7-10 örnekleme) yüksek tekne aktivitesi sezonunda (Haziran-Ağustos 2000) aylık olarak toplanmıştır. Tespit edilen biyositlerin konsantrasyon seviyeleri, yüksek tekne aktivitesi sırasında, özellikle su ortamında sızıntı kabiliyetini ve oluşumunu ortaya koyan marinalarda, kalan izleme süresinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Irgarol bu çalışmada en sık saptanan biyosit olup, en yüksek irgarol 1051 konsantrasyonlarının; 11 ila 90 ng / L arasında değişmekte olduğu görülmüştür. Klorothalonil'in varlığı, tüm izleme yılı boyunca, yüksek tekne aktivitesi aylarında daha yüksek konsantrasyonlarda olduğu tespit edilmiş olup; konsantrasyonlarının, 22 ila 63 ng/L arasında değişmekte olduğu görülmüştür. Diklofluanid deniz suyu örneklerinde ve diğer kirlenme önleyici biyositlerden daha yüksek konsantrasyon seviyelerinde, özellikle de tekne aktivitesinin en yüksek olduğu aylarda kapalı marinalarda tespit edilmiş olup; konsantrasyonlarının 16 ila 284 ng /L arasında değişmekte olduğu tespit edilmiştir.

Lambropoulou ve diğerleri (2003), Kuzeybatı Yunanistanda (Preveze) sedimetten toplanan örneklerde antifouling biyositler olan klorothalonil, diklofluanid, sea nine 211 ve irgarol 1051'i belirlemek için gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi ile birleştirilmiş katı faz mikroekstraksiyonu (SPME) uygulamışlardır. Sedimentte irgarol 1051 ortalama konsantrasyonu 43 ng/g olarak tespit edilmiştir.

Guitart ve diğerlerinin (2007) yapmış oldukları çalışmada Chagos Takımadaları, Orta Hint Okyanusu'ndaki en izole ve biyolojik olarak çeşitli mercan adaları grubunda antifouling biyosidlerle ilgili bir çalışma yapılmıştır. Takımadalardan alınan kıyı suyu örnekleri, genellikle tespit sınırının altındaki seviyelerde ihmal edilebilir kirlenme olduğunu ortaya koymuştur (<1 ng/L). Sadece iki liman numunesinde, tespit sınırının üzerindeki konsantrasyonlarda (8 ve 2 ng/L) bir antifouling bileşik (Irgarol 1051) tespit edilmiştir. Bu çalışmada analiz edilen antifouling biyositler ve herbisitler ile ilgili olarak, Chagos Takımadaları'ndaki Diego Garcia'nın kıyı suları, mercan toplulukları için ihmal edilebilir kimyasal tehdit oluşturan neredeyse bozulmamış olduğu görülmüştür.

Yozukmaz ve diğerlerinin 2011 yılında yapmış oldukları çalışmada, Türk Ege kıyı şeridinden seçilmiş farklı marinalardaki organo kalay bileşiklerinin düzeylerini araştırmışlardır. Sediment örnekleri mevsimsel periyotta toplanmış ve sediment içerisindeki tributilkalay (TBT), dibutilkalay (DBT) ve monobutilkalay (MBT) konsantrasyonları gaz kromatografi (GC/MS) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Bu çalışma ile Ege Denizinde denizcilik faaliyetleri açısından en önemli organik kalay giriş noktalarının etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Kış örneklemesini takiben bütün istasyonlar için ortalama butilkalay konsantrasyonları 1.091,5 ng/g iken referans noktaları için ise ortalama butilkalay konsantrasyonları 495,9 ng/g olmuştur. Yaz örneklemesinden sonra bütün istasyonlar için ortalama butilkalay konsantrasyonları 2.691,2 ng/g ve bütün referans istasyonları için ise ortalama butilkalay konsantrasyonları 1.343,9 ng/g olarak tespit edilmiştir.

Chen ve diğerlerinin (2012) yapmış oldukları çalışmada Güney Çin'deki Guangzhou şehrinin Conghua'sında bulunan Liuxi Rezervuarı'ndan yüzey suyu ve sediment örnekleri toplanarak, 19 biyositin belirlenmesi için ultra yüksek performanslı sıvı kromatografisi-tandem kütle spektrometresi (UHPLC-MS-MS) ile takip edilen ön konsantrasyon için katı faz ekstraksiyonu ve ultrasonik ekstraksiyon kullanan hassas ve sağlam bir yöntem geliştirilmiştir: Carbendazim, climbazole, DEET, metilparaben, triklosan ve triklokarban, WWTP influentlerinde birkaç yüz ng/L'de bulundu. Sediment örneklerinde, klotrimazol, mikonazol, climbazol, triklosan ve triklokarban, 100 ng/g'den fazla konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. Analiz edilen çevresel örneklerde en sık tespit edilen bileşikler karbendazim, climbazol, metilparaben, triklosan ve triklokarban tespit edilmiştir.

Ali ve diğeri 2013 yılında yapmış oldukları çalışmada; Malezya çevresinde seçilen kıyı suyunda Irgarol-1051 oluşumuna ilişkin temel verileri araştırmışlardır. Tespit edilen maksimum Irgarol 1051 konsantrasyonu, ticari ve kargo limanı olan Klang West'te 2021 ng/L bulunmuştur. Kasım 2011'de 28 istasyonun örneklerinden sadece %1'inin Hollanda Makamları tarafından önerilen 24 ng/L'lik çevresel risk sınırının üzerinde olduğunu, Ocak ve Nisan 2012'de ise istasyonların sırasıyla %46 ve %92'sinin sınırın üzerinde olduğunu bulmuşlardır. Bu çalışmada bulunan mevcut bulgular, kıyı kaynakları için uygun izleme ve araştırma stratejilerine duyulan ihtiyacı savunan yeni zehirli boya malzemeleri Irgarol-1051'in geniş çapta tespit edilmiştir.

Lee ve diğeri (2016) yapmış oldukları çalışmada, Kore kıyılarında 2006'dan 2013'e kadar, klorothalonil, diklofluanid ve Irgarol 1051 konsantrasyonları sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu sonrasında elde edilen organik fazın GC/MS cihazı ile analizleri yapılmıştır. Alternatif antifouling ajanlarının konsantrasyonları 2006, 2009 ve 2013 yılları sırasıyla 10,83 ng/L, 54,33 ng/L ve 63,06 ng/L olarak artış gösterdi. Örnekleme noktalarının liman tipine göre analizi, kontaminasyonun daha fazla gelen ve giden gemilerin bulunduğu büyük limanlarda daha şiddetli olduğunu göstermiştir. Sonuçlar, 2013 yılında üç madde arasında klorothalonil ve diklofluanidin bir korelasyona sahip olduğunu ve toplam bölgenin korelasyon sonucunun 0.519 ($p < 0.01$) ve büyük liman ile sınırlı olduğunda değerinin 0.739 ($p < 0.05$) olduğunu göstermektedir. Ayrıca yapılan araştırmada; klorothalonil ve diklofluanidin, yalnızca zehirli boya maddesi olarak kullanılan Irgarol 1051'in aksine hem herbisit hem de kirlenme önleyici maddeler olarak kullanıldığı tespit edilmiştir.

Andrade ve diğeri (2016) yapmış oldukları çalışmada, Panama kıyılarında deniz suyunda irgarol 1051, diuron, TCMTB, 4,5-dikloro-2-n-oktil-4-izotiazolin-3-on (DCOIT) ve diklofluanidin varlıkları çalışılmıştır. Katı faz ekstraksiyon (SPE) yöntemi ile ekstra edilen numunelerin sıvı kromatografisi birleştirilmiş kütle spektrometresi (LC-MS/MS) cihazı ile analizini yaparak antifouling maddelerin kalitatif ve kantitatif tayinini yapmışlardır. Herhangi bir deniz suyu örneğinde TCMTB, DCOIT ve diklofluanid tespit edilmezken, irgarol 1051 ve diuron on üç alandan dördünde bulundu (sırasıyla 0,3 ila 5,0 ng/L ve 2,7 ila 70 ng/L). Sıcak noktalar marinalardan etkilenen alanlarda ve limanlardan birinde tespit edilmiş olsa da diuron

ve irgarol 1051 seviyelerinin tümü Birleşik Krallık Çevre Kalitesi Standardı tarafından belirlenen eşik seviyelerinden daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Cavas ve diğerleri (2016), İzmir deniz suyunda antifouling boyalarda bulunan diuron ve irgarolün miktarlarının bulunması ile ilgili çalışma yapmışlardır. Biyosit seviyeleri, C18 katı faz ekstraksiyon kartuşları aracılığıyla önceden konsantre edilip ve LC-UV yöntemi ile analiz edilmiştir. Diuron ve irgarol için tespit limitleri sırasıyla 25,38 ve 39,49 ng/L olarak hesaplanmıştır.

Caldas ve diğerlerinin (2017) yaptıkları çalışmada; sediment örneklerinden diuron, Irgarol 1051, TCMTB (2-tiyosiyanometiltiyobenzotiazol), DCOIT (4,5-dikloro-2-n-oktil-3-(2H)- izotiazolin-3-one) ve dikloflorid ekstraksiyonu için vorteks yardımcı matris katı faz dispersiyonu (MSPD) kullanarak bir çalışma yapmışlardır. Ayırma ve belirleme işlemi sıvı kromatografisi tandem-kütle spektrometrisi ile gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntem gerçek örnekler olarak, Brezilya'nın Grande şehrinden toplanan örneklere uygulanmıştır. Sonuçlar, geliştirilen ekstraksiyon yönteminin etkili ve basit olduğunu, böylece tortu numunelerinde biyositlerin belirlenmesine izin verdiğini ortaya koymuştur. LOQ: Irgarol (0,5) ng/L, Diuron (5,0) ng/L, TCMTB (5,0) ng/L, Dichlofluanid (5,0) ng/L, DCOIT (2,5) R: % 61-103, RSD: <19

Koning ve diğerleri 2020 yılında yayımlanan çalışmalarında 13 Danimarka marinasında kapsamlı bir izleme çalışması yapmışlar ve hem sular hem de tortular analiz edilmiştir. 13 marinanın 11'inde Dichlofluanid (DMSA) ve Tolyfluanid'in (DMST) hidroliz ürünleri bulunmuştur. Zehirli boya biyosit Irgarol 1051, tüm tortu örneklerinde ve tüm su örneklerinin yarısında bulunmuş olup, irgarol'un konsantrasyonları daha önce izlenenden daha düşük olduğu söylenmiştir. Düşüş muhtemelen yasal değişikliklere ve 2016'dan bu yana kullanım için onaylanmamasına bağlanmıştır. Irgarol, marinaların yarısından azında (13 marinadan 6'sı) tespit edilmiştir. Bu zehirli boya biyosit için en yüksek konsantrasyon Sydhavnen'de (1,44 ng/L) bulunmuş olup, irgarol'ün tespit edildiği marinalar arasındaki medyan konsantrasyonu 0,63 ng/L olarak tespit edilmiştir. 1,98 ng/g. Irgarol ise sediment elde edilen 11 marinada toplanan her örnekte tespit edilmiştir.

Ali ve diğerleri (2021), Malezya yarım adasını çevreleyen üç ana liman da (batı,

güney ve doğu) Kasım 2011 den Nisan 2012 ye kadar toplanan yüzey suyu örneklerinde Irgarol ve diuron miktarları katı faz ekstraksiyon tekniği kullanılarak GC-MS ve LC-MS-MS cihazlarıyla miktar tayinleri yapılmıştır. Genel olarak tüm limanlarda, Irgarol 1051'in dağılımı Kasım 2011'de en düşük ve Nisan 2012'de en yüksekti ancak diuronun dağılımı oldukça belirsiz olduğu tespit edilmiştir. Irgarol 1051'in zamansal dağılımı Klang Kuzey Limanı, Klang Güney Limanı ve Pasir Gudang Limanı'nda değişirken, diuron sadece Kemaman Limanı'nda geçici olarak değişmiştir. Ekolojik risk değerlendirmesi diuron ve Irgarol 1051 için yüksek bir risk sergilemiştir, ancak Irgarol 1051, diuronunkine kıyasla daha yüksek riski nedeniyle daha büyük bir endişe kaynağı olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Irgarol 1051 miktarı en yüksek 202,1 ng/L olarak tespit edilmiştir.

Zhang ve diğerleri 2021 yılında yayımlanan çalışmalarında; Çin'deki bir deniz ürünleri yetiştiriciliği alanında 296 pestisit, 156 ilaç ve 32 diğer organik kirletici taranmıştır. SSD yöntemi kullanılarak tahmin edilen PAF'ler, diuronun örnekleme alanlarının %56,3'ünde yüksek ekolojik risklere sahip olduğunu ve deniz türlerinin %8'ine kadar ekolojik riskler oluşturabileceğini, ametryn ve prometryn'in ise deniz türlerinin %5'inden daha azı için ekolojik riskler oluşturabileceği tespit edilmiştir. Diuron miktarı 3,96 ng/L olarak tespit edilmiştir.

Korkmaz ve diğerlerinin 2023 yılında yapmış oldukları çalışmada İstanbul Haliç kıyılarında en sık kullanılan üç zehirli boya güçlendirici biyositlerinin (irgarol 1051, diklofluanid ve klorothalonil) varlıklarını incelemişlerdir. Nisan 2019 ve Ocak 2020'de dokuz farklı yerden örnekler toplandı. Biyositler sıvı-sıvı ekstraksiyonun ardından GC-MS, analiz yöntemi ile analiz edilmiştir. En yüksek irgarol 1051, diklofluanid ve klorothalonil konsantrasyonları sırasıyla 7,62 µg/L, 13,44 µg/L ve 3,17 µg/L olarak tespit edilmiştir. Çevresel risk değerlendirmesinin sonuçlarına göre, Irgarol 1051, diklofluanid ve klorothalonilin Haliç bölgesinde su yaşamına önemli zararlar verdiği tespit edilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Çalışma Alanı

Marina kelimesinin Türk Dil Kurumunda ki tanımı yat limanıdır. Marina terimi ilk olarak ABD’de 1920 yıllarının sonunda kullanılmaya başlanmıştır. Marinaların daha geniş kapsamlı tanımı; modern yatçılığa yönelik hizmetlerin sunulabildiği, yatların suya indirilip karaya çıkarabildiği, park edebildiği, akaryakıt temini yapıp seyahate uygun duruma getirilebildiği, bakım ve onarım imkânının verildiği, bunlara ek olarak yatçıların karada duş alıp yemek yiyebildiği, çeşitli ulaşım ve iletişim araçları ile dükkânlara yakın yerlerdir (Donald ,1984).

1930 yıllarında gerçek anlamda marinacılık başlamış olup, 1950 yıllarında ise Avrupa’da geliştirilen bir kavram haline gelmiştir. Bu gelişim sürecindeki 20 yıllık dönem Marinacılığın ilk dönemi olarak tanımlanmaktadır. İkinci dönemi ise 1970 yıllarına denk gelmekte ve deniz yaşamı bu jenerasyonla popüler olmaya başlamıştır. Zaman içerisinde gelişen ve değişen bu kavram 1990’lı yılların başından itibaren üçüncü jenerasyona geçiş yapmıştır (Kocazeybek, 2018).

1970’li yıllarda Türkiye’ye gelmeye başlayan Batı Avrupalı ve Amerikalı Turistler sayesinde bu hareketlilik ile birlikte Turizm Bakanlığı talimatıyla 1970’lerin sonunda yat turizmi tekrar gündeme alınarak çeşitli marina yerleri tespit edilmiş ve Devlet Planlama Teşkilatı tarafından gelişme planları hazırlanmıştır. Kuşadası, Bodrum ve Çeşme 1970 ile 1980 yılları arasında hizmete açılan ilk yat limanları olmuştur (Açıkbaş, 2006).

Ortalama deniz suyu sıcaklığının en yüksek olduğu aylar Marmara Denizi’nde Temmuz-Ağustos aylarıdır (22,5 °C) ve sıcaklık ve yağış bakımından yat turizmi için elverişli şartlara haizdir. Yaz aylarında güneşli gün sayısının fazla olması ve çok fazla yağış

görülmemesi ayrıca denize de girilebileceğinden yatçılar tarafından tercih edilen özelliklerdir. Ayrıca, Marmara Denizi'nde yatçılık için önem taşıyan sisli günler sayısı yaz aylarında oldukça düşüktür (Temmuz- Ağustos aylarında ortalama sisli günler sayısı 0,4-0,9) Bundan dolayı Marmara Denizi'nin yatçılık ve marina işletmeciliği için avantajlarından biri olarak değerlendirilmektedir (Ercanik , 2003, Kolsuz, 2021)

Beylikdüzü Marina, 21 Aralık 2006'da Enelka Taahhüt İmalat ve Tic. Ltd. Şirketi "yap-işlet-devret" modelinde marina anlaşmasını T.C. Maliye Bakanlığı ile imzalanmıştır. 15 Aralık 2010'da Bayındırlık ve İskân Bakanlığı ve Ulaştırma Bakanlığı'ndan planlar için gereken bütün onaylar alınmıştır. Marinanın revize edilmiş projesi ile ilgili 2 Mayıs 2011'de Maliye Bakanlığı ile anlaşma imzalanmış ve 4 Mayıs'ta Beylikdüzü Belediyesi'nden inşaat izinleri alınmıştır. 2011 yılı sonuna kadar tekne bağlanmaya başlanmıştır. Beylikdüzü West İstanbul Marina 2012 yılı başında tamamen faaliyete geçmiştir (URL 3).



Şekil 13. West Marina'nın görüntüsü (URL 4).

Söz konusu marinada; mega yatlar için rıhtımı da mevcuttur. Liman içinde derinlik 3.5-7 metre arasındadır ayrıca 7 metre genişliğinde çekek havuzu bulunur.

Beylikdüzü sahilinde bulunan marina denizde 600, karada 300 +180 (raf sistemi) yat kapasitesi ve Türkiye’de ilk kez uygulanan raf park tekne konaklama sistemi ile dünya standartlarında modern marina hizmetleri vermektedir. Çıpa Ödül derecesi 4’tür. Marina hizmetlerinin yanı sıra sunulan zengin sosyal ve sportif olanaklar ile dünyanın her yerinden yatçıları ve ziyaretçileri ağırlamaktadır. West İstanbul Marina İstanbul’un tek marinalı konut projesinin önemli bir parçası olarak da doğayla iç içe bir yaşam hayal eden İstanbullulara hitap etmektedir. Akaryakıt İstasyonu, Teknik Servis Atölyeleri, Yatçı Depoları, Yüzme Havuzu, Özel Plaj, Sanitary Üniteleri, Akıllı Pedestal Sistemi, Revir, Alışveriş Merkezi, Yat Satış Ofisleri, Kafe ve Restoranlar, Süpermarket, Yat Kulübü, Yelken Kulübü ve Yelken Okulu, Yat Market, 430 Araçlık Otopark mevcuttur.

2 mendireği, 10 yüzer iskelesi, 600 yat bağlama olanağı mevcuttur. Bunun yanı sıra akıllı sistem, su, elektrik, televizyon ve internet sistemleri mevcuttur (URL 5).



Şekil 14. Çalışma Alanı Üstten görüntüsü (URL 6)

Marinaların çevre duyarlılığını belgelendirmeleri, müşteri memnuniyeti açısından önemli hale gelmiş durumdadır. Türkiye’de Türkiye Çevre Eğitim Vakfı (TÜRÇEV)

himayesinde yürütülen “Mavi Bayrak” programı plajların yanı sıra, marina ve yatlara da uygulanmaktadır.



Şekil 15. West İstanbul Marina ile Ambarlı Limanı Birlikte Görünüşü (URL 7)

Çalışma alanına çok yakın bir alanda yük limanı olan Ambarlı Limanı bulunmaktadır. Ülkenin konteyner hacmi bakımından en büyük, kargo tonajı bakımından beşinci büyük limanıdır.

İstanbul ve Marmara Bölgesinde bulunan liman aynı zamanda Karadeniz limanlarına giden yükler için de aktarma limanı olarak kullanılabilir. Türkiye'de 300 metreden büyük gemilerinde gittiği birkaç limandan birisi olma özelliğini de taşır. 1994'te hizmete giren liman, İstanbul'un ilk özel limanıdır (URL 8).

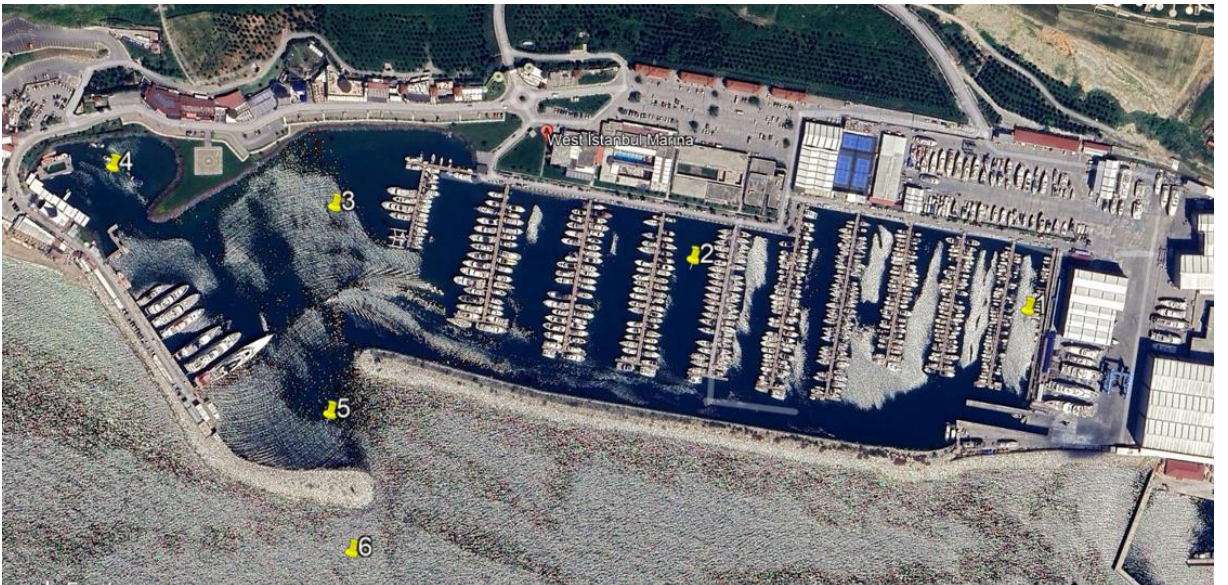
Ambarlı Liman Kompleksinin Liman Alanı: 1.152.793 m² olup, Rıhtım Uzunluğu: 6.025 m, Rıhtım Adedi: 27 Draft: 13 – 14,5 m ve Gemi Kapasitesi: 5.400 / Yıl'dır. (Keskin , 2006)



Şekil 16. Ambarlı Limanı (URL 9)

2.2. Örneklerin Alınması

Bu çalışmada İstanbul Beylikdüzü Marina bölgesinde Çekek Sahası (1. istasyon), Top Sahası Karşısı (2. İstasyon), Marina Giriş (3. istasyon), Koy (4. istasyon), 2 Menderek Arası (5. İstasyon), Marina Dışı-Referans Noktası (6. istasyon) olmak üzere 6 istasyondan ilkbahar (Mayıs 2023), yaz (Ağustos 2023), sonbahar (Kasım 2023) ve kış (Aralık 2023) mevsimlerinde olmak üzere dört defa su numune örnekleri alınmıştır. İstasyon haritası Şekil 16'da koordinatları Tablo 9'da verilmiştir. Su numuneleri 1 L lik amber şişelere alınmıştır.



Şekil 17. İstasyon Haritası

Tablo 9. İstasyonların Koordinatları

İSTASYON NO	İSTASYON ADI	Enlem (N)	Boylam (E)	Derinlik (m)
1	ÇEKEK SAHASI	40°57'43.62"K	28°39'52.58"D	4
2	TOP SAHASI KARŞISI	40°57'45.07"K	28°39'39.95"D	4
3	MARİNA GİRİŞ	40°57'46.57"K	28°39'26.42"D	3
4	KOY	40°57'47.70"K	28°39'18.04"D	1,5
5	MENDEREK ARASI	40°57'40.66"K	28°39'26.23"D	~20
6	MARİNA DIŞI	40°57'36.72"K	28°39'27.06"D	15

2.3. Suyun Fizikokimyasal Özelliklerinin Ölçülmesi

Deniz suyunun fizikokimyasal özelliklerinden tuzluluk, sıcaklık, seki disk, pH ölçülmüştür. Ayrıca, çözülmüş oksijen ve askıda katı madde ölçümleri yapılmıştır. Sıcaklık, tuzluluk, pH ölçümleri ise düzenli aralıklarla kalibrasyonu yapılan multiparametre cihazı ile yapılmıştır. Çözülmüş oksijen ise Winkler yöntemiyle ölçülmüştür (APHA, AWWA, WPCP, 1985).

Seki disk kullanılarak suya ait ışık geçirgenliği ölçülmüştür. Seki Disk, sularda ışık geçirme derinliğini belirlemede kullanılan, yaklaşık 20 cm çapında ve ikisi siyah olup üzere dört çeyrek daireye bölünmüş olan, tam merkezinden bulunan bir ip yardımıyla suya indirilen bir alettir. Seki diski düşey olarak suya doğru indirilip görünmez olduğu nokta kaydedilmiştir.

Askıda Katı Madde (AKM) ölçümü için su örnekleri cam şişelere alınarak, GF/C filtrelerinden süzülecek (daha önce 105°C' de 3 saat kurutulup ön tartımları alınan) ve eğer filtreler hemen çalışılmazsa -20°C' de saklanacaktır (APHA, AWWA, WPCF, 1985). Daha sonra filtreler önce tekrar 105°C' de 3 saat kurutulup desikatörde soğutulup sonrasında ikinci kere tartımları alınıp, örneklerin AKM miktarları aşağıdaki formüle göre hesaplanacaktır.

$$AKM \text{ (mg/L)} = (A-B) \times 1000/V$$

A= Filtre kâğıdı + kuru kalıntının tartımı (g),

B= Filtre kâğıdının tartımı (g),

V= Numune hacmi (L)

2.4. Antifouling Bileşiklerin Analizi

2.4.1. Suda antifouling bileşiklerin ön işlemleri

Su numuneleri gözenek boyutu 0,45 µm olan membran filtreler kullanılarak süzülmüştür. İnternal standart olan vinklozolin, 500 mL deniz suyunda 1 mg/ L nihai konsantrasyon olacak şekilde ilave edilmiştir. Numunelerin ekstraksiyonu için stir bar sorpsiyon ekstraksiyon yöntemi ve sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi uygulanmış ve bu iki ekstraksiyon metodunun performansları da karşılaştırılmıştır. Stir bar sorpsiyon ekstraksiyon prosedürü Shen ve diğerleri 2022 yılında yapmış oldukları çalışma modifiye edilerek uygulanmıştır. 10 mm uzunluğunda ve 0.5 mm film kalınlığında Polydimethylsiloxane (PDMS) (24 µL) ile kaplanmış karıştırma çubukları (Twister), kullanılmadan önce 20 dakika boyunca toluen ile muamele edilerek önceden şartlandırılmıştır. 500 mL deniz suyu numunesi 4-5 saat karıştırma çubuğu ile 800 rpm hızla karıştırılmıştır. Karıştırma çubuğu numuneden çıkarılmış ve ultra saf su ile durulanıp temizlenmiştir. Daha sonra 5 mL desorpsiyon solventi (toluen) içeren cam şişeye yerleştirilmiş ve 20 dakika boyunca ultrasonik işlem altında desorbe edilmiştir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi Lee ve Lee'nin 2016 yılında yapmış oldukları çalışma uygulanmıştır. Ekstraksiyon yönteminde 500 mL deniz suyu numunesi 1.0 mL toluen kullanılarak 1000 rpm'de bir saat boyunca kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra organik faz, sulu fazın ayrılmasından sonra bir şişeye aktarılmıştır. Ardından, numuneler gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) kullanılarak analiz edilinceye kadar -20 °C'de saklanmıştır.

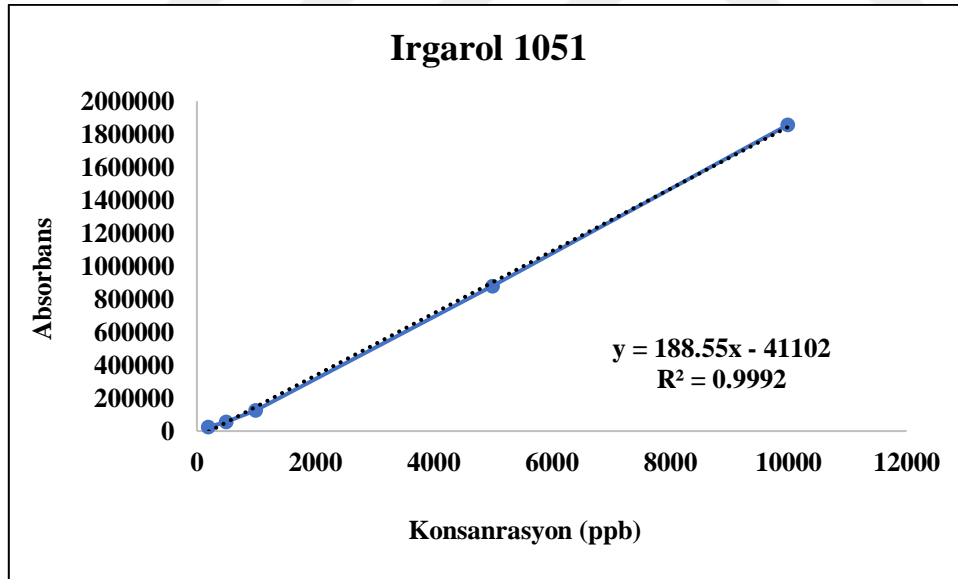
2.4.2. Antifouling biyositlerin GC-MS ile analizleri

Antifouling boya biyositleri, seçici iyon izleme modunda (SIM) Agilent Technologies 6890N/ 5973N gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC/MS) kullanılarak analiz edilmiştir. Bileşikleri ayırmak için, HP-5MS kapiler kolon (30m x 250 µm x 0.25 µm)

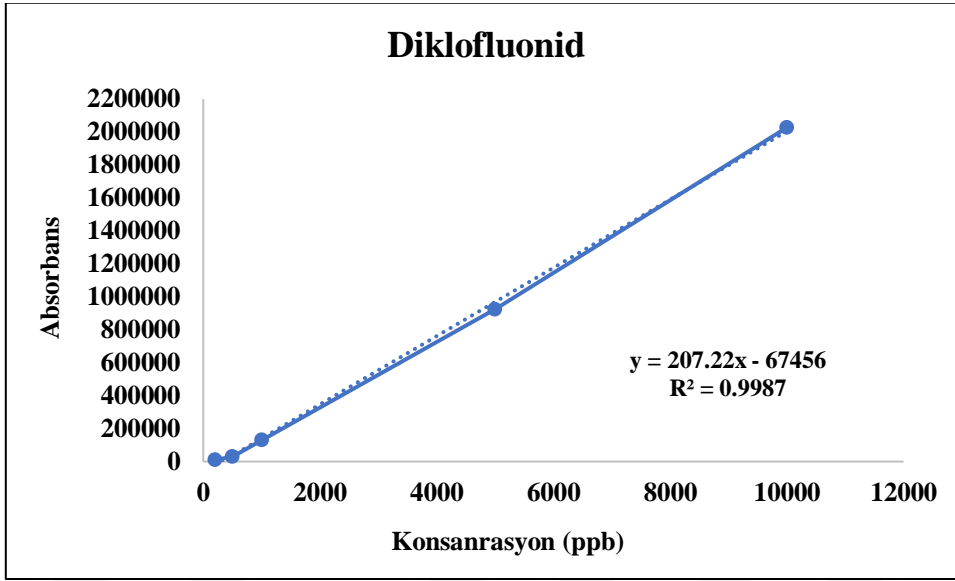
kullanılmıştır. Enjeksiyon hacmi 1 µL'dir. Enjeksiyon bloğu sıcaklığı 250 °C'ye ayarlanmıştır. Fırın sıcaklığı 70°C'de 2 dakika tutulup ve 20°C/dk artırılarak 120°C'ye getirilerek ve 120°C'de 1 dakika tutulacaktır. Sıcaklık daha sonra 30°C/dk artırılarak 280°C'ye yükseltilecek, 20 dakika tutulacaktır. Taşıyıcı gaz olarak 22 psi basınçta helyum kullanılmıştır (Lee ve Lee 2016). Klorothalonil (264, 266, 268), diklofluanid (92, 123, 167, 224, 226), Vinclozolin (187, 198, 212, 285) ve Irgarol 1051 (182.10, 196.10, 238.10, 253.20) hedef iyonlarının m/z sinyalleridir.

2.4.3. Antifouling biyositlerin kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması

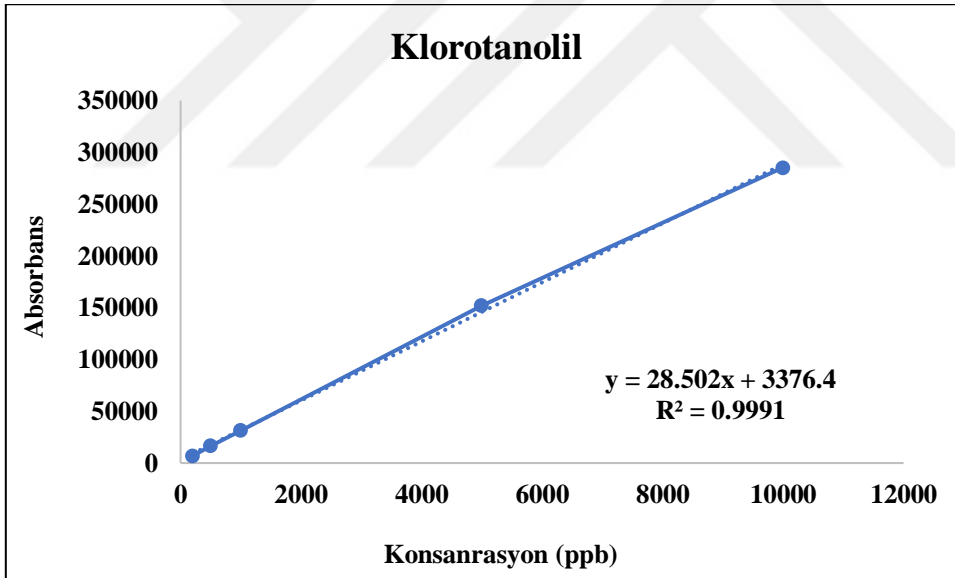
Antifouling boya biyositleri analizlerinde kullanılmak üzere Klorothalonil , diklofluanid ve Irgarol 1051 içeren standart stok çözeltiler hazırlanmıştır. Her bir standarttan 100 mg/L konsantrasyonunda ana stok çözeltileri toluende hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrilerini oluşturmak için 0,2, 0,5, 1, 5, 10 mg/L konsantrasyonlarındaki çözeltiler ana stoktan toluen ile seyreltilerek oluşturulmuştur. Antifouling boya biyositlerine ait kalibrasyon eğrileri Şekil 18, Şekil 19, Şekil 20' larda verilmiştir.



Şekil 18. Irgarol 1051 bileşiğinin kalibrasyon eğrisi



Şekil 19. Diklofluonid bileşiminin kalibrasyon eğrisi



Şekil 20. Klorotalonil bileşiminin kalibrasyon eğrisi

Cihazın tespit (LOD) ve nicelik belirleme (LOQ) limitlerini belirlemek için on adet blank (kör) örneği hazırlanmıştır. LOD ve LOQ aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$LOD = \frac{3 \times SD}{\text{eğim}}$$

$$LOQ = \frac{10 \times SD}{\text{eğim}}$$

Burada SD, on blank test yanıtının standart sapmasıdır. LOD ve LOQ'nun numunenin twister (100) ve sıvı-sıvı ekstraksiyon (500) ile zenginleştirme faktörlerine oranları, yöntem tespit limitini (MDL) ve yöntem ölçüm limitini (MQL) hesaplamak için kullanılmıştır. Tablo 10'da antifouling bileşiklerin MDL, MQL ve geri kazanım değerleri verilmiştir.

Tablo 10. Klorothalonil, diklofluanid ve ırgarol 1051 antifouling bileşiklerinin MDL, MQL ve geri kazanım değerleri

Bileşik	Stir bar ekstraksiyon			Sıvı-sıvı ekstraksiyon		
	MDL (µg/L)	MQL (µg/L)	Geri kazanım (%)	MDL (µg/L)	MQL (µg/L)	Geri kazanım (%)
Klorothalonil	0,014	0,043	97	0,0028	0,0086	80
Diklofluanid	0,051	0,156	98	0,010	0,031	85
Irgarol 1051	0,027	0,083	86	0,005	0,016	72

Antifouling boya biyositlerinin geri kazanım değerlerini hesaplamak için %22'lik sentetik deniz suyu hazırlanmıştır. Ardından geri kazanımları analiz etmek için 20 mg/L antifouling bileşikler ve internal standart (vinklozolin) ilave edilmiş ve ardından Marina deniz suyuna uygulanan tüm ön işlemler uygulanmış ve yüzde geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Bileşiklerin MDL ve MQL ve geri kazanım değerleri Tablo 10'da verilmiştir.

2.4.4. Antifouling biyositlerin çevresel risk değerlendirmeleri

Avrupa Birliği yönergelerine uygun olarak, çevredeki antifouling biyositlerinin suda yaşayan organizmalar (alg, balık ve *daphnia*) üzerindeki olumsuz etkilerini belirlemek için bir Çevresel Risk Değerlendirmeleri yapılmıştır. Risk faktörü (RQ) aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC}$$

MEC (Maksimum Çevresel Konsantrasyon) değeri, bu çalışmada biyositlerin en yüksek konsantrasyonunu temsil etmektedir (Ali ve diğerleri, 2021; Amara ve diğerleri, 2018). Formüldeki PNEC değeri, biyositlerin ekosistemde öngörülen etkisiz konsantrasyonlarını temsil etmekte ve literatürde bildirilen en düşük akut toksisite değerinin (EC50 veya LC50) değerlendirme faktörüne bölünmesiyle hesaplanmaktadır. RQ değerleri dört risk katagorisine göre değerlendirilmektedir (Palma ve diğerleri, 2014).

RQ > 1 ise Yüksek risk

0,1 < RQ < 1 ise orta risk

0,01 < RQ < 0,1 ise düşük risk

RQ < 0,01 ise önemsiz risk

3. BULGULAR

3.1. Fiziko-kimyasal Parametreler

2023 yılında 1 yıl boyunca dört mevsim (Mayıs, Ağustos, Kasım ve Aralık) Beylikdüzü Marina bölgesinde Çekek Sahasından, Top Sahası Karşısı, Marina Giriş, Koy, 2 Mendirek Arası ve Marina Dışı istasyonlarında yüzey suyunda sıcaklık (°C), tuzluluk (%), pH, çözülmüş oksijen (mg/L), seki disk derinliği (m), askıda katı madde (mg/L) değerleri ölçülmüş olup, sonuçlar Tablo 11, Tablo 12, Tablo 13 ve Tablo 14'te gösterilmektedir.

Çekek Sahası istasyonu yüzey suyu için en düşük pH değeri yaz örneklemeğinde 8,05, en yüksek değer ise sonbahar örneklemeğinde 8,41; en düşük tuzluluk değeri sonbahar örneklemeğinde ‰17,02, en yüksek değer ise ilkbahar örneklemeğinde ‰25,10 olarak ölçülmüştür. En düşük sıcaklık değeri kış örneklemeğinde 12,10°C, en yüksek değer ise yaz örneklemeğinde 24,65°C; en düşük çözülmüş oksijen değeri yaz örneklemeğinde 5,60 mg/L iken en yüksek değer ise ilkbahar örneklemeğinde 9,20 mg/L'dir. En düşük AKM değeri 2023 kış örneklemeğinde 15,30 mg/L, en yüksek değer ise 2023 ilkbahar örneklemeğinde 22,50 mg/L olarak bulunmuştur. Seki disk derinliği ise tüm mevsimlerinde 2,5 m olarak ölçülmüştür.

Top Sahası Karşısı istasyonu yüzey suyu için en düşük pH değeri 2023 yaz örneklemeğinde 8,16, en yüksek değer ise 2023 kış örneklemeğinde 8,27; en düşük tuzluluk değeri 2023 sonbahar örneklemeğinde ‰19,29, en yüksek değer ise 2023 ilkbahar örneklemeğinde ‰24,99 olarak ölçülmüştür. En düşük sıcaklık değeri 2023 kış örneklemeğinde 11,55°C, en yüksek değer ise 2023 yaz örneklemeğinde 22,90°C; en düşük çözülmüş oksijen değeri 2023 yaz örneklemeğinde 5,20 mg/L iken en yüksek değer ise 2023 kış örneklemeğinde 9,063 mg/L'dir. En düşük AKM değeri 2023 kış örneklemeğinde 13,40 mg/L, en yüksek değer ise 2023 ilkbahar örneklemeğinde 21,50 mg/L olarak bulunmuştur. Seki disk derinliği ise tüm mevsimlerinde 2,5 m olarak ölçülmüştür.

Marina Giriş istasyonu yüzey suyu için en düşük pH değeri 2023 yaz örneklemeğinde 8,16, en yüksek değeri ise 2023 sonbahar örneklemeğinde 8,42; en düşük tuzluluk değeri 2023 sonbahar örnekleme %20,08, en yüksek değeri ise 2023 ilkbahar örnekleme %24,00 olarak ölçülmüştür. En düşük sıcaklık değeri 2023 kış örnekleme 11,15°C, en yüksek değeri ise 2023 yaz örnekleme 23,70°C; en düşük çözünmüş oksijen değeri 2023 yaz örnekleme 5,43 mg/L iken en yüksek değeri ise 2023 ilkbahar örnekleme 10,20 mg/L'dir. En düşük AKM değeri 2023 kış örnekleme 16,00 mg/L, en yüksek değeri ise 2023 ilkbahar örneklemeğinde 21,50 mg/L olarak bulunmuştur. Seki disk derinliği ise tüm mevsimlerinde 3 m olarak ölçülmüştür.

Koy istasyonu yüzey suyu için en düşük pH değeri 2023 yaz örneklemeğinde 8,17, en yüksek değeri ise 2023 sonbahar ve kış örneklemeğinde 8,36; en düşük tuzluluk değeri 2023 kış örnekleme %19,98, en yüksek değeri ise 2023 ilkbahar örnekleme %24,63 olarak ölçülmüştür. En düşük sıcaklık değeri 2023 sonbahar örnekleme 11,28°C, en yüksek değeri ise 2023 yaz örnekleme 23,70°C; en düşük çözünmüş oksijen değeri 2023 yaz örnekleme 6,10 mg/L iken en yüksek değeri ise 2023 ilkbahar örnekleme 10,50 mg/L'dir. En düşük AKM değeri 2023 kış örnekleme 16,10 mg/L, en yüksek değeri ise 2023 ilkbahar örneklemeğinde 18,50 mg/L olarak bulunmuştur. Seki disk derinliği ise tüm mevsimlerinde 1,5 m olarak ölçülmüştür.

2 Mendirek Arası istasyonu yüzey suyu için en düşük pH değeri 2023 yaz örneklemeğinde 8,19, en yüksek değeri ise 2023 sonbahar örneklemeğinde 8,41; en düşük tuzluluk değeri 2023 kış örnekleme %20,32, en yüksek değeri ise 2023 ilkbahar örnekleme %25,00 olarak ölçülmüştür. En düşük sıcaklık değeri 2023 kış örnekleme 11,20°C, en yüksek değeri ise 2023 yaz örnekleme 23,20°C; en düşük çözünmüş oksijen değeri 2023 yaz örnekleme 5,70 mg/L iken en yüksek değeri ise 2023 ilkbahar örnekleme 10,00 mg/L'dir. En düşük AKM değeri 2023 ilkbahar örnekleme 14,50 mg/L, en yüksek değeri ise 2023 sonbahar örneklemeğinde 29,30 mg/L olarak bulunmuştur. Seki disk derinliği ise tüm mevsimlerinde 5 m olarak ölçülmüştür.

Marina Dışı istasyonu yüzey suyu için en düşük pH değeri 2023 yaz örneklemeğinde 8,31, en yüksek değeri ise 2023 kış örneklemeğinde 8,40; en düşük tuzluluk değeri 2023 kış örnekleme %20,30, en yüksek değeri ise 2023 ilkbahar örnekleme %24,32 olarak

ölçülmüştür. En düşük sıcaklık değeri 2023 kış örnekleme 11,30°C, en yüksek değeri ise 2023 yaz örnekleme 22,40°C; en düşük çözünmüş oksijen değeri 2023 yaz örnekleme 7,70 mg/L iken en yüksek değeri ise 2023 ilkbahar örnekleme 10,10 mg/L'dir. En düşük AKM değeri 2023 yaz örnekleme 12,90 mg/L, en yüksek değeri ise 2023 kış örnekleme 21,22 mg/L olarak bulunmuştur. Seki disk derinliği ise tüm mevsimlerinde 4 m olarak ölçülmüştür.



Tablo 11. Mayıs 2023'te numunelerin alımı esnasındaki su kalite parametreleri

İSTASYON	DERİNLİK (m)	PH	TUZLULUK (‰)	SICAKLIK (°C)	ÇÖZÜNMÜŞ OKSİJEN (Winkler) (mg/L)	SEKİ DİSK (m)	AKM (mg/L)
1.İSTASYON	0,5	8,13	25,10	19,1	9,2	2,5	22,50
2.İSTASYON	0,5	8,20	24,99	19,3	8,5	2,5	21,50
3.İSTASYON	0,5	8,26	24	17,05	10,2	3	21,50
4.İSTASYON	0,5	8,29	24,63	16,63	10,5	1,5	18,50
5.İSTASYON	0,5	8,32	25	16,73	10	5	14,50
6.İSTASYON	0,5	8,33	24,32	16,85	10,1	4	15,50

Tablo 12. Ağustos 2023'te numunelerin alımı esnasındaki su kalite parametreleri

İSTASYON	DERİNLİK (m)	PH	TUZLULUK (‰)	SICAKLIK (°C)	ÇÖZÜNMÜŞ OKSİJEN (Winkler) (mg/L)	SEKİ DİSK (m)	AKM (mg/L)
1.İSTASYON	0,5	8,05	21,01	24,65	5,6	2,5	18,6
2.İSTASYON	0,5	8,16	21,16	22,9	5,2	2,5	14,8
3.İSTASYON	0,5	8,16	20,75	23,7	5,43	3	16,8
4.İSTASYON	0,5	8,17	21	23,7	6,1	1,5	18
5.İSTASYON	0,5	8,19	21,2	23,2	5,7	5	15,7
6.İSTASYON	0,5	8,31	21	22,4	7,7	4	12,9

Tablo 13. Kasım 2023'te numunelerin alımı esnasındaki su kalite parametreleri

İSTASYON	DERİNLİK (m)	PH	TUZZLULUK (‰)	SICAKLIK (°C)	ÇÖZÜNÜMÜŞ OKSİJEN (Winkler) (mg/L)	SEKİ DİSK (m)	AKM (mg/L)
1.İSTASYON	0,5	8,41	17,02	13,10	8.29	2,5	17
2.İSTASYON	0,5	8,26	19,29	12,40	8.32	2,5	15,30
3.İSTASYON	0,5	8,42	20,08	11,25	8.47	3	16,90
4.İSTASYON	0,5	8,36	20,58	11,28	8.25	1,5	17
5.İSTASYON	0,5	8,41	21,15	12,08	8.27	5	29,30

Tablo 14. Aralık 2023'te numunelerin alımı esnasındaki su kalite parametreleri

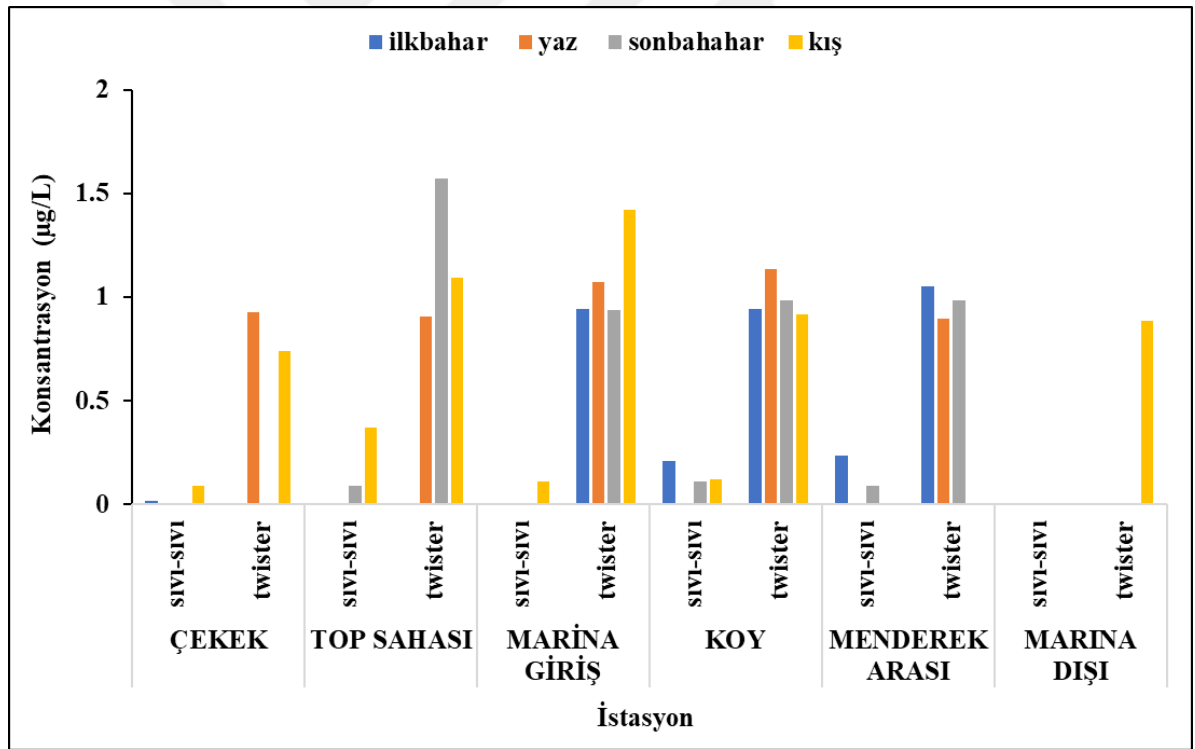
İSTASYON	DERİNLİK (m)	PH	TUZZLULUK (‰)	SICAKLIK (°C)	ÇÖZÜNÜMÜŞ OKSİJEN (Winkler) (mg/L)	SEKİ DİSK (m)	AKM (mg/L)
1.İSTASYON	0,5	8,2	19,10	12,10	9,11	2,5	15,30
2.İSTASYON	0,5	8,27	20	11,55	9,06	2,5	13,40
3.İSTASYON	0,5	8,36	20,13	11,15	9,20	3	16,00
4.İSTASYON	0,5	8,36	19,98	11,45	8,62	1,5	16,10
5.İSTASYON	0,5	8,4	20,32	11,20	8,83	5	19,00
6.İSTASYON	0,5	8,4	20,30	11,30	8,61	4	21,22

3.2. Suda Antifouling Boya Biyositlerin İçerikleri

Bu çalışmada Beylikdüzü West Marina’da bir yıl boyunca dört mevsim antifouling boya biyositlerin varlıkları incelenmiştir. Sonuçlar grafikler oluşturulup verilmiştir.

3.2.1. Irgarol 1051

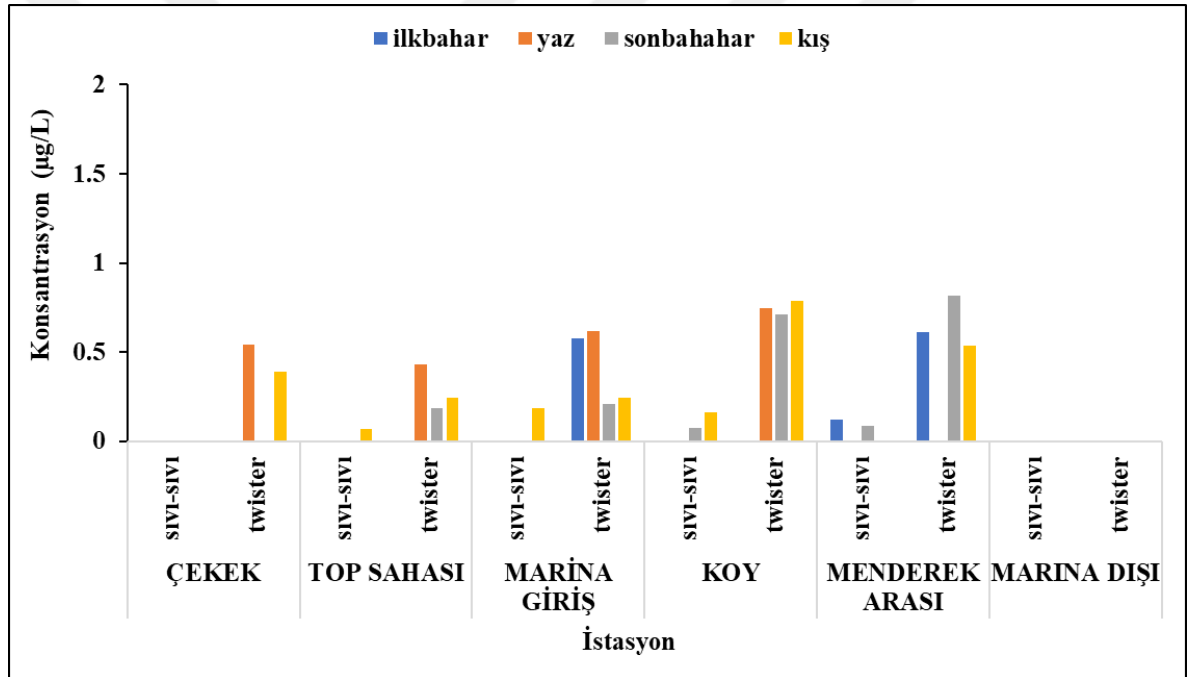
Irgarol 1051’in Beylikdüzü Marina suyundaki konsantrasyonları sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu ölçümünde $<0,005 \mu\text{g/L}$ ile $0,236 \mu\text{g/L}$ arasında, Stir bar sorpsiyon ekstraksiyon metodu ölçümlerinde $<0,027 \mu\text{g/L}$ ile $1,57 \mu\text{g/L}$ arasında değişmektedir. En yüksek konsantrasyon sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu ölçümünde ilkbahar mevsiminde iki mendirek arası istasyonunda $0,236 \mu\text{g/L}$ olup, Stir bar sorpsiyon ekstraksiyon metodu ölçümlerinde en yüksek konsantrasyon sonbahar mevsiminde top sahası karşısı istasyonunda $1,57 \mu\text{g/L}$ olarak ölçülmüştür. Irgarol 1051’in istasyonlar boyunca konsantrasyonları Şekil 21’de verilmiştir.



Şekil 21. Çalışma alanında Irgarol 1051’in konsantrasyonları

3.2.2. Diklofluanid

Diklofluanid'in Beylikdüzü Marina suyundaki konsantrasyonları sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu ölçümünde $<0,010 \mu\text{g/L}$ ile $0,16 \mu\text{g/L}$ arasında, Stir bar sorpsiyon ekstraksiyon metodu ölçümlerinde $<0,051 \mu\text{g/L}$ ile $0,814 \mu\text{g/L}$ arasında değişmektedir. En yüksek konsantrasyon sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu ölçümünde kış mevsiminde marina giriş ve koy istasyonlarında $0,16 \mu\text{g/L}$ olup, Stir bar sorpsiyon ekstraksiyon ölçümlerinde en yüksek konsantrasyon sonbahar mevsiminde menderek arası istasyonunda $0,814 \mu\text{g/L}$ olarak ölçülmüştür. Diklofluanid'in istasyonlar boyunca konsantrasyonları Şekil 22'de verilmiştir.

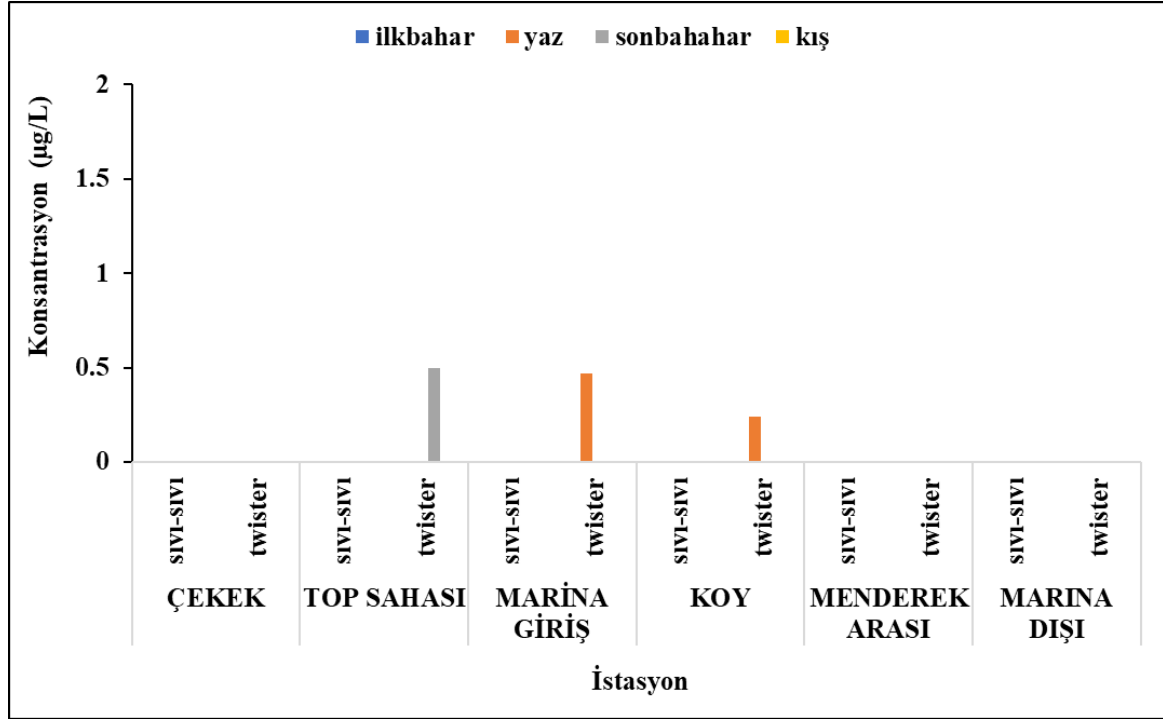


Şekil 22. Çalışma alanında Diklofluanid'in konsantrasyonları

3.2.3. Klorothalonil

Klorothalonil'in Beylikdüzü Marina suyundaki konsantrasyonları sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu sonuçlar ölçüm limitlerinin altında kalmış ($<MDL$), Stir bar sorpsiyon ekstraksiyon metodu ölçümlerinde $<0,014 \mu\text{g/L}$ ile $0,50 \mu\text{g/L}$ arasında değişmektedir. En yüksek konsantrasyon Stir bar sorpsiyon ekstraksiyon ölçümlerinde sonbahar mevsiminde top

sahası karşısı istasyonunda 0,50 µg/L olarak ölçülmüştür. Klorothalonil'in istasyonlar boyunca konsantrasyonları Şekil 23'de verilmiştir.

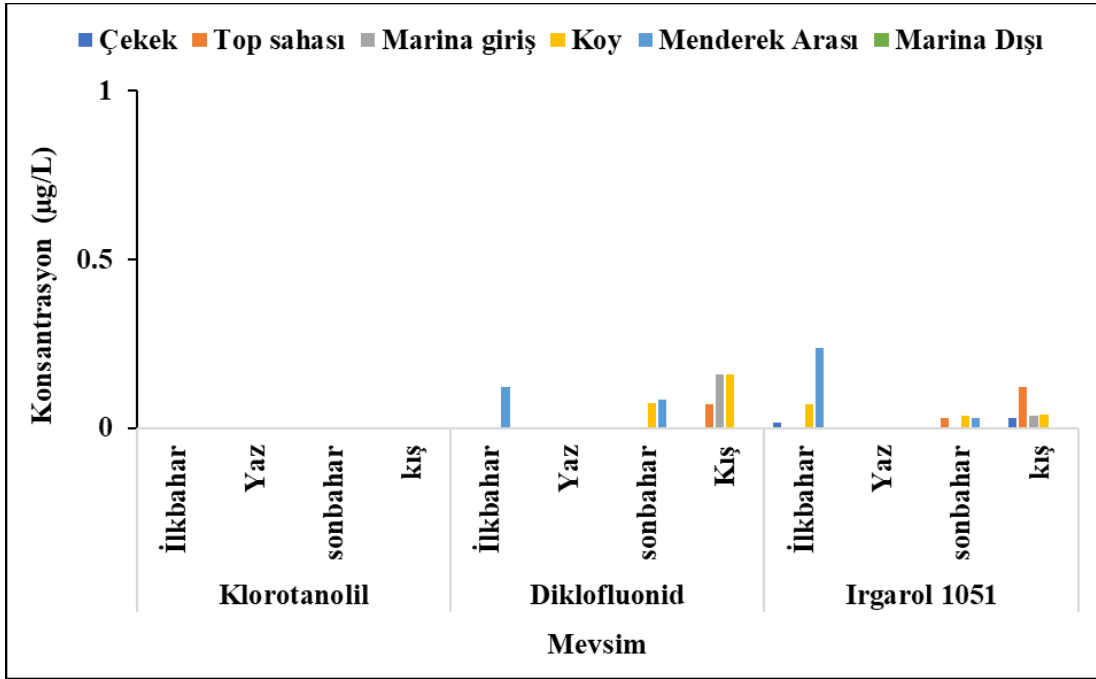


Şekil 23. Çalışma alanında Klorothalonil'in konsantrasyonları

3.3. Mevsimsel Değişim Dağılımı

3.3.1. Sıvı-Sıvı ekstraksiyon metodu

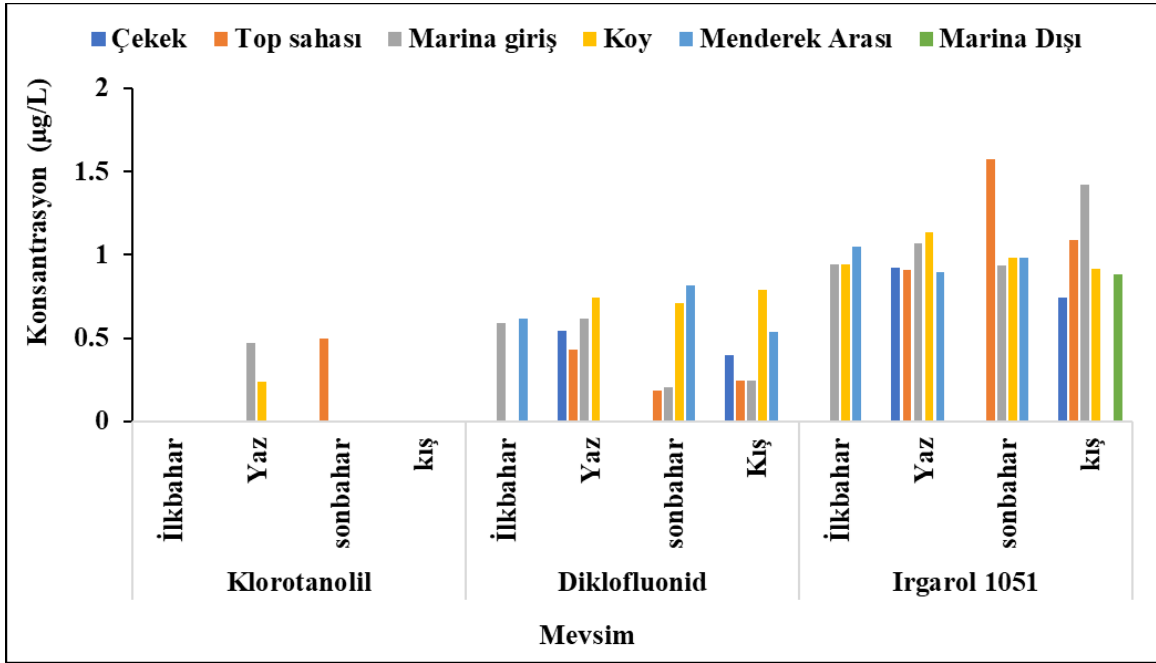
Sıvı-Sıvı ekstraksiyon metodu ölçümünde Beylikdüzü Marina suyunda mevsimsel dağılım da dört mevsimde de Klorothalonil konsantrasyonları ölçüm limitleri altında kalmış olup, Diklofluanid kış mevsiminde marina giriş ve koy istasyonlarında 0,16 µg/L olarak, Irgarol 1051 ise ilkbahar mevsiminde iki menderek arası istasyonunda 0,236 µg/L olarak ölçülmüştür. Antifouling bileşiklerin marina deniz suyundaki mevsimsel değişim Dağılımları Şekil 24'te verilmiştir.



Şekil 24. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile antifouling bileşiklerin mevsimsel dağılımı

3.3.2. Stir bar sorpsiyon ekstraksiyon metodu

Stir bar sorpsiyon ekstraksiyon metodu ölçümünde Beylikdüzü Marina suyunda mevsimsel dağılım da sonbahar mevsiminde Klorothalonil konsantrasyonları en yüksek değer sonbahar mevsiminde top sahası karşısı istasyonunda 0,50 µg/L, diklofluonid sonbahar mevsiminde menderek arası istasyonunda 0,814 µg/L olarak, Irgarol 1051 ise sonbahar mevsiminde top sahası karşısı istasyonunda 1,57 µg/L olarak ölçülmüştür. Antifouling bileşiklerin marina deniz suyundaki Mevsimsel değişim Dağılımı Şekil 25'te verilmiştir.



Şekil 25. Stir bar sorpsiyon ekstraksiyonu ile antifouling bileşiklerin mevsimsel dağılımı

3.4 Çevresel Etki Değerlendirmesi

Çevresel risk değerlendirmeleri, ekosistemde, özellikle de sucul ortamlarda, farklı türdeki organik kirleticilerin neden olduğu kirlenme düzeyini değerlendirmek için sıklıkla kullanılmaktadır. Bu çalışma, Klorothalonil, Irgarol 1051 ve diklofluonidin Beylikdüzü West Marina sularının su ortamındaki çevresel riskini rapor eden ilk çalışma olacaktır. Üç türe (alg, *daphnia* ve balık) yönelik kimyasalların ekotoksikite ve PNEC değerleri Tablo 15 'de gösterilmektedir. Tablo16'da ise Beylikdüzü West Marina sularında tespit edilen en yüksek konsantrasyonlara (MEC) göre çalışma alanında bulunan antifouling boya biyositleri için hesaplanan RQ değerleri listelenmektedir.

Tablo 15. Deniz suyunda seçilen bileşiklerin EC₅₀ / LC₅₀ ve PNEC değerleri.

Bileşik	EC ₅₀ / LC ₅₀ (µg/L)			Faktör	Veri	PNEC (µg/L)		
	Alg	Daphnia	Balık			Alg	Daphnia	Balık
Irgarol 1051	26 ^a	49000 ^{b, c}	4000 ^{b, c}	1000	EC ₅₀ / LC ₅₀	0,026	49	4
Diklofluanid	–	370 ^{c, d}	120 ^{c, e}	1000	EC ₅₀ / LC ₅₀	–	0,37	0,12
Klorothalonil	–	28 ^f	33 ^{f, g}	1000	EC ₅₀ / LC ₅₀	–	0,028	0,033

^a(Ali ve diğerleri, 2021), ^b(Ferrari ve diğerleri, 2004), ^c(Salomão ve diğerleri, 2014), ^d(Kosma ve diğerleri, 2014), ^e(Kim ve diğerleri, 2009), ^f(Mendoza ve diğerleri, 2015), ^g(Sanderson ve diğerleri, 2003), EC₅₀: Etkili konsantrasyonun; LC₅₀: Lethal konsantrasyon; AF: Değerlendirme faktörü; PNEC: Etkisi olmayan konsantrasyon.

Tablo 16. Beylikdüzü West Marina yüzey suyundaki Irgarol 1051, Klorothalonil ve diklofluanid için mevsimsel olarak ölçülen en yüksek konsantrasyonları (MEC) ve hesaplanmış risk katsayıları (RQ).

Bileşik	MEC (µg/L)				RQ -İlkbahar			RQ- Yaz			RQ- Sonbahar			RQ- Kış		
	İlkbahar	Yaz	Sonbahar	Kış	Alg	Daphnia	Balık	Alg	Daphnia	Balık	Alg	Daphnia	Balık	Alg	Daphnia	Balık
Irgarol 1051	1,05	1,13	1,57	1,4 2	40,3	0,022	0,26	43, 6	0,022	0,28	60,4	0,032	0,39	54,6	0,029	0,35
Diklofluanid	0,615	0,75	0,81	0,7 9	–	1,66	5,12	–	2,02	6,22	–	2,02	6,73	–	2,2	6,57
Klorothalonil		0,47	0,50		–	–	–	–	16,73	14,2	–	16,73	15,1 3	–	–	–

MEC: Ölçülen en yüksek konsantrasyon; RQ: Risk katsayısı.

Beylikdüzü West Marina sularında tespit edilen en yüksek konsantrasyonlar (MEC) Klorothalonil için sonbahar mevsiminde 050 µg/L, Irgarol 1051 için sonbahar mevsiminde 1,57 µg/L ve diklofluanidin için sonbahar 0,81 µg/L olarak tespit edilmiştir. Irgarol 1051 için hesaplanmış risk katsayıları (RQ), algler için en yüksek değer sonbahar mevsiminde 60,4; *Daphnia* için sonbahar mevsiminde 0,032; Balık için sonbahar mevsiminde 0,39 olarak tespit edilmiştir (Tablo 16). Diklofluanid için en yüksek risk katsayıları (RQ) algler için hiçbir mevsimde tespit edilmemiş; *Daphnia* için en yüksek değer kış mevsiminde 2,2; Balık için sonbaharda 6,73 olarak tespit edilmiştir (Tablo 16). Klorothalonil için risk katsayıları (RQ) algler için hiçbir mevsimde tespit edilmemiş, *Daphnia* için en yüksek yaz ve sonbahar mevsimlerinde 16,73; Balık için sonbahar mevsiminde 15,31 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar; Irgarol 1051'in tüm mevsimlerde algler için yüksek risk ($RQ > 1$) ve balıklar için orta risk ($0,1 < RQ < 1$), *Daphnia* için ise düşük risk ($0,01 < RQ < 0,1$) oluşturduğunu, Diklofluanid'in *Daphnia* ve balıklar için tüm mevsimlerde yüksek risk oluşturduğunu, Klorothalonil 'in ise yaz ve sonbahar mevsimlerinde *Daphnia* ve balıklar için yüksek risk oluşturduğunu göstermektedir.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada 2023 yılında Beylikdüzü Marina bölgesinde seçilmiş olan altı istasyonda (Çekek Sahasından, Top Sahası Karşısı, Marina Giriş, Koy, 2 Mendirek Arası ve Marina Dışı) bir yıl boyunca dört mevsim (ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış) alınan yüzey su numunelerinde antifouling boya biyositlerden chlorothalonil, dichlofluanid ve Irgarol 1051 varlıkları belirlenmeye çalışılmış ve çevresel risk değerlendirmeleri yapılmıştır. Öncelikle ortamın fizikokimyasal özelliklerini tespit etmek için su kalite parametreleri (sıcaklık (°C), tuzluluk (%), pH, çözülmüş oksijen (mg/L), seki disk derinliği (m), askıda katı madde (mg/L)) ölçülmüştür. Ayrıca antifouling bileşikleri sucul ortamdan organik faza geçirmede Sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu ve Stir bar sorpsiyon ekstraksiyon metodu olmak üzere iki farklı ekstraksiyon metodu kullanılmıştır. Böylece bu iki metodun ekstraksiyon verimleri karşılaştırılmıştır.

Diklofluanid ve Irgarol 1051 Beylikdüzü Marina suyunda tüm mevsimlerde tespit edilmiş fakat Klorothalonil yaz mevsimi marina giriş (0,47 µg/L), koy (0,24 µg/L) ve sonbahar mevsimi top sahası karşısı (0,5 µg/L) olmak üzere üç istasyonda tespit edilmiştir. Marina deniz suyu örneklerinde irgarol 1051'in tespiti, bu bileşiğin uzun yarı ömrü ile açıklanabilir. Bu bileşik, doğal deniz suyunda yarı ömrü (t 1/2) 100 ila 350 gün arasında değiştiğinden suda kolaylıkla bozunmaz (Dafforn ve diğerleri, 2011; Scarlett ve diğerleri, 1999; Thomas ve diğerleri, 2002). Diklofluanid kolaylıkla biyodegradasyona uğrayabilen ve deniz suyundaki kısa yarı ömre (1,2 ila 53 saat) (Ansanelli ve diğerleri, 2017; Lee ve diğerleri, 2011) sahip olmasına rağmen hemen hemen her istasyonda tespit edilmiştir. Klorothalonilin suda çözünürlüğü düşüktür bu nedenle yeraltı suyuna etki etme potansiyeli düşüktür. Klorothalonil hem fotolitik (alkali koşullar altında hidrolize duyarlıdır) hem de mikrobiyal süreçlerle bozunmaktadır (Van Scoy- DaSilva ve Tjeerdema, 2014). Klorothalonil

suda çözünlüğü düşük olması ve fotoliz ve biyodegradasyon ile kolaylıkla bozunabilmesi nedeniyle marina sularında çok az istasyonda tespit edilmiştir.

Irgarol 1051 örnekleme yapılan altı istasyonun beşinde, diklofluanid ise dört istasyonda, klorothalonil ise marina giriş ve koy istasyonlarında yaz mevsiminde tespit edilmiştir. Örnekleme yapılan bu tarihten üç gün önce İstanbul, Edirne, Kırklareli ve Tekirdağ'da rüzgârın kuzey ve kuzeydoğu yönlerinden kuvvetli ve kısa süreli fırtına (40-60 km/saat) estiği belirlenmiş (Meteoroloji Genel Müdürlüğü, 2023), örnekleme yapılan gün ise bölgede yağmur geçişleri tespit edilmiştir. Rüzgâr ile birlikte Ambarlı limanından marinaya su girişi daha kuvvetli olabilmektedir. Marmara Denizi kıyılarında genelde antisiklonik akıntı görülmektedir (Beşiktepe ve diğerleri, 1994). Böylece boğaz yönlü çıkan su saat yönünde Ambarlı limanından marinaya giriş yapabilmektedir. Çalışma alanına çok yakın bir alanda bulunan Ambarlı Limanı ülkenin konteyner hacmi bakımından en büyük, kargo tonajı bakımından beşinci büyük liman olma özelliği ve bu liman 300 metreden büyük gemilerinde gittiği birkaç limandan birisi olma özelliğini de taşımaktadır. Bu nedenlerden dolayı bu mevsimde çalışılan atıfouling bileşiklerin birçok istasyonda tespit edildiği düşünülmektedir.

Irgarol 1051 ve diklofluanid kış mevsiminde çekek istasyonunda sırasıyla 0,74 µg/L ve 0,39 µg/L oldukları tespit edilmiştir (Şekil 25). Çekek yerleri tam boyu altmış metreye kadar her türlü gemi ve su araçlarına bakım-onarım, tadilat ve kışlatma ile yirmi dört metreye kadar inşa hizmeti veren tesislerdir. Tekneler sürekli tuzlu su ile temas halinde oldukları için kolaylıkla deforme olurlar ve bu nedenle bakım işleri düzenli yapılması gerekmektedir. Özellikle yılın kışlama denilen döneminde marinaların çekek yerlerinde bu bakım işleri yapılmaktadır. Bakım işlerinde de tekneler çeşitli antifouling boyalar ile boyanabilmektedirler. Dolayısıyla kış mevsiminde çekek istasyonunda bu antifouling bileşiklerin tespit edilmesi olağan bir sonuçtur. Irgarol 1051, diklofluanid ve klorothalonil bileşiklerinin üçü de örnekleme istasyonlarından top sahası karşısı ve marina giriş istasyonlarında tespit edilmişlerdir (Şekil 21, 22, 23). Top sahası karşısı diye belirlenen istasyon Şekil 17'de ikinci istasyon olarak gösterilen çok sayıda teknenin bağlandığı alandır. Marina giriş istasyonu ise yine bu tekne bağlama alanına çok yakın bir istasyondur. Tekneleri fouling olayından korumak için kullanılan antifouling bileşiklerin gerek fotoliz gerekse biyodegradasyon ile zamanla bozunmasıyla sucül ortama geçmesi teknelerin yoğun olduğu bu

tekne bağlama yeri ve marina giriş kısmında tespiti beklenen bir sonuç olmuştur. Şekil 17'deki dört diye numaralandırılan ve koy diye adlandırılan bu istasyonda da bu üç antifouling bileşik ölçülmüştür. Klorothalonil ve diklofluanid aynı zamanda bahçecilik ve meyve yetiştiriciliği gibi tarımda da kullanıldığından, bunların toprak ve su sistemlerinden geçerek kıyı ortamına ulaşabilmektedirler (Lee ve diğerleri, 2017). Bu nedenle koy istasyonuna yağışlar ile bu bileşiklerin girdileri olabileceği düşünülmektedir.

Irgarol 1051 ve diklofluanid iki minderek arası istasyonunda üç mevsim tespit edilmiştirler (Şekil 21, 22). Mendirek, marina veya limanları denizden bir kısım ayıran ve dalgaların yıpratıcı etkisinden korunmasını sağlayan, bu haliyle açık tarafında bir dalgakıran görevine sahip yapılardır (Wahyudi ve diğerleri, 2022). Beylikdüzü Marina'da bulunan mendirek marinanın bir parçası olarak da inşa edilmiştir. Bu mendirek sayesinde marina içerisinde çok fazla dalga girememekte ve dolayısıyla marina içi bölgesinden kaynaklı antifouling bileşiklerini seyreltememektedir. Bu nedenle bu bileşikleri bu istasyonda tespit edilebilmiştir. Marina dışı istasyonda sadece Irgarol 1051 kış mevsiminde 0,88 µg/L olarak tespit edilmiştir (Şekil 21). Bu istasyon açık deniz istasyonudur. Bu istasyon antifouling bileşiklerin tespit edilememesinin nedeni dalga etkisiyle bu bileşiklerin seyrelmesiyle konsantrasyonlarının tespit edilebilir değerlerin altına düşmesi olduğu düşünülmektedir.

Beylikdüzü Marina yüzey sularında antifouling bileşiklerin tespit etmek için iki farklı ekstraksiyon yöntemi denenmiş olup performansları karşılaştırılmıştır. Sıvı- sıvı ekstraksiyon alıcı ortamlarda bu tür mikrokirleticileri tespit etmek için en yaygın kullanılan metodlardan biridir. Sıvı- sıvı ekstraksiyon metodu uygulama kolaylığı, maliyet düşüklüğü gibi avantajları bulunmaktadır (Lee and Lee, 2016). Fakat bunun yanında mikrokirleticilerin sucul ortamdan ekstraksiyonu için ekstraksiyon verimliliğinin düşük olması gibi dezavantaja sahiptir. Son zamanlarda bu tür yeni mikrokirleticilerin sucul ortamdan ekstraksiyonu için kullanılan diğer bir yöntem ise stir bar ekstraksiyon metodudur. Bu metodda sucul fazdaki organik bileşikleri yüksek verimle emmek ve emici kaplamasında yoğunlaştırarak solventsiz ekstraksiyon sağlayan twister kullanılmaktadır. Bu çalışmada Stir bar ekstraksiyon metodu için kullanılan Twister (Polidimetilsiloksan (PDMS)) apolar bileşikler ($\log K_{ow} > 5$) için çok iyi bir ekstraksiyon sağlamaktadır (URL 10). Bu çalışmadaki antifouling bileşiklerin $\log K_{ow}$ değerleri 3 – 3,9 arasındadır. Polar analitler için ($\log K_{ow} < 3,5$) sucul ortama inert tuz

ilavesiyle ekstraksiyon verimi artmaktadır (Giráldez ve diğerleri, 2013). Bu çalışmada polar kloroethanolil ($\log K_{ow}$ 3), az polar diklofluanid ($\log K_{ow}$ 3,5) ve ırgarol 1051 ($\log K_{ow}$ 3,9) için sucul ortama NaCl iave edilerek ekstraksiyon verimi artırılmıştır. alışılmış olan u bileşik için iki ekstraksiyon yöntemi için de ayrı ayrı geri kazanım (recovery) değerleri hesaplanarak yöntemlerin performansları karşılaştırılmıştır. Kloroethanolil, diklofluanid ve ırgarol 1051 bileşikleri için sıvı-sıvı ekstraksiyon geri kazanımları sırasıyla %80, %85 ve %72 olarak tespit edilmiştir. Manyetik karıştırma çubuğu için geri kazanımlar ise kloroethanolil %97, diklofluanid %98, ırgarol 1051 ise %86 olarak tespit edilmiştir. Manyetik karıştırma çubuğunun geri kazanım değerlerinin sıvı-sıvı ekstraksiyon değerlerinden daha yüksek olduğu için daha etkili bir ekstraksiyon yöntemi olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 17'de dünya genelinde (marina ve deniz suyu) tespit edilen Irgarol 1051 konsantrasyonları Singapur'da tespit edilen değerden düşüktür. Diklofluanid'in bu çalışmada tespit edilen en yüksek konsantrasyonun diğer çalışmalardan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kloroethanolil'in bu çalışmadaki en yüksek konsantrasyonunun ise Japonya'da tespit edilen konsantrasyondan daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Türkiye Haliç'te yapılmış çalışmada bu bileşiklerin tespit edilen konsantrasyonları bu çalışmadaki konsantrasyonlardan çok daha yüksek olduğu görülmektedir (Tablo 17).

Çevresel risk değerlendirmesi, kirleticilerin ve diğer antropojenik faaliyetlerin ekosistemler ve bunların bileşenleri üzerindeki olası veya fiili olumsuz etkilerinin, bilimsel metodolojiler kullanılarak bilinen bir kesinlik derecesiyle tahmin edildiği prosedür olarak tanımlanmaktadır (Van der Oost ve diğerleri, 2003). Maruz kalma koşullarına bağlı olarak, 96 saatlik maruziyetten sonra kloroethanolil balık türleri için akut toksisiteye (LC50) sebep olabilmektedir (Amara ve diğerleri, 2018, Davies ve diğerleri, 1994, Ernst ve diğerleri, 1991). Deniz kestaneleri (*S. Intermedius*) gametlerinin 1 saat (sperm) ve 4 saat (yumurta) Diklofluanid'e maruz bırakılması sonucunda normal larva oranında önemli bir azalma, embriyonik ve larval malformasyonlarda artış ve larva büyümesinde azalma gözlemlenmiştir (Amara ve diğerleri, 2018). Korkmaz ve diğerlerinin 2023 yılında Marmara Deniz'i hali kıyılarında yapmış oldukları araştırmada; Kloroethanolil RQ değerleri Daphnia için 113, balık için 96 olarak bulunmuş olup, Beylikdüzü Marina alışma alanında bu değer Daphnia için 16,73, balık için 15,13 olarak tespit edilmiştir. Yine Haliç kıyısında diklofluanid RQ değerleri

Daphnia için 36,3, balık için 112 olarak bulunmuş olup, Beylikdüzü Marina çalışma alanında bu değer Daphnia için 2,2, balık için 6,73 olarak tespit edilmiştir. Yine Haliç kıyısında Irgarol 1051 RQ değeri Algler için 293, Daphnia için 0,15, balık için 1,90 olarak bulunmuş olup, Beylikdüzü Marina çalışma alanında bu değer algler için 60,4, Daphnia için 0,032, balık için 0,39 olarak tespit edilmiştir. Beylikdüzü marina için bulunan değerler alg, *daphnia* ve balıklar için Marmara Denizi Haliç kıyılarından daha düşük risk teşkil etmektedir. Ali ve diğerlerinin 2021 yılında Malezya yarımadasının seçilmiş limanlarında yapmış oldukları araştırmada; Irgarol 1051 RQ değeri Algler için 77,73, Daphnia için 0,65, balık için 0,95 olarak tespit edilmiştir. Bu çalışma ile kıyaslandığında Beylikdüzü marina için bulunan değerler alg, *daphnia* ve balıklar için Malezya yarımadasının seçilmiş limanlarından daha düşük risk teşkil etmektedir.

Antifouling boya bileşikleri özellikle deniz taşıtlarının yüzeylelerinde istenmeyen biyofouling birikmesini engellemek için marinalarda teknelerin bakımının yapıldığı çekek sahalarında kullanılmaktadır. Ardından gerek su hareketleri gerek bakım sırasında bu bileşiklerin sucul ortama geçmesi bu bileşiklerin sucul organizmalara etki edebilmektedir. Çevresel risk değerlendirmeleri sonucunda sucul organizmalar üzerinde oluşturabilecekleri etkileri de düşünüldüğü zaman bu bileşiklerin deniz ekosistemlerinde düzenli olarak izlenmesi gerekmektedir.

Tablo 17. Dünya genelinde (marina ve deniz suyu) tespit edilen Irgarol 1051 Diklofluanid Klorothalonil konsantrasyonları

Antifouling biyosid	Konsantrasyon (ng/L)	Çalışma alanı	Kaynak
Irgarol 1051	202,1 5,0 85,4 134 4200 320 90 39,49 50 7620 1570	Kemaman ve Pasir Gudang Limanları /Malezya Panama İspanya İtalya Singapur İspanya Yunanistan İzmir, Türkiye İspanya Haliç çevresi, İstanbul Beylikdüzü Marina, İstanbul	Ali ve diğerleri,2021 Batista-Andrade ve diğerleri, 2016 Köck-Schulmeyer ve diğerleri, 2019 Ansanelli ve diğerleri (2017) Basheer ve diğerleri (2002) Ferrer ve diğerleri (1999) Sakkas ve diğerleri (2002) Cavas ve diğerleri (2016) Pocurull ve diğerlerinin (2000) Korkmaz ve diğerleri 2023 Bu çalışma
Diklofluanid	21,7 <LOD <LOD 2,00 74,8 760 284 13.440 814	Asya İtalya Güney Kore İspanya Kore Japonya Yunanistan Haliç çevresi, İstanbul Beylikdüzü Marina, İstanbul	Lee ve diğerleri (2011) Ansanelli ve diğerleri (2017) Kim ve diğerleri (2014) Giraldez ve diğerleri (2013) Lee ve diğerleri (2010) Harino ve diğerleri (2012) Sakkas ve diğerleri (2002) Korkmaz ve diğerleri (2023) Bu çalışma
Klorothalonil	1,1 67,9 3,8 1380 63 3.170 500	Japonya Kore İspanya Japonya Yunanistan Haliç çevresi, İstanbul Beylikdüzü Marina, İstanbul	Yamamoto ve diğerleri (2009) Lee et al. (2010) Giraldez ve diğerleri (2013) Harino ve diğerleri (2012) Sakkas et al. (2002) Korkmaz ve diğerleri 2023 Bu çalışma

KAYNAKLAR

- Açıkbaş, C.Ö. (2006). Kıyı Alanlarının Kullanımı kapsamında Yat Turizmi ve Marinalar; Bodrum Yarımadası ve Bodrum Marina Örneği, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ali, H.R., Arifin, M.M., Sheikh, M.A., Shazili, N.A.M., Bachok, Z. (2013). Occurrence and distribution of antifouling biocide Irgarol-1051 in coastal waters of Peninsular Malaysia, *Marine Pollution Bulletin*, (253-257).
- Ali, H.R., Ariffin, M.M., Omar, T.F.T., Ghazali, A., Sheikh, M.A., Shazili, N.A.M., Bachok, Z. (2021). Antifouling paint biocides (Irgarol 1051 and diuron) in the selected ports of Peninsular Malaysia: occurrence, seasonal variation, and ecological risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 52247–52257.
- Almeida, E., Diamantino, T. C., ve De Sousa, O. (2007). Marine paints: the particular case of antifouling paints. *Progress in Organic Coatings*, 59(1), 2-20.
- Amara, I., Miled, W., Slama, R.B., Ladhari, N. (2018). Antifouling processes and toxicity effects of antifouling paints on marine environment. A review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 57, 115–130.
- Andrade, J.A.B., Caldas, S.S., Arias, J.L.O., Castro, I.B., Fillmann, G., Primel, E.G. (2016). Antifouling booster biocides in coastal waters of Panama: First appraisal in one of the busiest shipping zones, *Marine Pollution Bulletin*, (415-419).
- Ansanelli, G., Manzo, S., Parrella, L., Massanisso, P., Chiavarini, S., Di Landa, G., Ubaldi, C., Cannarsa, S., Cremisini, C. (2017). Antifouling biocides (Irgarol, Diuron and dichlofluanid) along the Italian Tyrrhenian coast: Temporal, seasonal and spatial threats. *Regional Studies Marine Science*, 16, 254–266.

- APHA-AWWA-WPCF (1985). Standard Methods for the Analysis of Water and Wastewater, 16th ed. American Public Health Association, Washington, DC.
- Basheer, C., Tan, K.S., Lee, H.K. (2002). Organotin and Irgarol-1051 contamination in Singapore coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, 44, 697–703.
- Beşiktepe, Ş.T., Sur, H.İ., Özsoy, E., Latif, M.A., Oğuz, T., Ünlüata, Ü. (1994). The circulation and hydrography of the Marmara Sea. *Progress Oceanography* 34, 285–334.
- Boztaş, İ. (2022). Bakır Floroboratin yüzey cevap metodu ile sentezi ve antifouling boyada kullanılabilirliği. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 19-36.
- Caldas, S.S., Soares, B.M., Abreu, F., Castro, I.B., Fillmann, G. E.G., (2017). Antifouling booster biocide extraction from marine sediments: a fast and simple method based on vortex-assisted matrix solid-phase extraction. *Environmental Science and Pollution Research*, (7553-7565).
- Candries, M. (2001). Drag, boundary-layer and roughness characteristics of marine surfaces coated with antifouling (Doktora Tezi). Department of Marine Technology, University of Newcastle-upon-Tyne, UK.
- Castro, Í.B., Westphal, E., Fillmann, G. (2011). Third generation antifouling paints: new biocides in the aquatic environment. *Quimica Nova*, 34: 1021–1031.
- Cavas, L., Donut, N., Mert, N. (2016). Artificial neural network modeling of diuron and irgarol-based HPLC data and their levels from the seawaters in Izmir, Turkey. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, (87–95).
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), (2007). A protocol for the derivation of water quality guidelines for the protection of aquatic life (2007). In: Canadian Environmental Quality Guidelines, (1999). Canadian Council of Ministers of the Environment, (1999). Winnipeg.
- Chambers, L. D., Stokes, K. R., Walsh, F. C. ve Wood, R. J. K. (2006). Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201:3642–3652.

- Champ, M.A., ve Seligman, P.F. (1996). An introduction to organotin compounds and their use in antifouling coatings. *Organotin Environmental Fate and Effects*, 1: 1–25. doi:10.1007/978-94-009-1507-7.
- Chen, Z., Ying, G., Lai, H., Chen, F., Su, H., Liu, Y., Peng, F., Zhao, J. (2012). Determination of biocides in different environmental matrices by use of ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, (3175-3188).
- Cresswell, T., Richards, J.P., Glegg, G.A., Readman, J.W. (2006). The impact of legislation on the usage and environmental concentrations of Irgarol 1051 in UK coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, 52, 1169–1175.
- Çetintürk, K. (2021). Antifouling biosidlerde organokalay ve pestisit bileşiklerinin Samsun limanı güncel sedimentinde GC-MSMS/Q-TOF teknikleriyle değerlendirilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü, İstanbul, 29-30.
- Dafforn, K.A., Lewis, J.A., Johnston, E.L. (2011). Antifouling strategies: history and regulation, ecological impacts and mitigation. *Marine Pollution Bulletin*, 62, 453–465.
- Davies, P.E., Cook, L.S.J., Goenarso, D. (1994). Sublethal responses to pesticides of several species of australian freshwater fish and crustaceans and rainbow trout. A review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 13, 1341–1354.
- De Campos, B.G., Figueiredo, J., Perina, F., Abessa, D.M.d.S., Loureiro, S., Martins, R. (2021). Occurrence, effects and environmental risk of antifouling biocides (EU PT21): Are marine ecosystems threatened? *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1–32.
- Demirel, Y. K. (2012). Yüzey kirliliğinin gemi direnci üzerindeki etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 7-9.
- Donald, W., Adie, D. (1984). *Marinas: a working guide to their development and design*, 3. ed., The Architectural Press Ltd.: London, Nichols Publishing Company: New York, s. 37.

- EC 2007/565, European Commission, Commission decision of 14 August 2007 concerning the non-inclusion in Annex I, IA or IB to directive 98/8/EC of the European parliament and of the council concerning the placing of biocidal products on the market of certain substances to be examined under the 10-year work programme referred to in Article, 16 (2).
- EC 2016/107, European Commission, (2016). Commission implementing decision (EU) 2016/107 of 27 January 2016 Not approving Cybutryne as an existing active substances for use in biocidal products for product-type 21.
- EU- European Commission Directorate-General For Health and Food Safety (2019). Final renewal report for the active substance chlorothalonil. pp. 1–4.
- Ercan, M. (2016). Bor Akrilat Bazlı Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonları ve Antifouling deniz boyalarında kullanımı Yüksek Lisans Tezi İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ercanik, C. (2003). Türkiye’de Yat Turizminin Coğrafya Açısından İrdelenmesi Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi/Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara.
- Ernst, W., Doe, K., Jonah, P., Young, J., Julien, G., Hennigar, P. (1991). The toxicity of chlorothalonil to aquatic fauna and the impact of its operational use on a pond ecosystem. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 21, 1–9.
- Ferrari, B., Mons, R., Vollat, B., Fraysse, B., Paxéus, N., Lo Giudice, R., Pollio, A., Garric, J. (2004). Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment? *Environmental Toxicology Chemistry*, 23, 1344–1354.
- Ferrer, I., Barcelo, D. (1999). Simultaneous determination of antifouling herbicides in marina water samples by on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography–mass spectrometry *Journal of Chromatography A*, 197–206.
- Gardinali, R., P., Plasencia, M., Mack, S., Poppell, C. (2002). Occurrence of IRGAROL 1051 in coastal waters from Biscayne bay, Florida, USA. *Marine Pollution Bulletin*, 44, 781–788.

- Giráldez, I., Chaguaceda, E., Bujalance, M., Morales, E. (2013). Determination of five booster biocides in seawater by stir bar sorptive extraction–thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1271, 17–26.
- Guitart, C., Sheppard, A., Frickers, T., Price, A. R.G., Readman, J. W. (2007). Negligible risks to corals from antifouling booster biocides and triazine herbicides in coastal waters of the Chagos Archipelago. *Marine Pollution Bulletin*, (226-246).
- Harino, H., Iwasaki, N., Yatsuzuka, E., Yamao, C., Ohji, M. (2012). Concentrations of antifouling biocides and organophosphorous compounds in water samples from Suruga bay to the Japan trench. *Marine Engineering*, 47, 636–640.
- Hodson, S. L., Lewis, J. E. ve Burke, C. M. (1997). Biofouling of fish-cage netting: efficacy and problems of insitu cleaning. *Aquaculture*, 157:77-90.
- Hodson, S. L. Burke, C. M. ve Bisset, A. P. (2000). Biofouling of fish-cage netting: the efficacy of a silicone coatinand the effect of netting colour. *Aquaculture* 187:277- 290.
- IMO, International Maritime Organization. (2002). Focus on IMO: Anti-fouling systems (2002 paper) for background information. Erişim adresi: <https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Antifouling.aspx> (04.01.2023).
- Johansson, P., Eriksson, K. M., Axelsson, L., ve Blanck, H. (2012). Effects of seven antifouling compounds on photosynthesis and inorganic carbon use in sugar kelp *Saccharina latissima* (Linnaeus). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 63(3), 365-377.
- Jones, R. (2005). The ecotoxicological effects of photosystem II herbicides on corals. *Marine Pollution Bulletin*, 51, 495–506.
- Kaonga, C.C., Takeda, K., Sakugawa, H. (2016). Concentration and degradation of alternative biocides and an insecticide in surface waters and their major sinks in a semi-enclosed sea, Japan. *Chemosphere* 145, 256–264.

- Kapudan, T. (2020). Haliç yüzey suyunda antifouling içeriklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü, İstanbul, 6-7.
- Keskin, H.A. (2006). Gemilerden kaynaklanan atıkların kontrolü kapsamında liman atık kabul tesisi ve Ambarlı Limanı örneği Yüksek Lisans İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul.
- Kırlı, L. (2005). Organotin pollution in the marine environment. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 18(3), 517-528.
- Kim, J.W., Ishibashi, H., Yamauchi, R., Ichikawa, N., Takao, Y., Hirano, M., Koga, M., Arizono, K. (2009). Acute toxicity of pharmaceutical and personal care products on freshwater crustacean (*Thamnocephalus platyurus*) and fish (*Oryzias latipes*). The Journal of Toxicological Sciences, 34, 227–232.
- Kim, N.S., Shim, W.J., Yim, U.H., Hong, S.H., Ha, S.Y., Han, G.M., Shin, K.H. (2014). Assessment of TBT and organic booster biocide contamination in seawater from coastal areas of South Korea. Marine Pollution Bulletin, 78, 201–208.
- Knutson, S., Downs, C.A., Richmond, R.H. (2012). Concentrations of irgarol in selected marinas of Oahu, Hawaii and effects on settlement of coral larval. Ecotoxicology, (London, England) 21, 1–8.
- Kolsuz, B. (2021). Marmara bölgesindeki mevcut marinaların küresel iklim değişikliğinin etkilerine karşı risk algısı ve hazırlık durumu üzerine bir araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Bandırma Onyediy Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Denizcilik İşletmeleri Yönetimi Ana Bilim Dalı Bandırma.
- Kocazeybek, E.Z. (2018). Marinaların kamusal kıyı kullanım açısından değerlendirilmesi; Ataköy, Fenerbahçe ve Kalamış Marina Örnekleri, 2018, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (15-37).
- Koning, J.T., Bollmann, U.E., Bester, K. (2020). The occurrence of modern organic antifouling biocides in Danish marinas. Marine Pollution Bulletin, (1-8).

- Konstantinou, I.K., Albanis, T.A. (2004). Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment. *Environment International*, 30:235 – 248.
- Korkmaz, E. N., Kapudan, T. , Taşkın, Ö.S. , Aksu, A. , Savun-Hekimoğlu, B. , Çağlar Balkıs, N. (2023). Occurrence and environmental risk assessment of antifouling paint biocides in the Golden Horn Estuary, Sea of Marmara, Turkey. *Regional Studies Marine Science* (63), 103040.
- Kosma, C.I., Lambropoulou, D.A., Albanis, T.A. (2014). Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. *Science of The Total Environment*, 466–467, 421–438.
- Köck-Schulmeyer, M., Postigo, C., Farré, M., Barceló, D., López de Alda, M. (2019). Medium to highly polar pesticides in seawater: Analysis and fate in coastal areas of Catalonia (NE Spain). *Chemosphere* 215, 515–523.
- Lambropoulou, A.L., Sakkas, A. V., Albanis, A.T. (2003). Determination of antifouling compounds in marine sediments by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, (1-8).
- Lamoree, M., Swart, C., Van der Horst, A., Van Hattum, B. (2002). Determination of diuron and the antifouling paint biocide Irgarol 1051 in Dutch marinas and coastal waters. *Journal of Chromatography A*, 970, 183–190.
- Lee, S., Lee, D., Lee, Y.W. (2017). Determination of Five Alternative Antifouling Agents Found Along the Korean Coasts. *Water Environment Research*, 89 (7), 622-628.
- Lee, S., Lee, Y.W. (2016). Determination of the concentrations of alternative antifouling agents on the Korean coast. *Marine Pollution Bulletin*, 113:253-257.
- Lee, S., Chung, J., Won, H., Lee, D., Lee, Y.-W. (2011). Analysis of antifouling agents after regulation of tributyltin compounds in Korea. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 1318–1325.

- Lee, S.E., Won, H.S., Lee, Y.-W., Lee, D.S. (2010). Study on the new antifouling compounds in Korean coasts. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 85, 538–543.
- Merriam-Webster, Inc. 2023. On-line Dictionary. 19 Eylül 2023, <http://www.merriamwebster.com/dictionary/biofouling>. Son Erişim Tarihi: 12.04.2024.
- Mert, B. (2014). Embriyolojik gelişim üzerine antifouling boyaların karşılaştırmalı toksisitesi Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 6-8.
- Mendoza, A., Aceña, J., Pérez, S., López de Alda, M., Barceló, D., Gil, A., Valcárcel, Y. (2015). Pharmaceuticals and iodinated contrast media in a hospital wastewater: A case study to analyse their presence and characterise their environmental risk and hazard. *Environmental Research*, 140, 225–241.
- Meteoroloji Genel Müdürlüğü. (2023). Haftalık hava ve yağış hakkında bilgi. <https://www.mgm.gov.tr/> (Erişim tarihi: 16 Ağustos 2023).
- Mukherjee, A., Mohan Rao, K.V., Ramesh, U.S. (2009). Predicted concentrations of biocides from antifouling paints in Visakhapatnam Harbour. *Journal of Environmental Management*, 90, S51–S59.
- (NIH, 2023a) . Irgarol.- [Cybutryne | C11H19N5S | CID 91590 - PubChem \(nih.gov\)](#) Son Erişim Tarihi: 12.04.2024.
- (NIH, 2023b) . Diklofluanid.[Dichlofluanid | C9H11Cl2FN2O2S2 | CID 14145 - PubChem \(nih.gov\)](#) Son Erişim Tarihi: 12.04.2024.
- (NIH, 2023c). Klorothalonil [Chlorothalonil | C8Cl4N2 | CID 15910 - PubChem \(nih.gov\)](#) Son Erişim Tarihi: 12.04.2024.
- (NIH, 2023d). Ziram [Ziram | C6H12N2S4Zn | CID 8722 - PubChem \(nih.gov\)](#) Son Erişim Tarihi: 12.04.2024.
- (NIH, 2023e). Diuron [Diuron | C9H10Cl2N2O | CID 3120 - PubChem \(nih.gov\)](#) Son Erişim Tarihi: 12.04.2024.

- (NIH, 2023f). Zineb [Zineb | C4H6N2S4Zn | CID 5284484 - PubChem \(nih.gov\)](#) Son Erişim Tarihi: 12.04.2024.
- (NIH, 2023g). TCMTB [2-\(Thiocyanomethylthio\)benzothiazole | C9H6N2S3 | CID 30692 - PubChem \(nih.gov\)](#) Son Erişim Tarihi: 12.04.2024.
- Okay, O. (2004). Antifouling İçeren Gemi Boyalarının Uluslararası Kurallar Çerçevesinde Kirlenici Etkilerinin İncelenmesi, Gemi Mühendisliği ve Sanayimiz Sempozyumu, (168-178).
- Omae, I. (2003). Organotin antifouling paints and their alternatives. *Applied Organometallic Chemistry*, 17: 81-105.
- Öztürk, Y. (2007) Antifouling Boya ile Boyanmış ve Boyanmamış Balık Ağlarındaki Fouling Topuluklarının Gelişimi Üzerine Bir Çalışma, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi.
- Palma, P., Köck-Schulmeyer, M., Alvarenga, P., Ledo, L., Barbosa, I.R., López de Alda, M., Barceló, D. (2014). Risk assessment of pesticides detected in surface water of the Alqueva reservoir (Guadiana basin, southern of Portugal). *Science of The Total Environment*, 488-489, 208-219.
- Piedra, L., Tejedor, A., Hernando, M. D., Aguera, A., Barcelo, D., Fernandez Alba A. (2000). Screening of Antifouling Pesticides in Sea Water Samples at Low ppt Levels by GC-MS and LC-MS. *Chromatographia*, (631-638).
- Pocurull, E., Brossa, L., Borrull, F., Marce, R.M. (2000). Trace determination of antifouling compounds by on-line solidphase extraction–gas chromatography–mass spectromet. *Journal of Chromatography A*, (361-368).
- Sakkas, V.A., Konstantinou, İ.K., Lambropoulou, D.A., Albanis, A.T. (2002). Survey for the Occurrence of Antifouling Paint Booster Biocides in the Aquatic Environment of Greece. *Environmental Science and Pollution Research*, (327-332).

- Salomão, A.L.d.S., Soroldoni, S., Marques, M., Hogland, W., Bila, D.M. (2014). Effects of single and mixed estrogens on single and combined cultures of *D. subspicatus* and *P. subcapitata*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 93, 215–221.
- Sanderson, H., Johnson, D.J., Wilson, C.J., Brain, R.A., Solomon, K.R. (2003). Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, daphnids and algae by ECOSAR screening. *Toxicology Letters*, 144, 383–395.
- Selman, İ. (1993). Gemi Karınlarındaki Fouling Organizmalar (Yayınlanmamış Doktora Tezi). İ.Ü. Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü, İstanbul.
- Scarlett, A., Donkin, P., Fileman, T.W., Morris, R.J. (1999). Occurrence of the antifouling herbicide, irgarol 1051, within coastal-water seagrasses from Queensland, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 38, 687–691.
- Shen, Q.C., Wang, D.D., Qu, Y.Y., Jing Zhang, J., Zhang, X.Q. (2022). Occurrence, transport and environmental risk assessment of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) at the mouth of Jiaozhou Bay, China based on stir bar sorptive extraction. *Marine Pollution Bulletin*, 184: 114130.
- Thomas, K.V., Fileman, T.W., Readmen, J.W., Waldoch, M.J. (2001). Antifouling paint booster biocides in the uk coastal environment and potential risks of biological effects. *Marine Pollution Bulletin*, (677-688).
- Thomas, K.V., McHugh, M., Waldock, M. (2002). Antifouling paint booster biocides in UK coastal waters: inputs, occurrence and environmental fate. *Science of The Total Environment*, 293, 117–127.
- Thomas, K. (2009). The use of broad-spectrum organic biocides in marine antifouling paints. *Advances in marine antifouling coatings and technologies*, Claire Hellio and Diego Yebra (Editors), Chapter 20, Woodhead publishing, İngiltere (pp. 522 – 553),
- Thomas, K.V., Brooks, S. (2010). The environmental fate and effects of antifouling paint biocides. *Biofouling*, 26, 73–88.

Tokur, O. (2020). Kekamoz Önleyici (Antifouling) boyalarda bulunan bazı biyosidal maddelerin epithelioma papulosum cyprini (EPC) balık hücre hattı üzerinde sitotoksik etkilerinin incelenmesi, Doktora tezi Ondokuz Mayıs Üniversitesi Lisans Üstü Eğitim Enstitüsü, Samsun (34-35).

(URL 1) Boat renovation people Web: <https://www.boat-renovation.com/antifoul-all-there-is-to-know/> Son Erişim Tarihi: 12.03.2024.

(URL 2) Resmi gazete Web: <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2019/07/20190727-3.htm> Son Erişim Tarihi: 12.03.2024.

(URL 3) West İstanbul Marina internet sitesi (<https://www.westistanbulmarina.com/tarihce>). Son Erişim Tarihi: 12.03.2024.

(URL 4) Deniz Ticaret Odası Web: (<https://www.denizticaretodasi.org.tr/tr/deniz-turizmi/marinalar>) Son Erişim Tarihi: 12.03.2024.

(URL 5) TÜRKÇEV (Türkiye Çevre Eğitim Vakfı) Web: http://www.mavibayrak.org.tr/tr/MarinaDetay.aspx?marina_refno=30 Son Erişim Tarihi: 12.03.2024.

(URL 6) TÜRKÇEV (Türkiye Çevre Eğitim Vakfı) Web: http://www.mavibayrak.org.tr/tr/MarinaDetay.aspx?marina_refno=30 Son Erişim Tarihi: 12.03.2024.

(URL 7) Coast Guide Web: <https://www.coastguidetr.com/tr/marina/500040101/west-istanbul-marina> Son Erişim Tarihi: 12.03.2024.

(URL8) Wikipedia Web: https://tr.wikipedia.org/wiki/Ambarl%C4%B1_Liman%C4%B1#cite_note-yuk-2 Son Erişim Tarihi: 12.03.2024.

(URL 9). İsglobal lojistik Web: <https://isgloballojistik.com/ambarli-konteyner-tasima-isglobal-lojistik/> Son Erişim Tarihi: 12.03.2024.

(URL 10). (<https://gerstel.com/sites/default/files/2022-03/s00135-707-02-Supplies-Twister-en.pdf>). Son Erişim Tarihi: 02.04.2024.

- Van der Oost, V., Beyer, R., Vermeulen, J., Nico P. E. (2003). Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 13 (2), 57-149.
- Van Scoy, A. R, Tjeerdema, R.S. (2014). Environmental Fate and Toxicology of Chlorothalonil, *Reviews of environmental contamination and toxicology, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume*, 232, 89-105.
- Viana, J.L.M., Diniz, M.D.S., Santos, S.R.V.d., Verbinnen, R.T., Almeida, M.A.P., Franco, T.C.R.d.S. (2020). Antifouling biocides as a continuous threat to the aquatic environment: Sources, temporal trends and ecological risk assessment in an impacted region of Brazil. *Science of The Total Environment*, 730, 139026.
- Wahyudi, N. R., Wahyudi, S. I., Husni, F., Subagyo, A. (2022). Wave and sedimentation simulation of jetty construction to protect estuary, case study in Batang, Indonesia, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 955 (1),012006.
- Yamamoto, A., Miyamoto, I., Kitagawa, M., Moriwaki, H., Miyakoda, H., Kawasaki, H., Arakawa, R. (2009). Analysis of chlorothalonil by liquid chromatography/mass spectrometry using negative-ion atmospheric pressure photoionization. *Analytical Sciences*, 25, 693–697.
- Yeber, D. M., Kiil, S., and Dam-Johansen, K. (2004). Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings*, 50(2), 75-104.
- Yozukmaz, A., Sunlu, F.S., Sunlu, U., Ozsuer, M. (2011). The Determination of Organotin Compounds Levels in Sediment Samples from Turkish Aegean Sea Coast, *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, (649-660).
- Zhang, R., Du, J., Dong, X., Huang, Y., Xie, H., Chen, J., Li, X., Kadokami, K. (2021). Occurrence and ecological risks of 156 pharmaceuticals and 296 pesticides in seawater from mariculture areas of Northeast China. *Science of The Total Environment*, (1-11).

Zhou, J.L. (2008). Occurrence and persistence of antifouling biocide Irgarol 1051 and its main metabolite in the coastal waters of Southern England. *Science of The Total Environment*, 406, 239–246.



EKLER

EK 1. Antifouling varlıkların ilkbahar mevsimi Beylikdüzü Marina suyundaki konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$).

İSTASYON	MEVSİM	KLOROTHAL SIV-SIVI ($\mu\text{g/L}$)	KLOROTANOLİL TWİSTER ($\mu\text{g/L}$)	DİKLOFLUANİD SIV-SIVI ($\mu\text{g/L}$)	DİKLOFLUANİD TWİSTER ($\mu\text{g/L}$)	IRGAROL 1051 SIV-SIVI ($\mu\text{g/L}$)	IRGAROL 1051 TWİSTER ($\mu\text{g/L}$)
Çekek	İlkbahar	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,0176	<MDL
Top Sahası Karşısı	İlkbahar	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Marina Giriş	İlkbahar	<MDL	<MDL	<MDL	0,58	<MDL	0,942
Koy	İlkbahar	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,069	0,942
Menderek Arası	İlkbahar	<MDL	<MDL	0,12	0,615	0,236	1,05
Marina Dışı	İlkbahar	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL

EK 2. Antifouling varlıkların yaz mevsimi Beylikdüzü Marina suyundaki konsantrasyonları (µg/L).

İSTASYON	MEVSİM	KLOROTANOLİL SIV-SIVI (µg/L)	KLOROTANOLİL TWİSTER (µg/L)	DİKLOFLUONİD SIV-SIVI (µg/L)	DİKLOFLUONİD TWİSTER (µg/L)	IRGAROL 1051 SIV-SIVI (µg/L)	IRGAROL 1051 TWİSTER (µg/L)
Çekek	Yaz	<MDL	<MDL	<MDL	0,55	<MDL	0,93
Top Sahası Karşısı	Yaz	<MDL	<MDL	<MDL	0,43	<MDL	0,91
Marina Giriş	Yaz	<MDL	0,47	<MDL	0,62	<MDL	1,072
Koy	Yaz	<MDL	0,24	<MDL	0,74	<MDL	1,14
Menderek Arası	Yaz	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,89
Marina Dışı	Yaz	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL

EK 3. Antifouling varlıkların sonbahar mevsimi Beylikdüzü Marina suyundaki konsantrasyonları (µg/L).

İSTASYON	MEVSİM	KLOROTANOLİL SIV-SIVI (µg/L)	KLOROTANOLİL TWİSTER (µg/L)	DİKLOFLUANİD SIV-SIVI (µg/L)	DİKLOFLUANİD TWİSTER (µg/L)	IRGAROL 1051 SIV-SIVI (µg/L)	IRGAROL 1051 TWİSTER (µg/L)
Çekek	Sonbahar	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Top sahası karşısı	Sonbahar	<MDL	0,50	<MDL	0,19	0,031	1,57
Marina giriş	Sonbahar	<MDL	<MDL	<MDL	0,21	<MDL	0,94
Koy	Sonbahar	<MDL	<MDL	0,07	0,71	0,037	0,98
Menderek arası	Sonbahar	<MDL	<MDL	0,084	0,814	0,029	0,98

EK 4. Antifouling varlıkların kış mevsimi Beylikdüzü Marina suyundaki konsantrasyonları (µg/L).

İSTASYON	MEVSİM	KLOROTANOLİL SIV-SIVI (µg/L)	KLOROTANOLİL TWİSTER (µg/L)	DİKLOFLUONİD SIV-SIVI (µg/L)	DİKLOFLUONİD TWİSTER (µg/L)	IRGAROL 1051 SIV-SIVI (µg/L)	IRGAROL 1051 TWİSTER (µg/L)
Çekek	Kış	<MDL	<MDL	<MDL	0,39	0,03	0,74
Top Sahası Karşısı	Kış	<MDL	<MDL	0,07	0,25	0,12	1,09
Marina Giriş	Kış	<MDL	<MDL	0,16	0,25	0,037	1,42
Koy	Kış	<MDL	<MDL	0,16	0,79	0,04	0,91
Menderek Arası	Kış	<MDL	<MDL	<MDL	0,54	<MDL	<MDL
Marina Dışı	Kış	<MQL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,88

ÖZGEÇMİŞ

Lise: Çorum Fatih Süper Lisesi (1995- 1999)

Lisans: Trakya Üniversitesi Çevre Mühendisliği (1999-2003)

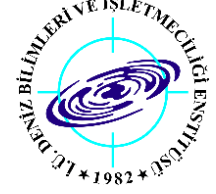
Anadolu Üniversitesi İşletme (2003-2007)

Anadolu Üniversitesi Halkla İlişkiler (2012-2014)

Çalıştığı Kurumlar: Beylikdüzü Belediye Başkanlığı Çevre Mühendisi – Park ve Bahçeler Müdürlüğü Şefi (2005- Halen devam ediyor)



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
DENİZ BİLİMLERİ VE İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ
TEZ BENZERLİK RAPORU UYGUNLUK FORMU



ÖĞRENCİNİN ADI SOYADI :TUĞBA TOMALAK
ÖĞRENCİ NO :3001220011
ÖĞRETİM YILI :2023-2024
ANABİLİM DALI / BİLİM DALI :DENİZEL ÇEVRE/DENİZ VE KIYI KORUMA
PROGRAM TÜRÜ : YÜKSEK LİSANS X DOKTORA
TEZ DANIŞMANI ÜNVANI ADI SOYADI :PROF. DR. CEM GAZİOĞLU
II. TEZ DANIŞMANI ÜNVAN ADI SOYADI :DR. ÖĞRT. ÜYESİ NAGİHAN KORKMAZ
TEZ BAŞLIĞI :BEYLİKDÜZÜ MARİNA DENİZ SUYUNDA ANTİFOULİNG BİYOSİDLERİN VARLIKLARI VE DAĞILIMLARI

DENİZ BİLİMLERİ VE İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE,

Yukarıda başlığı verilen tez çalışmamın Kapak sayfası, Türkçe ve İngilizce özet, giriş ve amaç, genel bilgiler, materyal-metot, bulgular, tartışma, sonuç ve kaynaklar bölümlerinden oluşan toplam 78 sayfalık kısmına ilişkin, 29/04/2024 tarihinde Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsünün kullandığı TURNİTİN programı ile, *Lisansüstü Tezlere ait Benzerlik Raporlarının Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Uygulama Esaslarının* 5inci madde ikinci fıkrasında belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış nihai rapora göre benzerlik oranı % 13'dir.

Tezimin benzerlik oranı, 06/122017 tarih ve 20 sayılı *Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü Yönetim Kurul Kararıyla Tezin intihal kapsamı dışında değerlendirilmesi için kabul edilmiş olan üst sınır benzerlik oranını* aşmamaktadır.

İntihal programı ile raporlanan Tezime ait Benzerlik oranım Üst sınır benzerlik oranının altında olsa dahi aksinin tespit edilmesi durumunda her türlü yasal sorumluluğu kabul ettiğimi ve hukuki sonuçlarına razı olduğumu beyan ederim.

Gereğini arz ederim.

İmza

TUĞBA TOMALAK
Tarih: 29/04/2024

EK: TURNİTİN Benzerlik Nihai Raporu ilk sayfa çıktısı

DANISMAN ONAYI
UYGUNDUR / UYGUN DEĞİLDİR
PROF. DR. CEM GAZİOĞLU

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM VE ÖĞRETİM YÖNETMELİĞİ (08.09.2016/29825)

(Yüksek Lisans) **MADDE 36 – (2)** Tezle ilgili benzerlik ön incelemesi, danışmanın bilgisi dahilinde öğrenci ile birlikte Üniversitenin kabul ettiği yazılım programı kullanılarak yapılır. Enstitü, söz konusu teze ilişkin intihal yazılım programı nihai raporunu alarak danışmana ve jüri üyelerine gönderir. Rapordaki verilerde veya sınav jüri üyesi/üyelerinin somut kanıtlarla belgeledikleri verilere göre gerçek bir intihalin tespiti halinde; tez, gerekçesi ile birlikte, karar verilmek üzere enstitü yönetim kuruluna gönderilir.

(Doktora) **MADDE 50 – (4)** Öğrenci, doktora tezinin savunmasından önce tezini, düzeltme verilen tezlerde ise düzeltilmiş tezini danışmanına sunar. Tezle ilgili benzerlik ön incelemesi, danışmanın bilgisi dahilinde öğrenci ile birlikte Üniversitenin kabul ettiği yazılım programı kullanılarak yapılır. Enstitü, söz konusu teze ilişkin intihal yazılım programı nihai raporunu alarak danışmana ve jüri üyelerine gönderir. Rapordaki verilerde veya sınav jüri üyesi/üyelerinin somut kanıtlarla belgeledikleri verilere göre gerçek bir intihalin tespiti halinde; tez, gerekçesi ile birlikte, karar verilmek üzere enstitü yönetim kuruluna gönderilir.

BEYLİKDÜZÜ MARİNA DENİZ SUYUNDA ANTİFOULİNG BİYOSİDLERİN VARLIKLARI VE DAĞILIMLARI

Yazar Tuba Tomalak

Gönderim Tarihi: 29-Nis-2024 12:08PM (UTC+0300)

Gönderim Numarası: 2365367053

Dosya adı: YUNDA_ANT_FOUL_NG_B_YOS_DLER_N_VARLIKLARI_VE_DA_ILIMLARI_1.docx (6.12M)

Kelime sayısı: 15319

Karakter sayısı: 102886

BEYLİKDÜZÜ MARİNA DENİZ SUYUNDA ANTİFOULİNG BİYOSİDLERİN VARLIKLARI VE DAĞILIMLARI

ORJİNALLİK RAPORU

% **13**
BENZERLİK ENDEKSİ

% **11**
İNTERNET KAYNAKLARI

% **5**
YAYINLAR

% **2**
ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	% 3
2	mavibayrak.org.tr İnternet Kaynağı	% 1
3	www.trjfas.org İnternet Kaynağı	% 1
4	www.ataman-chemicals.com İnternet Kaynağı	% 1
5	www.westistanbulmarina.com İnternet Kaynağı	<% 1
6	www.atamanchemicals.com İnternet Kaynağı	<% 1
7	tr.wikipedia.org İnternet Kaynağı	<% 1
8	Gunday, Ufuk. "Bogazkoy baraji hidrolojik havzasi'nin su kalitesinin degerlendirilmesi", Bursa Uludag University (Turkey), 2021 Yayın	<% 1

9

www.tarimorman.gov.tr

İnternet Kaynağı

<% 1

10

polen.itu.edu.tr

İnternet Kaynağı

<% 1

11

Öztürk, Yasemin. "Antifouling boya ile boyanmış ve boyanmamış balık ağlarındaki fouling topluluklarının gelişimi üzerine bir çalışma", Dokuz Eylül Üniversitesi (Turkey), 2024

Yayın

<% 1

12

dokumen.tips

İnternet Kaynağı

<% 1

13

acikarsiv.ankara.edu.tr

İnternet Kaynağı

<% 1

14

diposit.ub.edu

İnternet Kaynağı

<% 1

15

avesis.istanbul.edu.tr

İnternet Kaynağı

<% 1

16

www.ataman-kimya.com

İnternet Kaynağı

<% 1

17

iksadyayinevi.com

İnternet Kaynağı

<% 1

18

acikerisim.deu.edu.tr

İnternet Kaynağı

<% 1

19

Ulutas, Gulnihal. "Kentsel Atıksudaki Anti-Enflamatuar Yukune Hastane Atıksularinin Katkisi", Necmettin Erbakan University (Turkey)

Yayın

<% 1

20

docplayer.biz.tr

İnternet Kaynağı

<% 1

21

www.ogretmenlersitesi.com

İnternet Kaynağı

<% 1

22

Nagaraj. "Comparative Pharmaceutico Analytical and Analgesic Activity of Malla Sindoor Prepared by Classical and Electrical Vertical Muffle Furnace- An Experimental Study", Rajiv Gandhi University of Health Sciences (India), 2023

Yayın

<% 1

23

acikerisim.karabuk.edu.tr:8080

İnternet Kaynağı

<% 1

24

iwaponline.com

İnternet Kaynağı

<% 1

25

Sergiane Souza Caldas, Bruno Meira Soares, Fiamma Abreu, Ítalo Braga Castro, Gilberto Fillmann, Ednei Gilberto Primel. "Antifouling booster biocide extraction from marine sediments: a fast and simple method based on vortex-assisted matrix solid-phase

<% 1

extraction", Environmental Science and
Pollution Research, 2017

Yayın

26

Submitted to Fatih University

Öğrenci Ödevi

<% 1

27

www.science.gov

İnternet Kaynağı

<% 1

28

Submitted to The Scientific & Technological
Research Council of Turkey (TUBITAK)

Öğrenci Ödevi

<% 1

29

galiparduc.com

İnternet Kaynağı

<% 1

30

www.denizdekiler.com

İnternet Kaynağı

<% 1

31

Nagihan E. Korkmaz, Başak Savun-Hekimoğlu,
Abdullah Aksu, Selmin Burak, Nuray Balkis
Caglar. "Occurrence, sources and
environmental risk assessment of
pharmaceuticals in the Sea of Marmara,
Turkey", Science of The Total Environment,
2022

Yayın

<% 1

32

Seongeon Lee, Yong-Woo Lee.

"Determination of the concentrations of
alternative antifouling agents on the Korean
coast", Marine Pollution Bulletin, 2016

Yayın

<% 1

33

dergipark.org.tr

İnternet Kaynağı

<% 1

34

www.frontiersin.org

İnternet Kaynağı

<% 1

35

Dali, cevre Muhendisligi Anabilim. "Eskisehir Atmosferindeki Polisiklik Aromatik hidrokarbonlarin (Pah'larin) derisimlerinin Ve kaynaklarinin Belirlenmesi", Anadolu University (Turkey), 2021

Yayın

<% 1

36

etda.libraries.psu.edu

İnternet Kaynağı

<% 1

37

2019.fmgtegitimikongresi.com

İnternet Kaynağı

<% 1

38

Júlia Cintra Almeida, Ítalo Braga Castro, Beatriz Zachello Nunes, Eliete Zanardi-Lamardo. "Antifouling booster biocides in Latin America and the Caribbean: A 20-year review", Marine Pollution Bulletin, 2023

Yayın

<% 1

39

www.mdpi.com

İnternet Kaynağı

<% 1

40

Aldahoudi, A. M.. "Bursa Zeytin Agaclarindaki Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) konsantrasyonlarinin Bolgesel ve Mevsimsel

<% 1

Degisiminin Belirlenmesi", Bursa Uludag University (Turkey), 2022

Yayın

41

digital.library.unt.edu

İnternet Kaynağı

<% 1

42

independent.academia.edu

İnternet Kaynağı

<% 1

43

pubchem.ncbi.nlm.nih.gov

İnternet Kaynağı

<% 1

44

www.uakb.org

İnternet Kaynağı

<% 1

45

Dinç, Tarık. "Oktilfenol ve 2,4-d'nin Zebra Baliğı (Danio Rerio) Embriyo ve Larvalarının Üzerine Olan Etkilerinin Belirlenmesi", Sakarya Universitesi (Turkey), 2022

Yayın

<% 1

46

Submitted to Mugla University

Öğrenci Ödevi

<% 1

47

Yi-Fan Zhang, Kang Xiao, Kondethimmanahalli H. Chandramouli, Ying Xu, Ke Pan, Wen-Xiong Wang, Pei-Yuan Qian. "Acute Toxicity of the Antifouling Compound Butenolide in Non-Target Organisms", PLoS ONE, 2011

Yayın

<% 1

48

epdf.pub

İnternet Kaynağı

<% 1

- 49 link.springer.com İnternet Kaynağı <% 1
-
- 50 repositorio.furg.br İnternet Kaynağı <% 1
-
- 51 www.nuveforum.net İnternet Kaynağı <% 1
-
- 52 www.umweltbundesamt.de İnternet Kaynağı <% 1
-
- 53 "Poster Özetleri / Poster Abstracts", Turkish Journal of Biochemistry, 2015 Yayın <% 1
-
- 54 Hai-Wei Luo, Min Lin, Xin-Xin Bai, Bin Xu, Minjie Li, Jin-Jian Ding, Wen-Jun Hong, Liang-Hong Guo. "Water quality criteria derivation and tiered ecological risk evaluation of antifouling biocides in marine environment", Marine Pollution Bulletin, 2023 Yayın <% 1
-
- 55 Mustafa Tuzen, Ibrahim Narin, Mustafa Soylak, Latif Elci. "XAD-4/PAN Solid Phase Extraction System for Atomic Absorption Spectrometric Determinations of Some Trace Metals in Environmental Samples", Analytical Letters, 2007 Yayın <% 1
-

56

Altun, Neslihan calli. "Kati-Faz Ekstraksiyon Ve Gaz Kromatografik Metotlarla Gıda örneklerinde Pestisit Analizleri", Bursa Uludag University (Turkey), 2022

Yayın

<% 1

57

YOZUKMAZ, Aykut, SUNLU, F.Sanem, SUNLU, Uğur and ÖZSUER, Meral. "The determination of organotin compounds levels in sediment samples from Turkish Aegean Sea Coast", TUBİTAK, 2011.

Yayın

<% 1

Alıntılarını çıkart

üzerinde

Eşleşmeleri çıkar

< 5 words

Bibliyografyayı Çıkart

üzerinde