

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**HÜMİK ASİTLERİN CUO NANOPARTİKÜLLERİNİN SUCUL ORTAMDAKİ
STABİLİZASYON DURUMUNA VE ALGLER ÜZERİNDEKİ
EKOTOKSİSİTESİNE ETKİSİ**

Ediz KÜMÜK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EKİM 2018

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**HÜMİK ASİTLERİN CUO NANOPARTİKÜLLERİNİN SUCUL ORTAMDAKİ
STABİLİZASYON DURUMUNA VE ALGLER ÜZERİNDEKİ
EKOTOKSİSİTESİNE ETKİSİ**

Ediz KÜMÜK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EKİM 2018

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HÜMİK ASİTLERİN CUO NANOPARTİKÜLLERİNİN SUCUL
ORTAMDAKİ STABİLİZASYON DURUMUNA VE ALGLER
ÜZERİNDEKİ EKOTOKSİSİTESİNE ETKİSİ**

**Ediz KÜMÜK
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

EKİM 2018

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HÜMİK ASİTLERİN CUO NANOPARTİKÜLLERİNİN SUCUL ORTAMDAKİ
STABİLİZASYON DURUMUNA VE ALGLER ÜZERİNDEKİ
EKOTOKSİSİTESİNE ETKİSİ**

Ediz KÜMÜK
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 23/10/2018 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU

Doç. Dr. Çiğdem MORAL

Dr. Öğr. Ü. Ayça ERDEM (*Danışman*)

ÖZET

HÜMİK ASİTLERİN CUO NANOPARTİKÜLLERİNİN SUCUL ORTAMDAKİ STABİLİZASYON DURUMUNA VE ALGLER ÜZERİNDEKİ EKOTOKSİSİTESİNE ETKİSİ

Ediz KÜMÜK

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ayça ERDEM

Ekim 2018, 75 sayfa

Günümüzde nanoteknolojik faaliyetler her geçen gün artarak uygulanmaktadır. Bu faaliyetlerin en önemli ürünü ve atığı olan nanomalzemeler ve nanopartiküller (NP) sağlık, biyomedikal, tekstil, endüstri, elektronikler, yenilenebilir enerji, çevre, yiyecek ve tarım gibi hayatımızın içindeki pek çok alanda karşımıza çıkmaktadır. NPLerin giderek artan gelişme, tüketim ve çevreye salınımları nedeniyle mevcut ve potansiyel biyolojik etkilerinin daha ileri seviyelerde araştırılması gereksinimi doğmuştur.

Bu tez çalışmasında problu sonikasyon dispersiyon metoduyla hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki (1-100 mg/L) CuO NPLerinin farklı su kalite özelliklerine sahip (çok yumuşak - çok sert, düşük - yüksek alkalinite, pH 6,5 - 7,5) sentetik yüzeysel su örnekleri içinde farklı (0-10 mg/L) konsantrasyonlarda hümik asit bulunması ve bulunmaması durumlarındaki stabilizasyon durumları ve *Chlorella vulgaris* yeşil-algleri üzerindeki ekotoksik etkileri belirlenmiştir.

Sonuçlar yüksek NP konsantrasyonuna bağlı olarak algler üzerindeki ekotoksitenin arttığını göstermektedir. NPLerin HA varlığındaki stabilizasyonu da NP konsantrasyonuna bağlıdır. Düşük NP konsantrasyonlarında başlangıçta stabilizasyon oluşmuş ancak sonra zamanla agregasyon oluşmuştur, yüksek NP konsantrasyonlarında ise stabilizasyon durumu değişmemiştir. Ayrıca HA algler üzerindeki ekotoksik etkilerin azalmasına neden olmuştur.

ANAHTAR KELİMELER: Metal oksit nanopartiküller, hümik asit, yeşil alg, stabilizasyon, ekotoksisite, agregasyon, aglomerasyon

JÜRİ:

Prof. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU

Doç. Dr. Çiğdem MORAL

Dr. Öğr. Ü. Ayça ERDEM

ABSTRACT

EFFECT OF HUMIC ACIDS ON STABILIZATION AND ALGAL TOXICITY OF CUO NANOPARTICLES IN AQUEOUS SOLUTIONS

Ediz KÜMÜK

Master of Science Thesis in Environmental Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ayça ERDEM

October 2018, 75 pages

Today, nanotechnological activities are increasing day by day. The most important product and waste of these activities, nanomaterials and nanoparticles (NP) appear in many areas of our lives, such as health, biomedical, textile, industry, electronics, renewable energy, environment, food and agriculture. The need for further investigation of the current and potential biological effects of NPs has arisen due to their increasing advancement, consumption and environmental emissions.

In this thesis, the effect of different CuO NP concentrations (1-100 mg/L), prepared with probe sonication dispersion method in synthetic surface water samples having different water quality parameters (very soft - very hard, low - high alkalinity, pH 6.5 – 7.5), with presence and absence of different humic acid concentrations (0-10 mg/L) on NP stabilization and their ecotoxic effect on *Chlorella vulgaris* green-algae were determined.

The results indicate an increase in ecotoxicity on algae due to high NP concentration. The stabilization of NPs in the presence of HA is also dependent on the NP concentration. Initially, stabilization occurred at low NP concentrations but then aggregation occurred over time, whereas stabilization status did not change at high NP concentrations. In addition, HA caused a decrease in ecotoxic effects on algae.

KEYWORDS: Metal oxide nanoparticles, humic acid, green algae, stabilization, ecotoxicity, aggregation, agglomeration

COMMITTEE:

Prof. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU

Assoc. Prof. Dr. Çiğdem MORAL

Assist. Prof. Dr. Ayça ERDEM

ÖNSÖZ

Nanoteknoloji özellikle geçtiğimiz on yılda yükselen bir trende sahip olan ve her geçen gün hızla gelişen bir alandır. Avantajlarından kaynaklı olarak oluşan yüksek talep nedeniyle günden güne gelişimi daha da hızlanmakta ve üretimi artmaktadır. Bu nedenle de bu durumun bir yan etkisi olarak nanoteknoloji kaynaklı atıklar boy göstermekte ve potansiyel etkileri henüz kesin olarak bilinmemekle birlikte çevre sağlığı açısından potansiyel olarak risk oluşturmaktadır.

“CuO Nanopartiküllerinin Stabilizasyon Durumuna Hümik Asitlerin Etkisinin İncelenmesi” başlıklı bu tez çalışmasında, CuO metal oksit nanopartikülleri farklı konsantrasyonlardaki hümik asitlerle muamele edilmiş ve bu şartlar altındaki stabilizasyon durumları ve yeşil algler üzerindeki ekotoksik etkileri incelenmiştir.

Yüksek lisans eğitimim süresince ihtiyacım olan her konuda benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, ışığıyla beni aydınlatan, sabır timsali değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Ayça ERDEM’e sonsuz teşekkürlerimi iletirim.

Tez çalışmalarım sırasında ihtiyacım olan her bilgiyi sabırla ve sevgiyle bana aktaran Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü NanoKOK laboratuvarının demirbaşı Merve ÖZKALELİ’ye teşekkür ederim.

Son olarak desteklerini benden asla esirgememiş olan ağabeyim ve anneme sonsuz minnet ve sevgiyle teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
AKADEMİK BEYAN.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİ VE KAYNAK TARAMASI.....	3
2.1. Nanoteknolojinin Gelişimi ve Kökeni.....	3
2.2. Nanomalzemeler.....	4
2.3. Nanopartiküller.....	6
2.3.1. Nanopartiküllerin genel özellikleri.....	6
2.3.2. Metal oksit nanopartiküller.....	8
2.3.3. Nanopartiküllerin karakterizasyonu.....	9
2.4. Nanopartiküllerin stabilizasyon durumu.....	10
2.5. Nanopartiküllerin stabilizasyon durumuna etki eden faktörler.....	13
2.5.1. İyonik kuvvet.....	13
2.5.2. pH.....	13
2.5.3. Partikül konsantrasyonu.....	13
2.5.4. Partikül niteliği ve yüzey kimyası.....	14
2.5.5. Partikül boyutu.....	14
2.5.6. Partikül yoğunluğu.....	14
2.5.7. Atmosferde karbondioksit varlığı/yokluğu.....	14
2.5.8. Doğal organik maddeler.....	15
2.6. Doğal organik maddelerin nanopartiküllerin stabilizasyon durumuna etkisi.....	16
2.7. Nanopartiküllerin ekotoksik etkileri.....	19
3. MATERYAL VE METOT.....	22
3.1. Çalışmada kullanılan alg türü.....	22
3.2. Stok alg kültürünün hazırlanması.....	22
3.3. Bakır oksit nanopartikül çözeltilerinin hazırlanması.....	22
3.4. Hümik asit çözeltilerinin hazırlanması.....	23
3.5. Nanopartikül karakterizasyonu.....	23
3.6. Metal iyonlaşma durumları.....	24
3.7. Zeta potansiyeli analizi.....	24
3.8. Alg inhibisyon analizi.....	24
4. BULGULAR.....	25
4.1. Nanopartiküllerin karakterizasyonu.....	25
4.2. Metal iyonlaşma durumları.....	33
4.3. Zeta potansiyeli ölçümleri.....	34

4.4. Hümik asitlerin CuO nanopartiküllerinin stabilizasyonuna ve algler üzerindeki inhibisyonuna etkisi.....	36
5. TARTIŞMA.....	41
5.1. Nanopartiküllerin Karakterizasyonu ve Stabilizasyonu	41
5.2. Nanopartiküllerin Alg İnhibisyonuna Etkisi.....	43
6. SONUÇLAR.....	46
7. KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Hümik Asitlerin CuO Nanopartiküllerinin Sucul Ortamdaki Stabilizasyon Durumuna ve Algler Üzerindeki Ekotoksitesine Etkisi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak bulunduğunu belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

23/10/2018

Ediz KÜMÜK

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

AAS	:(Atomic Absorption Spectroscopy) Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AB	: Avrupa Birliği
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
CDPR	: (California Department of Pesticide Regulation) Kaliforniya Pestisit Düzenleme Departmanı
CEN	: (Comité Européen de Normalisation) Avrupa Standartlaştırma Komitesi
CeO ₂	: Seryum dioksit
CNT	: (Carbon Nanotube) Karbon Nanotüp
CO ₂	: Karbon dioksit
CuO	: Bakır oksit
DOM	: Doğal Organik Materyal
EC50	: (Effect Concentration) Etkili Konsantrasyonu
EDL	: (Electrical Double Layer) Elektrik Çift Katman
EU	: (European Union) Avrupa Birliği
FA	: (Fulvic Acid) Fülvik Asit
HA	: (Humic Acid) Hümik Asit
ISO	: (International Organisation for Standardization) Uluslararası Standartlar Teşkilatı
L	: Litre
mg	: miligram
NM	: Nanomateryal
ng	: Nanogram
nm	: Nanometre
NNI	: (National Nanotechnology Initiative) Ulusal Nanoteknoloji Girişimi
NOM	: (Natural Organic Material) Doğal Organik Materyal
NP	: Nanopartikül
OECD	: (Organisation for Economic Cooperation and Development) Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü
PZC	: (Point of Zero Charge) Sıfır Yük Noktası

REACH	: (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) Kimyasalların Kayıt, Değerlendirme, Onaylama, Kısıtlanması
ROS	: (Reactive Oxygen Species) Reaktif Oksijen Türleri
SCENIHR	: (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks) Yeni Ortaya Çıkan ve Henüz Tanımlanan Sağlık Risklerine Dair Bilimsel Komite
SiO ₂	: Silisyum dioksit
SRFA	: (Suwannee River Fulvic Acid) Suwannee Nehri Fülvik Asidi
SRHA	: (Suwannee River Humic Acid) Suwannee Nehri Hümik Asidi
SYS	: Sentetik Yüzeysel Su
US-EPA	: (United States – Environmental Protection Agency) Birleşik Devletler Çevre Koruma Birimi
US-NRC	: (United States – National Research Council) Birleşik Devletler Ulusal Araştırma Konseyi
TiO ₂	: Titanyum dioksit
ZnO	: Çinko oksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Metal oksit nanopartiküllerinin toksisitesini etkileyen mekanizmalar ve faktörler.....	19
Şekil 4.1. Yumuşak sentetik yüzeysel su örneğinde hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki CuO nanopartiküllerinin (A: 1 mg/L, B: 10 mg/L, C: 100 mg/L) farklı hümik asit konsantrasyonu varlığında tespit edilen boyut dağılımları (t= 0 saat).....	26
Şekil 4.2. Yumuşak sentetik yüzeysel su örneğinde hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki CuO nanopartiküllerinin (A: 1 mg/L, B: 10 mg/L, C: 100 mg/L) farklı hümik asit konsantrasyonu varlığında tespit edilen boyut dağılımları (t= 72 saat).....	27
Şekil 4.3. Orta sert sentetik yüzeysel su örneğinde hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki CuO nanopartiküllerinin (A: 1 mg/L, B: 10 mg/L, C: 100 mg/L) farklı hümik asit konsantrasyonu varlığında tespit edilen boyut dağılımları (t= 0 saat).....	28
Şekil 4.4. Orta sert sentetik yüzeysel su örneğinde hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki CuO nanopartiküllerinin (A: 1 mg/L, B: 10 mg/L, C: 100 mg/L) farklı hümik asit konsantrasyonu varlığında tespit edilen boyut dağılımları (t= 72 saat).....	29
Şekil 4.5. Çok sert sentetik yüzeysel su örneğinde hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki CuO nanopartiküllerinin (A: 1 mg/L, B: 10 mg/L, C: 100 mg/L) farklı hümik asit konsantrasyonu varlığında tespit edilen boyut dağılımları (t= 0 saat).....	30
Şekil 4.6. Çok sert sentetik yüzeysel su örneğinde hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki CuO nanopartiküllerinin (A: 1 mg/L, B: 10 mg/L, C: 100 mg/L) farklı hümik asit konsantrasyonu varlığında tespit edilen boyut dağılımları (t= 72 saat).....	31
Şekil 4.7. Algsiz ortamda metal iyonlaşma durumu.....	32
Şekil 4.8. Algli ortamda metal iyonlaşma durumu.....	33
Şekil 4.9. Hümik asit ve CuO nanopartiküllerinin ultra saf suda hazırlanmış çözeltilerinin farklı pHlar içinde ölçülen zeta potansiyel değerleri.....	34
Şekil 4.10. Farklı sentetik su ortamlarında hazırlanmış alg, CuO nanopartikülleri, hümik asit ve Alg+CuO+HA çözeltilerinin zeta potansiyel değerleri.....	35
Şekil 4.11. Yumuşak sentetik yüzeysel su örneğinde hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki CuO nanopartikülleri ve hümik asitlerin algler üzerindeki inhibisyon etkisi (A: 24 saat, B: 48 saat, C: 72 saat).....	36

Şekil 4.12. Orta sert sentetik yüzeysel su örneğinde hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki CuO nanopartikülleri ve hümik asitlerin algler üzerindeki inhibisyon etkisi (A: 24 saat, B: 48 saat, C: 72 saat).....	38
Şekil 4.13. Çok sert sentetik yüzeysel su örneğinde hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki CuO nanopartikülleri ve hümik asitlerin algler üzerindeki inhibisyon etkisi (A: 24 saat, B: 48 saat, C: 72 saat).....	40

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Nanopartiküllerin karakterizasyonunda kullanılan metotlar.....	10
Çizelge 2.2. Doğal organik maddelerin metal oksit nanopartiküllerinin stabilizasyon durumuna etkileri.....	16
Çizelge 2.3. Nanopartiküllerin canlılar üzerindeki ekotoksik etkileri.....	19
Çizelge 3.1. Alg kültürü için hazırlanacak besiyerin (Bolds Basal Besiyeri) içeriği.....	21
Çizelge 3.2. Sentetik yüzeysel su örneklerinin içeriği.....	22

1. GİRİŞ

Son yirmi yılda, nanopartiküller (NPLer) endüstriyel uygulamalarda, tüketim ürünlerinde ve medikal ürünlerde daha sık kullanılmıştır ve NPLerin bu kullanımlarının artmaya devam edeceği düşünülmektedir. Nanoteknolojinin hızlı gelişmesi oldukça geniş bir aralıktaki alanlarda inovasyon için dayanak oluşturmuş, bu da yeni nanomalzemelerin (NMLerin) geliştirilmesinde önemli bir artışla sonuçlanmıştır (Roco, 2011; Mangemantin ve Walsh, 2012). NMLer ve NPLer sağlık, biyomedikal, tekstil, endüstri, elektronikler, yenilenebilir enerji, çevre, taşımacılık, iletişim, yiyecek ve tarım gibi hayatımızın içindeki pek çok alanda kullanılmaktadır (Saini vd. 2010). Bu hızlı ve giderek artan gelişme ve uygulamalar nedeniyle, NMLer ve NPLer direkt ve indirekt olarak alıcı ortama ulaşmaktadır. Dolayısıyla NPLerin mevcut ve potansiyel biyolojik etkilerinin daha ileri seviyelerde araştırılması gereksinimi doğmuştur. Bu materyallerin çevresel akıbeti ve etkileri ile ilgili endişeler; havadaki, sudaki ve karadaki çevresel konsantrasyonları öngörmek, sucul ve karasal biyota üzerindeki ekotoksik etkileri için eşik değeri olan konsantrasyonları belirlemek için çalışmaların yapılmasına neden olmuştur.

NPLerin her bir türünün kendine has fiziksel ve kimyasal özellikleri olması nedeniyle, bu araştırmaların her bir NP için spesifik olarak yürütülmesi gerekmektedir. Ancak uluslararası literatür incelendiğinde NPLerin insan, canlı sağlığı ve çevre üzerindeki mevcut ve potansiyel etkileri ile ilgili araştırılmamış hususlar bulunduğu, yapılan bilimsel çalışmaların sınırlı sayıda olduğu görülmektedir. Bu nedenle Avrupa Birliği (AB), Amerikan Çevre Ajansı (US-EPA), Amerikan Ulusal Araştırma Konseyi (US-NRC), Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma (OECD) gibi uluslararası kurumlar tarafından NPLerin etkilerinin incelenmesi için çalışmalar başlatılmıştır (SCENIHR 2009, REACH 2013, NRC 2012, EU 2012, OECD 2009). Gelişmiş ülkelerde NPLerin bu bahsedilen potansiyel etkilerinin toksikolojik ve ekotoksikolojik çalışmalarla belirlenmesi, NPLerin etkilerini izlenmesi ve minimize edilebilmesi için uygun yöntem ve cihazların kullanılması ve NPLerle ilgili düzenleme aşamasında olan yönetmeliklerin mevcut düzenlemelere adapte edilmesi esas gösterilmiştir.

CuO NPLeri, endüstriyel ve tüketici malzemelerinde en sık kullanılan metal oksit NPLerden biri olup, fotokatalitik özelliğinden dolayı reaktif oksijen türleri (ROS) ile

hidroksil radikalleri (OH•) üretmektedirler. Oluşan bu ROS ve OH•, mikrobiyal dokuların parçalanmasına ve organizmanın inaktif olmasına neden olmaktadır (Chang vd. 2012). Ancak organizmanın inaktivasyona neden olan esas mekanizma, CuO NPLerinin inaktivasyona katkısı ve ekotoksisiteye neden olan özellikleri konusu açıklığa kavuşmamıştır.

Literatürde NPLerin stabilizasyon durumlarının belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalarda doğal organik madde (DOM), fülvik asit ve hümik asitlerin kullanıldığı görülmektedir (Gobin vd. 2011). Ortamda bulunan DOM miktarına ve NPnin yüzey yük yoğunluğuna bağlı olarak DOMların ve NPLerin bir arada bulunması durumunda, NPLerin stabilizasyonu ve/veya nötralizasyonu oluşabilmektedir. Stabilize olan NPLerin agregasyonu/aglomerasyonu engelleneceği için partikül boyutları daha küçük olacağı ve stabilize olan bu NPLerin toksisitesinin ve ekotoksitesinin daha da artacağı tahmin edilmektedir. NP solüsyonlarının hazırlanması ve karakterizasyonu için standart bir yöntem bulunmamaktadır. Araştırmalarda kullanılan NPLerin boyut ve boyut dağılımları, uygulanan çevresel koşullara göre NPLerin agregasyona uğramaları sonucunda değiştiği görülmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı, farklı su kalite parametrelerine sahip sentetik yüzeysel su örneklerinde hazırlanmış CuO NPLerinin, ortamda farklı konsantrasyonlarda hümik asit bulunması ve bulunmaması durumlarındaki agregasyon/aglomerasyon durumlarının incelenmesi ve her iki durumda da yeşil-algler üzerindeki ekotoksik etkilerinin belirlenmesidir.

Tez kapsamında CuO NPLeri problu sonikasyon dispersiyon metodu kullanılarak farklı konsantrasyonlarda (0, 1, 10, 100 mg/L), farklı su kalite özelliklerine sahip (yumuşak, orta sert, çok sert, düşük-yüksek alkalinite, pH 6,5-8,5) sentetik yüzeysel su örnekleri içinde hazırlanmış; farklı konsantrasyonlarda (0, 1, 5 ve 10 mg/L) hümik asit bulunması durumlarındaki agregasyon/aglomerasyon durumları ve *Chlorella vulgaris* yeşil-algleri üzerindeki ekotoksik etkileri alg inhibisyonu analizi ile belirlenmiştir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1 Nanoteknolojinin Gelişimi ve Kökeni

Nanoteknoloji, maddenin atomik, moleküler ve supramoleküler seviyede kontrolüdür. Nanoteknolojiye dair ilk başlarda, atomların ve moleküllerin makro boyuttaki ürünlerin üretimi için özellikle manipüle edilmesine dayanan özel bir teknolojik amaç şeklinde, yaygın kullanılan tanımlar yapılmıştır. Ancak bu tanım günümüzde moleküler teknolojiyi ifade etmek için de kullanılmaktadır.

“Nanoteknoloji”nin daha yaygın bir tanımı ABD – Ulusal Nanoteknoloji Girişimi (National Nanotechnology Initiative) tarafından, “en az bir boyutunun büyüklüğü 1 ile 100 nanometre arasında olan maddelerin kontrolü” olarak yapılmıştır. Bu tanım kuantum alan ölçeğinde kuantum mekanik etkilerin önemli olduğu gerçeğini vurgular, bu nedenle de tanım özel bir teknolojik amaç ifadesinden, belirtilen boyut sınırının altında olan maddelerin karakteristik özellikleriyle ilgilenen tüm araştırma ve teknoloji türlerini kapsayan bir araştırma kategorisi ifadesine değiştirilmiştir. Bu nedenle de ortak özelliği boyut olan araştırma ve uygulamaların geniş yelpazesine atıfta bulunmak amacıyla “nanoteknolojiler” ve “nanoboyut teknolojileri” şeklindeki çoğul ifadelerin kullanıldığını görmek oldukça yaygındır. Muhtemel kullanım alanlarının oldukça çeşitli olması sebebiyle, nanoteknoloji çalışmalarını desteklemek amacıyla milyar dolarları bulan düzeyde yatırımlar yapılmıştır. Örneğin ABD 2012 yılında Ulusal Nanoteknoloji Girişimi’nin (National Nanotechnology Initiative) kurulması için 3,7 milyar dolar hibe etmiştir. Bunu takiben Avrupa Birliği (AB) 1,2 milyar dolar ve Japonya da 750 milyon dolar hibe etmiştir (The Daily Star 2012).

Boyut bakımından nanoteknoloji tanımı daha yaygındır ve yüzey bilimi, organik kimya, moleküler biyoloji, yarı iletken fiziği, enerji depolanması (Hübler vd. 2010, Schinn vd. 2012), mikro üretim (Lyon vd. 2013), moleküler mühendislik, vd. (Saini vd. 2010) gibi çeşitli alanları kapsar. Bağlantılı araştırmalar ve uygulamalar, geleneksel cihaz fiziğinin uzantılarından moleküler olarak kendiliğinden birleşmeye dayanan, nanoölçekte boyutlara sahip yeni materyaller üretmekten, maddenin atomik ölçekte doğrudan kontrolü gibi tamamen yeni yaklaşımlara uzanan, eşit derecede bir çeşitlilik gösterir (Belkin vd. 2015).

Bilim insanları günümüzde nanoteknolojinin gelecekteki uygulamalarının neler olacağını düşünmektedir. Nanoteknoloji, nanotıp, nanoelektronikler, biyomateryaller, enerji üretimi ve tüketim ürünleri gibi alanları kapsayan uçsuz bucaksız bir uygulama alanıyla yeni materyaller ve cihazlar üretilmesine olanak sağlamaktadır. Öte yandan, nanoteknoloji nanomateryallerin insan ve çevre sağlığı üzerinde yaratabileceği olumsuz etkiler nedeniyle nanoteknolojiyle ilgili özel yasal düzenlemelerin yapılması gerektiği ile ilgili tartışmaların doğmasına neden olmuştur (Buzea vd. 2007).

2.2. Nanomalzemeler

Nanoteknolojinin hızla gelişmesi tarım, yiyecek, taşımacılık, enerji, elektronikler ve iletişim gibi alanları da kapsayan oldukça geniş bir aralıktaki alanlarda inovasyon için dayanak oluşturmuştur, bu da yeni NMLerin geliştirilmesinde önemli bir artışla sonuçlanmıştır (Roco, 2011, Mangemantin ve Walsh, 2012). Avrupa Standartlaştırma Komitesi'ne (CEN -Comité Européen de Normalisation) göre, NMLer herhangi bir dış boyutu nanoölçekte olan ya da nanoölçekte iç ya da dış yüzey yapılarına sahip olan malzemeler olarak tanımlanmıştır. Nanoölçek boyut aralığı yaklaşık 1 ile 100 nm arasında olarak tanımlanır (ISO/TS 27687:2008) (Lövestom vd. 2010). NMLerin diğer tanımlamaları da ayrıca literatürde mevcuttur (Lövestom vd. 2010) ve bazı durumlarda NMLerin tanımı malzemenin yığın formundan farklılaşan ve nanometre ölçeğinde farklı karakteristik özelliklere sahip olan malzemeler olarak da verilmektedir (Maynard, 2011).

Ticari amaçla üretilen NMLerin endüstrisi on yıldan daha kısa bir süre önce büyümeye başlamıştır. NMLerin sucul ve karasal ortamlara muhtemel girişi ve biyota üzerindeki nihai etkisi ile ilgili endişeler giderek artmıştır. Çünkü NMLerin, eşdeğer mikrometre boyutundaki malzemelere uygulanan düzenlemelerden farklı bir düzenleme prosedürü gerektirip gerektirmediği, yani nanoboyutun daha yüksek biyoyararlılık ve toksisiteye neden olup olmadığı araştırılması gereken önemli konulardır. İşte doğal ortama giren bu NMLerin özellikle partikül boyutuna bağlı olarak değişen akıbeti, yüzey alanı ve kimyasal yapısı biyoyararlılığının belirlenmesi açısından kritik kontrol parametreleridir (Batley vd. 2011).

Doğaya NM salınımlarıyla ilgili risk değerlendirmeleri hala daha başlangıç aşamasındadır ve NMLerin çevresel konsantrasyonlarda güvenilir ölçümlerinin yapılması sınırlı düzeydedir. NMLerin mevcut kullanımları göz önünde

bulundurulduğunda çevresel konsantrasyonları hali hazırda düşüktür, ancak kullanımların artmasıyla birlikte bu öngörülen çevresel konsantrasyonların da artması beklenmektedir. Mevcut durumda tahmin edilen maruz kalma verileri ile bilinen toksisite verileri karşılaştırıldığında, tahmin edilen konsantrasyonların oldukça düşük düzeyde olduğu görülmektedir. Gerçek veya gerçeği simüle eden çevresel koşullar altında daha fazla toksisite verisi elde edilmesiyle NMLerin risk değerlendirmeleri, çevresel güvenliğin temin edilmesini sağlayacak şekilde daha tutarlı hale gelecektir (Mueller vd. 2008, O'Brien vd. 2009, Gottschalk vd. 2011, Kiser vd. 2009, Farre vd. 2010).

Uluslararası Standartlaştırma Organizasyonu (ISO) NMLeri üç ana grupta sınıflandırmıştır: NPLer (üç boyutu da 1 ve 100 nm arasında); nanoplakalar (bir boyutu 1 ve 100 nm arasında) ve nanofiberler (iki boyutu 1 ve 100 nm arasında) (ISO/TS 27687, 2008). Ticari amaçla üretilen NMLer ise yedi ana sınıfa ayrılmıştır; karbon içerikli NMLer (örneğin karbon nanotüpler (CNTler)); yarı iletkenler (örneğin kuantum noktaları); metal oksitler (örneğin bakır oksit); nanopolimerler (örneğin dendrimerler); nanokiller; emülsiyonlar (örneğin akrilik lateks) ve metaller (örneğin gümüş). Bu NMLer tek başına, agrega/ aglomera olmuş formlarda bulunabilirler ve değişken şekillere, kaplamalara ve yüzey işlevselliğine sahip olabilirler (Batley vd. 2011).

NMLerle ilgili çalışmalarda malzemenin çözünürlüğü üzerinde çok fazla durulmamıştır. Uzun süreli sonikasyonların görünürde stabil süspansiyonlar elde edilmesini sağlamasına rağmen, CNTler ya da fullerenler gibi hidrofobik NMLer doğal sularda neredeyse hiç çözünmezler (fullerenin çözünürlüğü 10^{-18} mol/L olarak hesaplanmıştır (Abraham vd. 2000)) ve çözünürlük solvent eklenmesi gibi ekstrem tedbirler gerektirir. Yüzeyin işlevselleştirilmesi, bu türevlerin azalmış reaktif oksijen türleri üretim yeteneğinin sonucu olarak daha az sitotoksik olmasına rağmen dispersiyonun daha iyi hale getirilmesi açısından gereklidir (Sayes vd. 2004).

Çoğu metal bazlı NP hidrofildir ve sınırlı, ancak çoğunlukla düşük çözünürlüğe sahiptir. Birçok çalışmada, iyonik fraksiyonlarının sucul ve karasal biyota için en toksik etkiye sahip olmasına rağmen, bu ölçülmemiştir. Franklin vd. (2007) ZnO NPLerinin biyolojik etkilerini araştırdıkları bir çalışmada, ZnO'nun çözünemez olduğuna dair genel kanının aksine, NP formunda ZnO'nun pH 7,5 olan tamponlanmış bir yumuşak su örneğinde 6 saatte 6 mg/L ve 72 saatte 16 mg/L çözünmüş (diyalize uygun) Zn

oluşturacak şekilde hızla çözüldüğünü belirlenmiştir, ki 5 mg Zn/L'nin üzerindeki miktar çoğu sucul biyota için toksik etki gösterir. Bunun aksine, NP formundaki seryum oksit (CeO_2) çok düşük bir çözünürlüğe sahiptir (ng/L) ve makropartikül toksisitesine karşılık nanopartikül toksisitesinin etkileri karıştırıcı proses olan çözünürlüğün bulunmaması durumunda kolaylıkla ölçülebilir (Rogers vd. 2010).

2.3. Nanopartiküller

2.3.1. Nanopartiküllerin genel özellikleri

NPLer, günümüzde üzerinde en çok araştırma yapılan NMLer olup, 100 nm ve daha küçük olan dış boyutlara sahiptir (Lövestam vd. 2010). NPLer küresel, tüp şeklinde ya da düzensiz şekillerde olabilir ve birleşmiş, agrega/aglomera olmuş formlarda bulunabilirler (Nowack ve Bucheli, 2007). NPLer üretilmiş ve doğal olmak üzere iki ana türden oluşurlar. Doğal NPLer karasal toz fırtınaları, erozyon, volkanik püskürmeler ve orman yangınları gibi doğal olaylardan türeyerek doğada bulunurlar (Nowack ve Bucheli, 2007, Cupaoli vd. 2014). Üretilmiş NPLer insanlar tarafından; metaller (Ag, Zn, Au, Ni, Fe ve Cu dahil) (Xu vd. 2012), metal oksitler (TiO_2 , Fe_3O_4 , SiO_2 , CeO_2 ve Al_2O_3) (Bozon – Verduraz vd. 2009), ametaller (silika ve kuantum noktaları) (Probst vd. 2009), karbon (nanotüpler ve fullerenler) (Isaacson vd. 2009, Ma vd. 2010), polimerler (alginat, kitosan, hidroksimetilselüloz, polihidroksialkanatlar) (Rao ve Geckeler, 2011, Paques vd. 2014) ve lipidler (soya lesitini ve stearik asit) (Wang vd. 2012, Kumar ve Sawant, 2013) gibi birçok farklı malzeme kullanılarak bilinçli olarak üretilmektedirler.

Birçok NP; sağlık (Irache vd. 2011; Etheridge vd. 2013) ve tarım (Campos vd. 2014) gibi alanlarda kullanılmak için geliştirilmiş ve bu alanlardaki verimliliği ve tarımsal üretkenliği de artırdığı tespit edilmiştir (Grillo vd. 2012, 2014, Khot vd. 2012, Kah vd. 2013, Kah ve Hofmann, 2014, Pereira vd. 2014).

NPLerin endüstri, sağlık ve elektronikler de dahil çeşitli alanlarda kullanımı faydalı olmakla birlikte, bu NMLerin farklı çevresel sistemlerdeki davranışını ve muhtemel toksisitesini göz önünde bulundurarak çevresel risklerinin hesaplanması elzemdir (Handy vd. 2008; Bystrzejewska – Piotrowskand 2009; Baalousha ve Lead, 2011; Dickson vd. 2012). pH, iyonik kuvvet, ışık yoğunluğu, sıcaklık, su sertliği, mikroorganizmalar ve DOM gibi faktörler nanoyapıların kimyasal ve biyolojik dönüşümlerini, mikrobiyota ile insanlar da dahil olmak üzere diğer organizmaları

etkileyebilmektedirler (Mohd Omar vd. 2014). Çevresel maruz kalma modelleri özellikle yüksek DOM konsantrasyonlarının varlığında olmak üzere toprak örneklerinin bu NPlerin yüksek miktarlarını içerebildiklerini göstermiştir (Schwabe vd. 2013).

NPler toprağa doğrudan gübrelere veya bitki koruma ürünleriyle ya da dolaylı olarak çamur veya biyokatı gibi atıksu arıtma ürünlerinin toprakta uygulanmasıyla girebilir. NPler sucul sistemlere endüstriyel deşarjlar veya atıksu arıtma çıkış sularının bertarafı ya da dolaylı olarak topraktan yüzey akışı yoluyla girdiği düşünülmektedir (Batley vd. 2011).

NPler ayrıca, sucul ve karasal ortamlarda, koloidal killerin, mineral çökeltilerin (alüminyum, demir ve mangan oksitler ve hidroksitler) ve çözünmüş organik maddelerin (hümkik ve fülvik asitler) ince fraksiyonlarında doğal olarak mevcuttur.

Doğada NPler, partikülün ve alıcı ortamın özelliklerine bağlı olarak birtakım potansiyel dönüşümlere maruz kalabilirler. Bu dönüşümler büyük ölçüde kimyasal ve fiziksel proseslerden oluşur, ancak birçok NM formülasyonunu stabilize etmek için kullanılan yüzey kaplamalarının biyodegradasyonunu da kapsarlar.

NPlerin algler üzerindeki toksisitesi, hücre yüzeylerine adsorpsiyonu ve hücre zarı geçirgenliğinin bozulmasına neden olur. Daha büyük organizmalar NPleri doğrudan bünyesine alabilir ve besin zincirinde hem sucul hem karasal organizmalarda NPler akümüle olabilir (Canesi vd. 2012, Holbrook vd. 2008, Zhu vd. 2010, Judy vd. 2011).

NPlerin çözünmesi doğaya potansiyel olarak toksik olan bileşiklerin salınmasına neden olabilir. Diğer NPlerle agregasyon (homoagregasyon) veya doğal mineraller ve organik kolloidlerle agregasyon (heteroagregasyon) NPlerin doğadaki akıbetini ve potansiyel toksisitesini önemli ölçüde değiştirir. Çözünebilir organik madde, NPlerle etkileşime girerek yüzey yükünü ve hareketliliğini değiştirebilir ve bu değişiklikler NPlerin biyota ile olan etkileşimlerini de etkiler. Sonuçta, sucul NPler heteroagregasyona uğrayarak dip sedimanında birikir ve doğal sistemlerde miktarı azalır. NPlerin homoagregatlarının sediman oluşturması daha yavaştır (Quik vd. 2012, Batley vd. 2011, Dwivedi vd. 2015).

Kentsel, tıbbi ve endüstriyel kaynaklı NPler atıksu arıtım prosesleri süresince önemli ölçüde değişimlere maruz kalabilirler. Örneğin, Ag NPlerinin atıksu arıtma sistemlerinde sülfidasyonu NPlerin çoğunu gümüş sülfüre (Ag_2S) dönüştürür. NPlerin atıksudaki diğer mineraller ve organik bileşenlerle agregasyonu sıklıkla çoğu NPnin

çözünmüş nanoboyutlu süspansiyonlar olarak kalmasından ziyade diğer katılarla ilişik kurmasıyla sonuçlanır (Kim vd. 2008, Levard vd. 2011).

NPler belirli parametrelere göre kendi içerisinde şu şekilde sınıflandırılabilirler (Jeevanandam vd. 2018). Bunlar sırasıyla kaynağına göre (doğal, istenmeden oluşturulan, üretilen/ sentezlenen), çözünürlük durumuna göre (gaz, sıvı ve/veya katı faz içinde), şekil-oluşum durumuna göre (küre, iğne, platelet, tüp), agregasyon durumuna göre (tek, agregat, aglomerat), yüzeysel modifikasyonlarına göre (işlenmemiş, kaplanmış) ve kimyasal kompozisyonlarına göredir (metal-metal oksit, polimer karbon, yarı iletken, biyomolekül).

2.3.2. Metal oksit nanopartiküller

Metal oksit NPlerin sağladığı zengin kompozisyon kimyası, bize katalizörler, enerji depolanması, optik, sensörler, yüzey kaplamaları, yarı iletkenler de dahil olmak üzere çok büyük potansiyele sahip bir uygulama alanı sunmaktadır. Boyut, şekil, morfoloji, kristal yapı ve yüzey kimyası gibi faktörler arasındaki karşılıklı etkileşimler, bu fonksiyonel özelliklerin ve bu özelliklerin arasındaki ilişkilerin daha fazla araştırılması için gereken motivasyonun oluşmasını sağlamıştır. Son yıllarda, yapılan araştırmalarla ve materyal sentezine dair yeni metotlar sunan daha yeni sentetik gelişmelerle sağlanan idrak düzeyi yapı, özellik, fonksiyon etkileşimlerine dair anlayışı çok büyük ölçüde etkilemiştir. Katı haldeki bu gibi materyallerin rasyonel dizaynına dair bir yaklaşım beklentisi Jansen vd. (2002) tarafından öne sürülmüştür, bu sayede tüm bileşikler bir enerji tablosunda tasvir edilebilmektedir. Hali hazırda yüksek varyasyon olmasına dayanarak, olasılıkların sonsuz olabileceği düşünülmektedir (Polarz vd. 2011, Chadwick vd. 2010, Jolivet vd. 2010, Rao vd. 2007, Patzke vd. 2011, Jansen vd. 2002).

NPler ele alındığında, bahsedilen küçüklükteki boyutlara inilmesi partikülün yüzey alanındaki atom oranı büyük oranda artacağı için materyal özelliklerinde büyük etkiler gösterebilmektedir. Yüzey enerjilerindeki farklılıklar fiziksel ve kimyasal özelliklerde büyük değişimlere neden olabilmektedir. Örneğin bir dizi metal oksit NPnin redoks dengesinin ve faz stabilitesinin, partiküllerin yüzey enerjilerine önemli ölçüde bağlı olduğu belirtilmiştir (Navrotsky vd. 2010). Bazı malzemelerde, nanoboyuta

inildikçe yığın (bulk) hallerinin sergilemediği yeni manyetik, elektronik ya da optik karakteristik özelliklere dair davranışlar gözlemlenebilmektedir.

Bakır oksit (CuO) NPlar kristal yapıda, yarı iletken bir malzemedir (Ren vd. 2009). CuO NPlar dar bir bant genişliğine sahip olması nedeniyle süper iletkenler (Bednorz vd. 1986, Berry vd. 1988, Malandrino vd. 1997), güneş enerjisi dönüşümü, organik ve inorganik nanoyapıdaki kompozitlerin sentezi (Kumar vd. 2001), gaz sensörleri (Ishihara vd. 1998, Ishihara vd. 1991, Tamaki vd. 1998), manyetik direnç ekipmanları (Musa vd. 1998, Zheng vd. 2000), antifungal, antimikrobiyal, antibiyotik ajanlar (Borkow vd. 2009) dahil birçok alanda uygulanmaktadır. Ayrıca biyosidal karakteristikleri ve antibakteriyel ajan olması (CDPR 2009, Acharyulu vd. 2014) nedeniyle pestisit araştırmalarında da kullanılmaktadırlar.

2.3.3. Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

NPlar ve NP bazlı formülasyonlar birçok önemli uygulama alanına sahiptir. Nanopartiküllerin uygulanması, ilaçlar ve ilaç tedariğinden verimli güneş hücrelerinin geliştirilmesine uzanan geniş bir aralığa sahiptir (Beek vd. 2004, Baxter ve Aydil 2005, Law vd. 2005, Nakayama vd. 2008). Bahsedilen bu uygulama alanlarının doğası gereği bu alanlarda kullanılan nanopartiküllerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri açısından karakterize edilmesi elzemdir. Karakterizasyon gerektiren çeşitli kayda değer fizikokimyasal özellikler şu şekildedir:

- Partikül şekli, boyutu ve dağılımı
- Partikül pürüzlülüğü ve topografyası
- Yüzey alanı ve yüzey kimyası
- Stabilitate, dispersiyon, şişkinlik, aglomerasyon ve agregasyon
- Safılık
- Reaktivite ve hidrofobiklik

Bahsedilen bu fizikokimyasal özellikler açısından NPleri karakterize edebilmek amacıyla çeşitli araçlar ve metotlar kullanılmaktadır (Çizelge 2.1). Bu araçlar NPlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine dair detaylı bilgi sağlar.

Çizelge 2.1. Nanopartiküllerin karakterizasyonunda kullanılan metotlar.

Nanopartikül Özellikleri	Karakterizasyon Metodu
Morfoloji	Dinamik Işık Saçılımı Elektron Mikroskobu Atomik Yük Mikroskobu
Topografi	X-ışını Kırınımı BET
Kimyasal	UV- görünür Spektroskopisi Elektron Dispersif X-ışını Spektroskopisi Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
Elektriksel	Elektrokinetikler
Optik	Mikroskop Çift Foton Korelasyon Spektroskopisi Raman Spektroskopisi Yüzey Plazma Rezonansı
Biyolojik	Canlı İçi Hücre Yaşayabilirliği Mikrobiyal Koloni Yaşayabilirliği

2.4. Nanopartiküllerin stabilizasyon durumu

Ticari amaçla üretilen NPLerin üretiminin artması ve yaygın kullanımını özellikle sucul sistemlerde olmak üzere doğal sistemlerde artan bulunma olasılıklarını ortaya çıkartır. Bu durum mevcut düzenleyici protokollerin yeterli ve NPLerin akıbetini izlemeye ve sistem üzerindeki etkilerini incelemeye uygun olup olmadığı üzerinde tartışmaya neden olmuştur.

Laboratuvar koşullarında kontrol edilen, sentetik ortamda yürütülen çalışmalar NP davranışını kontrol eden önemli proseslerin çözünme ve agregasyon olduğunu göstermiştir (Franklin vd. 2007, Wang vd. 2008, French vd. 2009). Ancak NPLerin akıbeti doğal sucul ve karasal ortamlarda büyük oranda doğal NPLerin ve kolloidal materyallerin dominant varlığından kaynaklı olmak üzere sentetik ortamdakinden büyük farklılık gösterebilir (Klaine vd. 2008).

Agregasyon davranışı NPLerin çevresel davranışını etkileyen önemli bir parametre olarak nitelendirilir. Bu parametre süspansiyon ortamının fizikokimyasal karakteristiği, süspansiyon hazırlanışı, NPLerin fizikokimyasal karakteristiği, NP ve

diğer maddelerin ve partiküllerin süspansiyon içerisindeki konsantrasyonu gibi fizikokimyasal özelliklere bağlıdır. Agregasyon davranışı birçok durumda oldukça dinamiktir, çünkü kinetik prosesler tarafından belirlenir.

Sucul ve karasal ortamlar, alglerin ve diğer mikroorganizmaların eksüdası (sızıntı suyu) olan (bunlar çoğunlukla polisakkaritler ve bazı proteinlerdir) kolloidal killer, demir ve mangan sulu oksitler ve çözünmüş organik madde (fülvik ve hümik asitleri kapsar), fiber formda kolloidler (ekzopolimerler) dahil olmak üzere bir dizi doğal NP muhteva eder. Kolloid davranışına dair kapsamlı bilgi, ticari amaçla üretilen NPLerin akıbetini anlamak için kullanışlı bir dayanak oluşturmuştur.

Doğal kolloidler 100–1000 nm boyut aralığındaki partiküllerin oluşmasıyla sonuçlanan agregasyon ve sedimentasyon proseslerine meyillidir. Agregasyon yapısal etkileşimleri etkileyebilecek olan yüzey yükü, partikül boyutu, ortamın iyonik gücü, pH'ı ve kation kompozisyonu ve partikül şekli gibi parametreler tarafından kontrol edilir. Nötre yakın yüke sahip partiküller hızla agrega olur.

Kolloidal bilinç için geliştirilmiş teorik yaklaşımların NPLerin agregasyonunu öngörmek amacıyla kullanılmasına dair girişimler, NPLerin polidispersivitesi, sıklıkla küresel şekilden farklılaşan şekilleri ve karbon bazlı materyallerin hidrofobik yüzeylerinden, kuantum noktalarının çekirdek – kabuk yapılarına, sıfır değerlikli iyonlara sahip manyetik partiküllere, metaller ve metal oksit materyallerden ayrılan özellikleri nedeniyle büyük oranda başarısız olmuştur.

Muhtemel öngörüler de bazı NP formülasyonlarında dispersiyon stabilitesini arttırmak için kullanılan yüzey kaplamalarıyla (yüzey aktif maddeler, polimerler ve polielektrolitler) daha karmaşık hale gelmiştir. Yüzey kaplamasının doğasına bağlı olarak, bazı ortamlarda desorpsiyon olasılığı mevcuttur. Ve yine, önemli sorulardan biri de stabilitenin, doğal kolloidal partiküllerin bir fazlalığı olması durumunda nasıl etkileneceğidir. Bazı yüzey kaplamaları biyodegradasyona duyarlı olabilir ve bu da NP agregasyonuna yol açar.

Ticari amaçla üretilen NPLerin doğal sulardaki beklenen çevresel konsantrasyonları tipik olarak 20 µg/L'nin altındadır. Doğal kolloid konsantrasyonları tipik olarak bu değerden kat kat fazladır; tatlı sularda 1-20 mg/L arasında, toprak örneklerinde daha fazla ve deniz suyunda ise daha azdır. Bu nedenle doğal kolloidler ile

heteroagregasyon, çoğu NPnin akıbetini kontrol eder, ancak buna rağmen çoğu çalışma homoagregasyon araştırmalarına odaklanmıştır.

NPLer suda çözümez ya da çok az çözüner durumdayken ve sucul ortamda olduğu hesaba katıldığında, bunu içinde devam eden partikül aglomerasyonu prosesiyle partikül dispersiyonu olarak düşünmek uygundur. Partiküller arasında bulunan tüm yükler arasında dispersiyonda rol oynayan, partikül etkileşimlerini kontrol eden üç farklı türde kuvvet vardır. Bunlar elektrostatik etkileşimler (çekici ya da itici), Van der Waals çekim kuvvetleri ve manyetik özellik gösteren partiküller arasındaki manyetik yüklerdir. Kolloidal partiküller arasında rol alan kuvvetlerden dolayı partiküller stabil dispersiyonlar oluşturabilir ya da aglomerasyon proseslerine maruz kalır. Her zaman çekici olan Van der Waals kuvvetlerinden, iyofobik dispersiyon kolloidlerinden hali hazırda tartışılan nanomateryallerin çoğunluğu partiküller arasında stabilize eden, iten kuvvetler bulunmadığı için çöker ve aglomerasyona uğrar. Bu nedenle stabil bir dispersiyon her zaman aglomerasyona uğramış durumdayken kinetik olarak denge durumuna ulaşması engellenen, denge durumunda olmayan bir durum göstermektedir. Oluşan aglomeratlar (temel tanım ISO TS27687 2008'den) sonuçtaki yüzey alanının başlangıçtaki partiküllerin bireysel yüzey alanlarına benzer olduğu zayıf bir şekilde bağlı partiküller yığını olarak tanımlanmıştır. Bu yüzden önceden dispers olmuş bir durumdan partiküllerin birbirine tutunmasıyla oluşmuş yapılar aglomerat olarak tanımlanabilir. Aglomerasyonun oluşması partikül aglomerasyonunun partikül boyutunun arttırmasından dolayı sedimentasyonun artmasına sebep olduğundan dispersiyon stabilitesini etkileyen esas faktörlerden biridir. Bu tez çalışmasının esas amaçlarından birisi çevreyle ilişkili koşullar altında nanomateryallerin akıbetinin izlenmesi olduğundan dispersiyonun hazırlanmasındaki ortam seçimi en büyük öneme sahip görevdir. Sistem, doğal yüzey sularını temsil etmeli ve aynı zamanda laboratuvar koşullarında çoğaltılabilmesi mümkün mertebe basit olmalıdır. Bunu sağlayan bir konsept von der Kammer (2010) tarafından ileri sürülmüş ve Ottofuelling vd. (2011) tarafından daha da geliştirilip çevresel uyumluluğu kontrol edilmiştir. Bu konsept, ağırlıklı olarak NP aglomerasyonunu etkileyen çevreyle ilişkili parametreleri içeren bir, çok boyutlu test matrisinin yapımına dayanmaktadır. Bu parametreler çeşitli kationların ve anyonların, organik maddelerin, vb. varlığını kapsar. Böyle bir yaklaşım daha global

ve daha az kompleks bir şekilde bu kılavuzda kullanılmıştır. Partikül aglomerasyon davranışını ve dispersiyon stabilitesini etkileyen parametreler aşağıda belirtilmiştir:

2.5. Nanopartiküllerin stabilizasyon durumuna etki eden faktörler

2.5.1. İyonik kuvvet

Sucul ortamda elektrolitlerin bulunması partiküllerin yüzey yüklerine tepki olarak ortaya çıkan ortam yüzeyine yakın iyonik yapı olan elektrik çift katman (EDL)'in oluşumu için gereklidir. Karşıt yüzey yüklerine sahip partiküller dikkate alındığında düşük elektrolit konsantrasyonu partiküllerin agregasyonunun ve sedimentasyonunun hızlanmasına yol açar. Bu durumda EDL'nin arttırılan kalınlığı partiküllerin birbirine yaklaşmasını ve elektrostatik çekim kuvvetleriyle daha hızlı etkileşime girmesini sağlar. Zıt bir şekilde, aynı yüzey yüküne sahip partiküller incelenirken, yüksek elektrolit konsantrasyonu bu partiküllerin agregasyonunu ve sedimentasyonunu arttırır. Sıkı, kalın EDL (yüksek elektrolit konsantrasyonunda) partiküllerin birbirine daha da yaklaşmasını ve daha da verimli bir etkileşime girmesini sağlar, elektrostatik itme kuvvetlerini minimize eder.

2.5.2. pH

pH'ın yüzeyinde çeşitli yükler taşıyan partiküllerin yüzey yüklerini etkileyerek partikül sedimentasyonu üzerinde kritik bir etkisi vardır. Partikül dispersiyonları Sıfır Yük Noktası (PZC)'ndaki pH'ta en kararsız haldedir. Bu pH'ta EDL'yi oluşturan partikül yüzeyindeki net yük minimaldir. Bunun sonucu olarak yüzeyler arası elektrostatik itme kuvvetleri minimal olur ve partiküllerin agregasyonu ve sedimentasyonu sağlanır.

2.5.3. Partikül konsantrasyonu

Partiküllerin dispersiyonları için tipik olarak dispersiyon sıvısının hacmine karşılık partiküllerin toplu konsantrasyonları olarak verilir. Ancak partiküllerin konsantrasyon miktarı birim zaman başına bir dispersiyondaki partikül çarpışmalarının sayısı için önemli bir role sahiptir. Bu nedenle agregasyon prosesinin hızı ve dispersiyon stabilitesi için de önemlidir. Dispersiyondaki büyük miktarlardaki

partiküller, partiküller arası çarpışma olasılığını arttırır. Zaman içinde yüksek miktarda çarpışmalar daha hızlı agregasyona ve daha sonra partiküllerin sedimentasyonuna neden olur.

2.5.4. Partikül niteliği ve yüzey kimyası

Çeşitli partiküllerin yüzeyleri dispersiyondaki partiküllerin yüzey kimyasını belirleyen yüzey işlevsel gruplar ile sınırlanır. Yüzey gruplarının miktarı ve cinsi hangi partiküllerin yüzey yükü geliştirip EDL oluşturabileceğinin boyutunu belirler. Bu iki özellik yukarıda bahsedildiği üzere dispersiyon stabilitesinde çok önemli bir rol alır. Yüzeye bağlı moleküller, moleküllerin bir bariyer oluşturarak partiküllerin bağlanmasını engelleyen bir elektrostatik olmayan stabilite faktörünü, yani yapısal stabilizasyonu ortaya çıkarabilir. Eğer yapısal olarak stabil hale getiren moleküller yüzeye sadece zayıf bir şekilde bağlıysa, partiküllerin dispersiyonda seyrelmesi moleküllerin dispersiyonuna neden olabilir, ki bu daha sonra partikül agregasyonu ile dispersiyonun kararsız hale gelmesine yol açar.

2.5.5. Partikül boyutu

Büyük partiküller daha hızlı çöker. Dolayısıyla agregasyon da daha hızlı partikül çökmesine neden olur. Difüzyon sedimentasyona karşı koyar, ama bu karşı koyma büyük partiküller için çok daha azdır.

2.5.6. Partikül yoğunluğu

Yüksek yoğunluğa sahip partiküller (örneğin Au NPleri) agrega olmayan formda bile önemli sedimentasyon oranları gösterir. (örneğin 100 nm Au NPler 20°C'de 4,3 mm/d ile çöker)

2.5.7. Atmosferde CO₂ varlığı/yokluğu

Partikül dispersiyonunun üzerindeki atmosferde CO₂ bulunması CO₂'nin sucul ortamda artarak çözünbilmesinden dolayı dispersiyonun pH'ını değiştirerek ve yüksek pH değerlerinde (pH>5) EDL özelliklerini değiştirerek dispersiyon stabilitesini

etkileyebilir. Çözünmüş karbonat iyonları muhtemelen mineral yüzeyindeki adsorpsiyonda karşıt iyon formunda yer alır ve yüzey yükünü, net sıfır proton yükünü (zeta potansiyeli ölçümleriyle ölçülen izoelektrik nokta ile karıştırılmamalı) değiştirir ve dolayısıyla EDL özelliklerini değiştirir. Sonuç olarak dispersiyon stabilitesini etkiler.

2.5.8. Doğal organik maddeler

Doğal organik madde (DOM) toprakta, yüzey sularında ve nehirlerde bulunan bitki ve hayvan kalıntılarının mikrobiyal bozunması süresince oluşan kompleks yapıda bir matristir ve global karbon döngüsünde hayati bir role sahiptir (Matilainen vd. 2010, Derenne ve Tu, 2014). DOM iki fraksiyona ayrılmaktadır: (i) Hidrofobik (hümk olmayan) fraksiyon: karboksilik asitler, karbon hidratlar, tannik asitler (TA) ve proteinler de dahil olmak üzere alifatik karbon ve azot içerir, (ii) Hidrofilik fraksiyon ise aromatik karbon, fenolik yapılar ve eşlenik çift bağlar açısından zengin hümk maddelerden oluşurlar.

Birçok çalışma, DOM bileşenlerinin molekül yapılarının tam olarak anlaşılmasına rağmen, metal ve organik bileşiklerin DOM ile etkileşimi olduğunu göstermiştir (Santschi vd. 1999, Ellerbrock ve Gerke, 2013).

DOMların başlıca bileşenlerinden biri olan hümk maddeler farklı pH değerindeki çözünürlükleri açısından işlevsel olarak sınıflandırılabilir:

Hümk asitler (HA): Hümk maddelerin başlıca bileşenlerinden olup, $pH < 2$ olduğu durumlarda çözünemez olan fraksiyonudur. Genellikle rengi koyu kahve ile siyah arasındadır. Akarsuların, distrofik göllerin ve okyanus suyunun da başlıca organik bileşenlerindedir (Stevenson vd. 1994). Üretimi, ölü organik maddelerin biyolojik olarak degradasyonu ile gerçekleşir. HAlar tek başlarına bir asit olmaktan ziyade; daha çok karboksil ve fenolat grupları içeren farklı asitlerin kompleks bir karışımıdır. Bu karışım fonksiyonel olarak dibazik asit ya da tribazik asit davranışları sergiler. Hümk asitler doğada sıklıkla bulunan iyonlarla etkileşime girerek hümk kolloidler oluştururlar. Ayrıca hümk asitler sıklıkla tarımda gübre olarak kullanılırlar (Gupta 2014).

Fülvik asitler (FA): Hümik maddelerin tüm pH koşullarında çözünebilen düşük moleküler ağırlıklı fraksiyonudur. Genellikle rengi açık sarı ile sarı-kahve arasındadır. Oksijen içeriği hümik asitlere göre daha fazladır (Wandruszka 2000, Gupta 2014).

Hümin: Hiçbir pH değerinde çözünemeyen fraksiyondur. Genellikle rengi siyahtır (Wandruszka 2000, Gupta 2014).

Hümik maddelerdeki oksijen atomları başlıca karboksilik ve fenolik gruplar formunda bulunurlar (Senesi vd. 1995, de Oliveira vd. 2007, Rocha vd. 2009) ve doğada bulunan bazı inorganik türler (yumuşak ve kutuplanabilir metal katyonları) ve iz organik bileşikler (pestisitler ve endokrin bozucular dahil) için bağlanma noktaları oluşturarak önemli bir rol oynarlar (Martin – Neto vd. 1994, Rosa vd. 2007, De Moraes ve Rezende, 2008). DOMun birçok farklı kaynağı olması nedeniyle kompozisyonu önemli bir coğrafi ve mevsimsel çeşitlilik gösterir (van den Berg vd. 2012, Ritson vd. 2014).

2.6. Doğal organik maddelerin nanopartiküllerin stabilizasyon durumuna etkisi

DOM ile olan etkileşimleri anlamak için sayısız laboratuvar çalışması, HANın ticari amaçla üretilen NPLer üzerindeki etkisini araştırmıştır, ayrıca fülvik asit için de yapılan bazı çalışmalar mevcuttur. Standart Suwannee Nehri HA eklenmesi ultra saf sudaki çok duvarlı karbon nanotüplerin dispersiyonunu büyük oranda arttırmıştır (Hyung vd. 2007), ayrıca aynı etkiler Suwannee Nehri su örnekleriyle hazırlanan süspansiyonlarda da görülmüştür. Fulleren NPLerinin de stabilitesi HA tarafından artırılmıştır (Chen vd. 2007). Yüzey yüküne büyük oranda bağlı olarak demir oksit, Al, TiO₂, Au ve Ag NPLerinin HA tarafından stabilizasyonu da kanıtlanmıştır (Baalousha 2009, Saleh vd. 2008, Tipping vd. 1982, Baalousha vd. 2008, Yang vd. 2009, Diegoli vd. 2008).

Benzer bulgular fülvik asidin titanyum dioksit NPLeriyle olan etkileşimlerini inceleyen çalışmalarda da elde edilmiştir (Domingos vd. 2009). Hem HA ile hem de FA ile mg/L konsantrasyonlarında yapılan deneylerde, bu NPLerin doğal sularda, laboratuvar çalışmalarında öngörülenden daha uzun süre kalıcı olabileceği ileri sürülmüştür.

Doğal sistemlerde, DOM'un NP konsantrasyonuna oranı 10:1'den daha yüksektir; ve buna bağlı olarak etkileşimler DOM'un NPLere adsorpsiyonundan ziyade,

DOM ya da hümik kaplamalı NP HA ya da DOM kolloidlerine, kümelerine ya da agregatlarına adsorpsiyonuna dayanır. Bu fenomen farklı yüzey alanlarına sahip Ag NPLeri için Bae vd. (2011) tarafından kanıtlanmıştır.

Çizelge 2.2’de metal oksit NPLerin doğal ortamda bulunmaları durumunda DOM türü, miktarı ve ortam pH’sının NPLerin stabilizasyon durumlarına etkisi verilmektedir. Genel olarak DOMların sucul ortamda bulunması durumunda NPLerin agregasyonunu önemli ölçüde engellediği ortaya çıkmıştır.

Çizelge 2.2. Doğal organik maddelerin metal oksit nanopartiküllerinin stabilizasyon durumuna etkileri.

Metal oksit Nanopartikül türü	DOM türü, DOM miktarı ve pH	Elde Edilen Bulgu	Referans
TiO ₂	SRHA 10 mg/L pH = 3, 5 ve 9	SRHA varlığı NPLerin stabilitesini arttırmış ve silika yüzeye depolanmalarını engellemiştir. Bulgular sayesinde NPLerin mobilite ile ilgili önemli çıkarımlar elde edilmiştir.	Thio vd 2011
TiO ₂	SRHA 100 mg/L pH = 2 - 8	NPLerin stabilitesi ortamın pH'ına, çevresel NOM bileşiklerinin konsantrasyonuna ve denge zamanına bağlıdır. Bulgular NOMların tipik çevresel konsantrasyonlarının arttırılmış NOM konsantrasyonlarında dahi (50 mg/L) NPLeri stabilize etmek için yeterli olduğunu göstermiştir.	Loosli vd 2013
TiO ₂	SRFA 0,2 - 5 mg/L pH = 2 - 8	FA, NPLerin boyutunu ve zeta potansiyelini değiştirmiştir ve NPLerin küçük agregatlarının disagregasyonuna neden olmuştur. Bu da doğal ortamda TiO ₂ dispersiyonunun tahmin edilenden daha büyük olacağını gösterir.	Domingo s vd 2009
TiO ₂	SRHA, SRFA ve SRNOM 10 mg/L pH = 4,5 - 9,5	NPLerin sedimentasyonu toprak > tatlısu > sediman büyüklük sıralaması olacak şekilde daha yüksek HA konsantrasyonlarında azalmıştır.	Erhayem ve Sohn 2014
TiO ₂	SRHA 30 mg/L pH = n.a	HA, NPLerin stabilitesini arttırmıştır ve ışık varlığında fotokatalitik degradasyona uğramıştır, bu da süspansiyon stabilitesinde azalmaya neden olmuştur. Bu durum ışığın bu NPLerin agregasyonunu etkileyen önemli faktörlerden biri olduğunu kanıtlamıştır.	Yang vd. 2013a
TiO ₂	HA 0 - 210 µg/L pH = 4 ve 8	İyonik kuvvet yokluğunda pH<4 iken sadece hümik asit eklendiğinde agregasyonun arttığı, pH=4 iken 94,5 µg/L'lik hümik asit konsantrasyonunda maksimum agregasyona ulaşıldığı, daha yüksek bir hümik asit konsantrasyonunda TiO ₂ NPLerin daha negatif yüklü hale geldiği ve agregasyonun engellendiği, pH=5,8 iken hümik asitin, TiO ₂ NPLerin negatif zeta potansiyelini arttırdığı, pH>8 iken TiO ₂ NPLerin zeta potansiyelinin, hümik asit konsantrasyonunun artmasıyla çok az değiştiği ve bu nedenle TiO ₂ NPLerin bir hayli stabil olduğu gözlenmiştir.	Zhu vd.2014

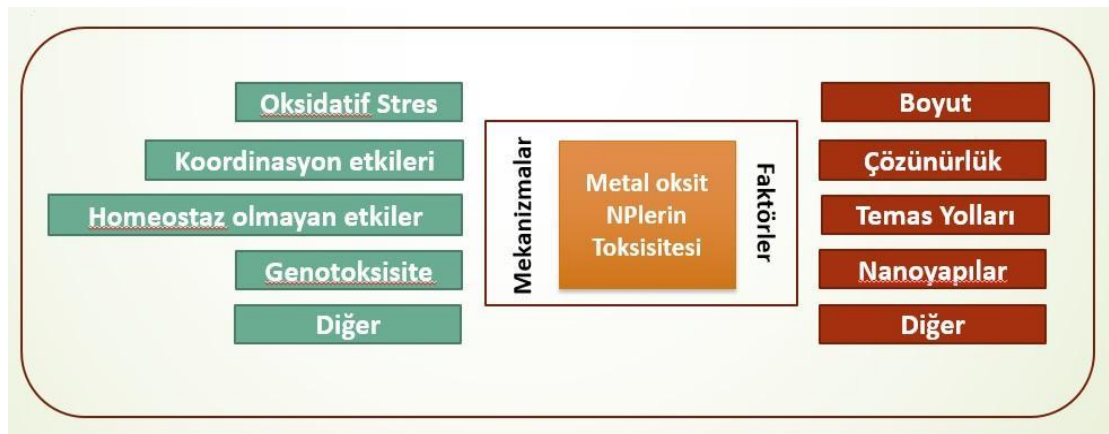
Fe ₂ O ₃	SRHA 5 mg/L pH = 2 - 6	SRHA varlığı NPLerin agregasyonunu düşük pH'a doğru değiştirmiştir. SRHA, SRHA konsantrasyonuna bağlı olarak (0 - 25 mg/L), pH 2'de, NPLeri 0,8 nm kalınlığa kadar kaplayabilir.	Baaloush a vd. 2008
Fe ₂ O ₃	SRHA 10 - 100 mg/L pH = 1 - 12	SRHAnın NPLerin yüzeyindeki etkileşimi yüzey yükünü ve stabilitesini artırabilir ve aynı zamanda izoelektrik nokta ve agregasyonda düşük pH değerlerine doğru bir değişime neden olabilir. SRHA ayrıca 5 - 10 µm boyundaki partiküllerin disagregasyonuna da katkıda bulunmuştur	Baaloush a 2009
Fe ₂ O ₃	HA 100 mg/L pH = 6 - 8	NPLer düşük iyonik konsantrasyona (0,1 mM NaCl) maruz kaldıklarında agregasyon davranışı sergilemiştir ve HA eklendiğinde (100 mg/L) aynı iyonik konsantrasyonlarda 168 saat boyunca dispers halde kalmıştır.	Dickson vd. 2012
Fe ₂ O ₃	HA 19,1 mgC/L SRNOM 18,9 mgC/L pH = 3 - 10	Karboksilat anyonları SRNOM kullanıldığında en fazla agregasyon olmak üzere, 14 gün sonra NPLer aglomera olmasına rağmen NPLerin yüzeyleriyle etkileşime girmiş ve sistem stabilitesini arttırmıştır, bundan sonra partikülleri ayırmak zordur.	Cekli vd. 2013
CeO ₂	SRNOM ve NOM 0 - 40 mgC/L pH = 4 - 10	NOM varlığı süspansiyondaki NPLeri stabilize etmiştir ve 12 saat sonra deiyonize suda ve alg besiyerinde, NPLerin başlangıç konsantrasyonunun sırasıyla %88 ve %41'inden fazlasının askıda kaldığını göstermiştir.	Quik vd. 2010
CeO ₂	NOM 0 - 10 mgC/L pH = 6,0 - 9,0	NOM konsantrasyonundaki artış büyük NPLerin agregasyon eğilimlerini azaltmıştır, ancak küçük NPLer arasındaki kuvvetli van der Waals bağlarını engelleyememiştir ve bu NPLer sedimentasyona uğramıştır.	Van Hoecke vd. 2011b
CeO ₂	SRHA 1 ve 10 mg/L pH = 5,7	SRHA, 500 mM'a kadar olan KCl konsantrasyonlarında NPLeri stabilize etmiştir. 0,08 M'dan daha fazla olan kalsiyum iyonları bulunması durumunda, Ca ²⁺ ve SRHA arasındaki çapraz bağlanma nedeniyle destabilizasyon oluşmuştur.	Li ve Chen 2012
Al ₂ O ₃	HA 20 mg/L pH = 5 ve 9	NOM yapısındaki değişim NPLerin koloidal stabilitesini önemli ölçüde etkilemiştir. Yüksek polariteli NOM partikül agregasyonuna önemli bir etki göstermiştir, ancak alifatik zincirler içeren ve düşük polariteye sahip NOM, Ca ²⁺ varlığında agregasyonu azaltmıştır, bu da stabiliteyi arttırmıştır.	Ghosh vd. 2010
Fe ₃ O ₄	ESHA 0 - 20 mg/L pH = 3 - 10	HA varlığı yüzey yükündeki değişikliklere bağlı olarak NPLeri stabilize veya destabilize edebilir. HA yüzey aktif madde moleküllerine benzer şekilde davranmış ve iyon kümelerinin oluşmasına neden olmuştur. Manyetik yüzeylerle etkileşim stabiliteyi arttıran yüzey yükü modifikasyonlarıyla sonuçlanmıştır.	Hu vd. 2010
ZnO	HA	Hüyük asit konsantrasyonu arttıkça süspansiyonlar daha stabil hale gelmiştir.	Bian vd. 2011
ZnO	HA	Hüyük asit eklendikçe ZnO agregatlarında disagregasyon artışı olmuştur.	Omar vd. 2014

ZnO	DOM 0-1 mg/L	Agregatlarda yük değişimi olmuş, DOM konsantrasyonu bu değerlerin üzerine çıktıkça agregasyon daha da engellenmiştir.	Zhou vd. 2010
ZnO	HA	Hümkik asit konsantrasyonu arttıkça ZnO NPLerin çaplarında azalma olmuştur.	Jiang vd. 2012
ZnO	HA, FA	HA ve FA'nın düşük konsantrasyonlarında dahi stabilite sağlandığını gözlenmiştir.	Jiang vd. 2015
ZnO	HA	Hümkik asit konsantrasyonu arttıkça stabilizasyon etkisi artmıştır.	Han vd. 2014
CuO	HA	Hümkik asit konsantrasyonlarının artmasıyla CuO NPLerin agregasyon hızının daha da azalmıştır.	Sousa vd. 2013

2.7. Nanopartiküllerin ekotoksik etkileri

NPLerin algler üzerindeki toksisitesi, hücre yüzeylerine adsorpsiyonu ve hücre zarı geçirgenliğinin bozulmasına neden olur. Daha büyük organizmalar NPLeri doğrudan bünyesine alabilir ve besin zincirinde hem sucul hem karasal organizmalarda NPLer akümüle olabilir.

Şekil 2.1'de metal oksit NPLerin toksik etkilerinin oluşmasına neden olan ana faktörler ve metal oksit NPLerin hasar verme mekanizmaları şematik olarak özetlenmiştir. Buna göre toksisiteye neden olan mekanizmalar arasında oksidatif stres, koordinasyon etkileri, hemostaz olmayan etkiler vb. yer alırken, toksisiteye neden olan mekanizmalar arasında NP boyutu, NPLerin sucul ortamdaki çözünürlüğü, NPLerin diğer madde ve organizmalarla temas yolları vb. yer almaktadır.



Şekil 2.1. Metal oksit nanopartiküllerinin toksisitesini etkileyen mekanizmalar ve faktörler (Chang vd. 2012).

Çizelge 2.3'te literatürde yer alan, farklı metal oksit NPLerinin DOM varlığında organizmalar üzerindeki ekotoksik etkileri verilmektedir.

Çizelge 2.3. Nanopartiküllerin canlılar üzerindeki ekotoksik etkileri.

Metal oksit Nanopartikül türü	DOM miktarı ve pH	Organizma türü	Metal oksit nanopartiküllerinin ekotoksik etkileri	Referans
TiO ₂	NOM 0 - 100 mg/L pH = 7	<i>Chlorella</i> sp.	TiO ₂ NPLer ROS üreterek hücrelere oksidatif stres empoze eder ve algal büyümeyi büyük oranda engeller. Ayrıca TiO ₂ NPLer hücrelere yapışıp hapsederek ışığı engelleyip toksisiteye bu yolla da katkıda bulunabilirler. NOM varlığı bu etkileri ortadan kaldırarak veya azaltarak algler üzerindeki toksisiteyi azaltmıştır.	Lin vd. 2012
TiO ₂	HA	Zebrafish (<i>Danio rerio</i>)	Hümkik asitlerin varlığında TiO ₂ nanopartiküllerinin toksisitesi artmıştır.	Yang vd. 2013a
TiO ₂	SRNOM 8 ve 20 mg/L pH = 8,2 - 8,3	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	SRNOM, TiO ₂ NPLerin stabilitesini arttırmıştır ve TiO ₂ NPLerin <i>P. Subcapitata</i> büyümesine olan olumsuz etkilerini tamamen azaltmıştır.	Cerrillo vd. 2016
TiO ₂	SRHA 10 mg/L pH = n.a.	<i>P. subcapitata</i>	Stabilite durumları değişmesine rağmen TiO ₂ NPLerin alg büyümesi ve fotosentez üzerinde olumsuz bir etkisi olmamıştır. Hatta bazı deneylerde hümkik asidin alg büyümesinde ufak bir katkısı olduğu dahi gözlenmiştir.	Neale vd. 2015
SiO ₂	NOM	<i>P. subcapitata</i>	SiO ₂ kullanılan çalışmalarda NOM eklenmesi toksisiteyi önemli ölçüde azaltmıştır.	Van Hoecke vd. 2011a
CeO ₂	NOM	Alg ortamı	Ortamda NOM bulunması nanopartiküllerin stabilitesini arttırmıştır, bu da sedimentasyonun azalmasına neden olmuştur.	Quik vd. 2010
CeO ₂	NOM 0 - 10 mgC/L pH = 6,0 - 9,0	<i>P. subcapitata</i>	NPLerin toksisitesinde azalma gözlenmiştir. Bu durum NOM ile etkileşimlerinden kaynaklı olarak biyoerişilebilirliklerinin azalmasından dolayıdır.	Van Hoecke vd. 2011b
CeO ₂	SRNOM 8 ve 20 mg/L pH = 8,2 - 8,3	<i>P. subcapitata</i>	SRNOM, CeO ₂ NPLerin stabilitesini arttırmıştır ve CeO ₂ NPLerin <i>P. Subcapitata</i> büyümesine olan olumsuz etkilerini kısmen azaltmıştır.	Cerrillo vd. 2016
CeO ₂	SRHA, SRFA 40 mg/L pH = n.a.	<i>P. subcapitata</i>	NP formundaki CeO ₂ 'lerin hepsi mikron boyutundaki muadillerinden çok daha fazla toksik etki göstermiştir. CeO ₂ 'nin fotokatalizi sonucu reaktif oksijen türleri oluşmuştur. Ancak UV kullanıldığın ROS oluşumu engellenmiş, buna rağmen toksisitede azalma meydana gelmemiştir. Bu da toksisitenin ROS kaynaklı olmadığını gösterir. Hümkik maddelerin varlığında	Angel vd. 2015

			agregasyon engellenmiş ve algelere adsorpsiyonun engellenmesi nedeniyle toksisitede azalma gözlenmiştir.	
CuO	SRFA 20 mg/L pH = n.a.	<i>Microcystis aeruginosa</i>	SRFA varlığında daha stabil NP süspansiyonları olması nedeniyle CuO NPLerin hücre duvarına olan toksisitesinde artış gözlenmiştir.	Li vd. 2012
CuO	SRFA 20 mg/L pH = n.a.	<i>M. aeruginosa</i>	SRFA varlığında CuO NPLerin toksisitesinde bir artış açıkça görülmüştür. Ek olarak CuO NPLer hücre içine alındıktan sonra Cu ₂ O'ya indirgenmiştir. Bu nedenle SRFA, Cu ⁺² oluşumunun artmasına neden olarak CuO NPLerin nanotoksitesini arttırabilir.	Wang vd. 2011

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Çalışmada kullanılan alg türü: *Chlorella vulgaris*

Chlorella vulgaris ökaryotik, tek hücreli bir yeşil algdir. Biyolojik şeceresine göre *Chlorophyta* şubesi, *Trebouxiophyceae* sınıfı, *Chlorococcales* takımı, *Chlorellaceae* familyası, *Chlorella* cinsi ve *Chlorella vulgaris* türündedir. Prekambriyan döneminden beri dünya üzerinde mevcut bulunmaktadır. İyi tanımlanmış bir çekirdeğe sahip ilk alg olarak 1890 yılında Martinus Willem Beijerinck tarafından keşfedilmiştir.

3.2. Stok alg kültürünün hazırlanması

Göttingen Üniversitesi Alg Kültür Koleksiyonundan temin edilen *Chlorella vulgaris* (SAG211.11b) alg kültürleri içeriği Çizelge 3.1'de tanımlanan alg besiyerinde (Nichols ve Bold 1965), AB'nin önerdiği alg üretim yöntemi esas alınarak üretilmiştir (OECD 2002). Yaklaşık 10^4 alg/mL içeren stok kültürden alınan *C. vulgaris* algleri 500 mL'lik erlenmayerler içerisinde son hacimleri 100 mL olacak şekilde ayarlanıp, 16 saat aydınlık (ışık akısı: toplam 6000 lm, ışık rengi: 4300 K) - 8 saat karanlık ortamda ve 23 ± 2 °C sıcaklıkta günde 2-3 defa çalkalama yöntemi ile inkübe edilmiştir. Ortalama 4 gün sonunda istenilen popülasyon yoğunluğuna (10^4 alg/mL veya 0,5 mg/L kuru ağırlık) ulaşıldıktan sonra alg inhibisyon analizlerine başlanmıştır.

Çizelge 3.1. Alg kültürü için hazırlanacak besiyerin (Bolds Basal Besiyeri) içeriği

Stok No	Kimyasal Bileşik	Miktar/400 mL	Stok No	Kimyasal Bileşik	Miktar/1 L
1	NaNO ₃	10,00 g	7	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	8,82 g
2	MgSO ₄ · 7H ₂ O	3,00 g		MnCl ₂ · 4H ₂ O	1,44 g
3	NaCl	1,00 g		MoO ₃	0,71 g
4	K ₂ HPO ₄	3,00 g		CuSO ₄ · 5H ₂ O	1,57 g
5	KH ₂ PO ₄	7,00 g		Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	0,49 g
6	CaCl ₂ · 2H ₂ O	1,00 g	8	H ₃ BO ₃	11,42 g
			9	EDTA	50,00 g
				KOH	31,00 g
			10	FeSO ₄ · 7H ₂ O	4,98 g
				H ₂ SO ₄	1,00 mL

1 - 6 nolu stok solüsyonların her birinden 10 mL,
7 - 10 nolu stok solüsyonların her birinden 1 mL alınarak toplam hacim 1 L'ye tamamlanmıştır.

3.3. CuO nanopartikül çözeltilerinin hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan CuO NPLeri ticari olarak satın alınmıştır. Üretici firmanın (Alfa Aesar) kutu üzerinde ve malzeme bilgi formunda sunduğu bilgilere göre NPLer siyah toz halinde, 30-50 nm boyut aralığında ve 13 m²/g yüzey alanına sahiptir. CuO NPLeri suda çözünmez ve refraktif indeksi 2,630 olup, bant boşluk enerjisi 1,2 eV'dir.

CuO NPLeri, konsantrasyonları 1, 10 ve 100 mg/L olacak şekilde önceden otoklavlanmış yumuşak, orta sert ve çok sert nitelikteki sentetik yüzeysel su (SYS) örnekleri ile NP-SYS stok çözeltileri hazırlanmıştır. Sentetik yüzeysel su örneklerinin içerikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Analizler öncesinde NP solüsyonları 121°C'de 30 dakika süreyle otoklavlanmış ve sterilizasyon işleminden sonra ultrasonik problu sonikasyon (Ti uç, 15 dak, 100 W) uygulandıktan sonra etki analizlerinin gerçekleştirilmesi için deneyler başlatılmıştır.

Çizelge 3.2. Sentetik yüzeysel su örneklerinin içeriği [Handy vd. 2012].

Su türleri	Saf suya eklenecek Kimyasal Miktarı (mg/L)				Elde Edilecek Nihai Su Kalitesi		
	NaHCO ₃	CaSO ₄ .H ₂ O	MgSO ₄	KCl	pH ¹	Sertlik ²	Alkalinite ²
Yumuşak	48,0	30,0	30,0	2,0	7,2-7,6	40-48	30-35
Orta sert	96,0	60,0	60,0	4,0	7,4-7,8	80-100	57-64
Çok sert	384,0	240,0	240,0	16,0	8,0-8,4	280-320	225-245

¹24 saat sonraki pH dengesi ²mg CaCO₃/L

3.4. Hümik asit çözeltilerinin hazırlanması

Tez kapsamında, ticari olarak temin edilen HA, konsantrasyonları 1, 5, 10 mg/L olacak şekilde önceden otoklavlanmış yumuşak, orta sert ve çok sert nitelikteki sentetik yüzeysel su örnekleri ile HA-SYS stok çözeltileri hazırlanmıştır. Stabilizasyon durumlarının incelenmesi için, hazırlanan NP stok solüsyonlarına 1, 5 ve 10 mg/L konsantrasyonlarında HA eklenmiştir.

3.5. Nanopartikül karakterizasyonu

NPLerin fiziksel özelliklerinde; özellikle boyut, boyut dağılımı ve agregasyon durumunda meydana gelebilecek değişiklikler, Wyatt marka Dynapro Nanostar model cihaz ile ölçülmüştür. NPLerin kimyasal özelliklerinde; özellikle kompozisyon ve zeta potansiyellerinde meydana gelebilecek değişiklikler, Malvern marka NanoZ90 model cihaz ile ölçülmüştür.

3.6. Metal İyonlaşma Durumları

Çözelti içerisinde CuO NPlarından Cu^{+2} iyon salınımının gerçekleşip gerçekleşmediği Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre (AAS) analizi ile tespit edilmiştir. AAS analizleri Akdeniz Üniversitesi, Kimya Bölümünde tamamlanmıştır.

3.7. Zeta potansiyeli analizi

NPlerin zeta potansiyellerinde meydana gelebilecek değişiklikler, Malvern marka NanoZ90 model cihaz ile ölçülmüştür. Tez kapsamındaki maksimum konsantrasyonlar olan 100 mg/L CuO NP ve 10 mg/L HA konsantrasyonlarını içeren çeşitli ortam şartları ve farklı pHlarda hazırlanmış örneklerde zeta potansiyelleri ölçülmüştür.

3.8. Alg inhibisyon analizi

NP+HA+Alg kültürlerini içeren örnekler deney süresi sonunda (24, 48 ve 72 saat) Neubauer model hemositometreye alınmış ve trypan blue boyar madde ile boyandıktan sonra ışık mikroskobu altında incelenerek sayım yapılmıştır. Sayımlar her bir örnek için üç defa tekrar edilerek, ortalama ve standart sapma değerleri belirlenmiştir.

4. BULGULAR

4.1. Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

CuO NPLeri yumuşak, orta sert ve çok sert SYS içinde farklı konsantrasyonlarda (1, 10 ve 100 mg/L) hazırlanmış ve ardından ultrasonik sonikasyon uygulanarak homojen bir dispersiyon sağlanmıştır. Çözelti içindeki NPLerin $t=0$ anında ve $t=72$ saat sonundaki boyut dağılımları ve agregasyon durumları boyut ölçer ile tespit edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.1 – 4.6’da sunulmuştur.

Yumuşak SYS örneğinde hazırlanan CuO NPLerinin $t=0$ anındaki boyut dağılımları Şekil 4.1’de verilmiştir. En düşük CuO konsantrasyonunda (1 mg/L) hümik asitlerin NPLerin boyut dağılımına etki ettiği görülmektedir. Hümik asit konsantrasyonu arttıkça ve özellikle en yüksek konsantrasyonda (10 mg/L) 50 nm’den küçük CuO NPLerinin %52 oranında, 50 – 100 nm boyut aralığındaki CuO NPLerinin %3, 100 – 1000 nm boyut aralığındaki CuO NPLerinin %42 ve 1000 nm’den büyük NPLerinin oranı %3 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.1.a). Şekil 4.1b ve 4.1c’de ise hümik asit varlığının CuO NPLerinin agregasyonuna herhangi bir etkisinin olmadığı görülmektedir. CuO NPLerinin büyük oranda (>%80) 100 – 1000 nm boyut aralığında agregasyona uğradığı anlaşılmaktadır.

Yumuşak SYS örneğinde hazırlanan CuO NPLerinin $t=72$ saat sonundaki boyut dağılımları Şekil 4.2’de sunulmaktadır. $t=0$ anındaki boyut ölçümlerine benzer şekilde bir eğilimin olduğu görülmektedir. Düşük NP konsantrasyona sahip çözelti içinde hümik asitlerin boyut dağılımı üzerindeki etkisi belirgin bir şekilde tespit edilmiştir (Şekil 4.2a). CuO NP konsantrasyonu arttıkça, hümik asit varlığından bağımsız olarak NPLerin 100 – 1000 nm boyut aralığında kaldıkları görülmektedir (Şekil 4.2.b). Şekil 4.2.c’de ise 5 mg/L hümik asitin olduğu ortamda 50 nm’den küçük CuO NPLerinin %30 oranında, 50 – 100 nm boyut aralığındaki CuO NPLerinin %9, 100 – 1000 nm boyut aralığındaki CuO NPLerinin %54 ve 1000 nm’den büyük NPLerinin oranı %7 olarak tespit edilmiştir.

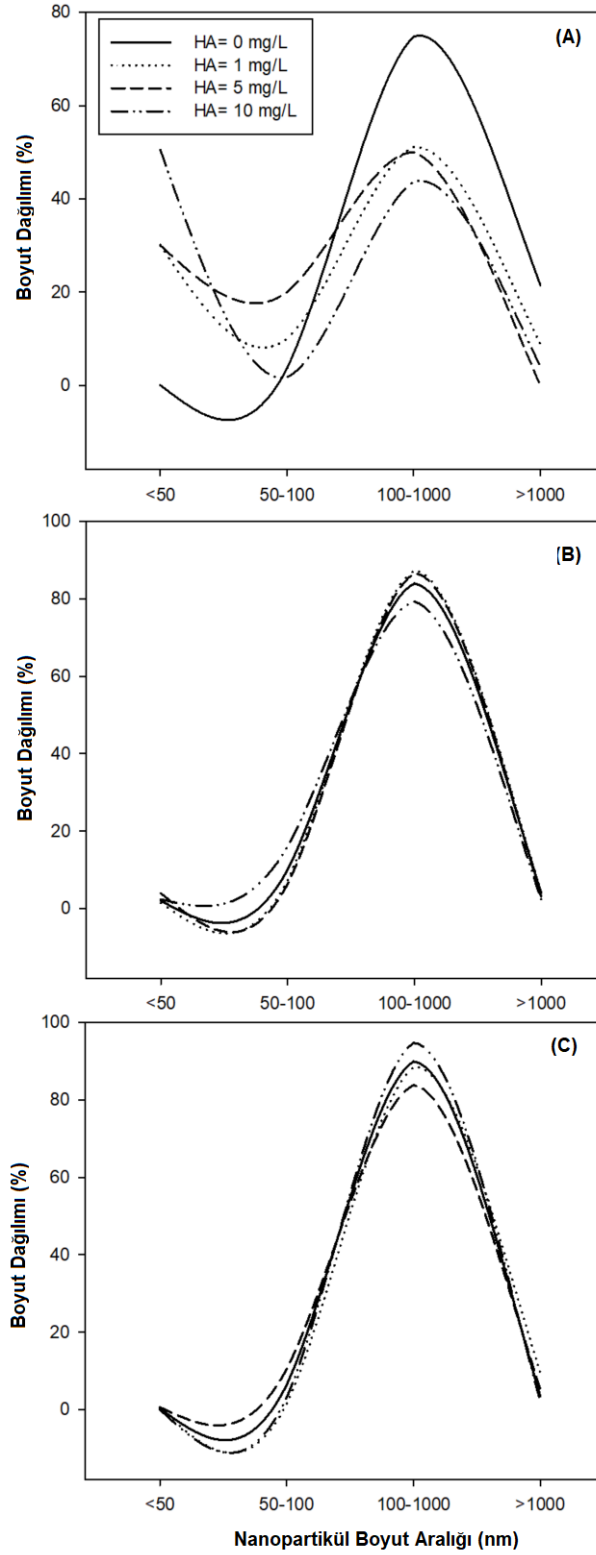
Şekil 4.3’te orta sert SYS örneğinde hazırlanan CuO NPLerinin $t=0$ anındaki boyut dağılımları verilmiştir. NP ve hümik asit konsantrasyonlarının değişiminin boyut dağılımı üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Özellikle 10 mg/L hümik asit en fazla boyut değişimine neden olmuştur. CuO NP konsantrasyonunun 1 mg/L olduğu durumda <50 nm boyut aralığında %57, 50 – 100 nm boyut aralığında %22, 100 – 1000 nm boyut

aralığında %17 ve >1000 nm boyut aralığında %6 oranında NP bulunduğu görülmüştür (Şekil 4.3a). Yüksek CuO NP konsantrasyonunun (100 mg/L) olduğu durumda NPLerin %17'sinin <50 nm boyut aralığında, %29'unun 50 – 100 nm boyut aralığında, %41'inin 100 – 1000 nm boyut aralığında ve %13'ünün ve >1000 nm boyut aralığında olduğu görülmüştür (Şekil 4.3c).

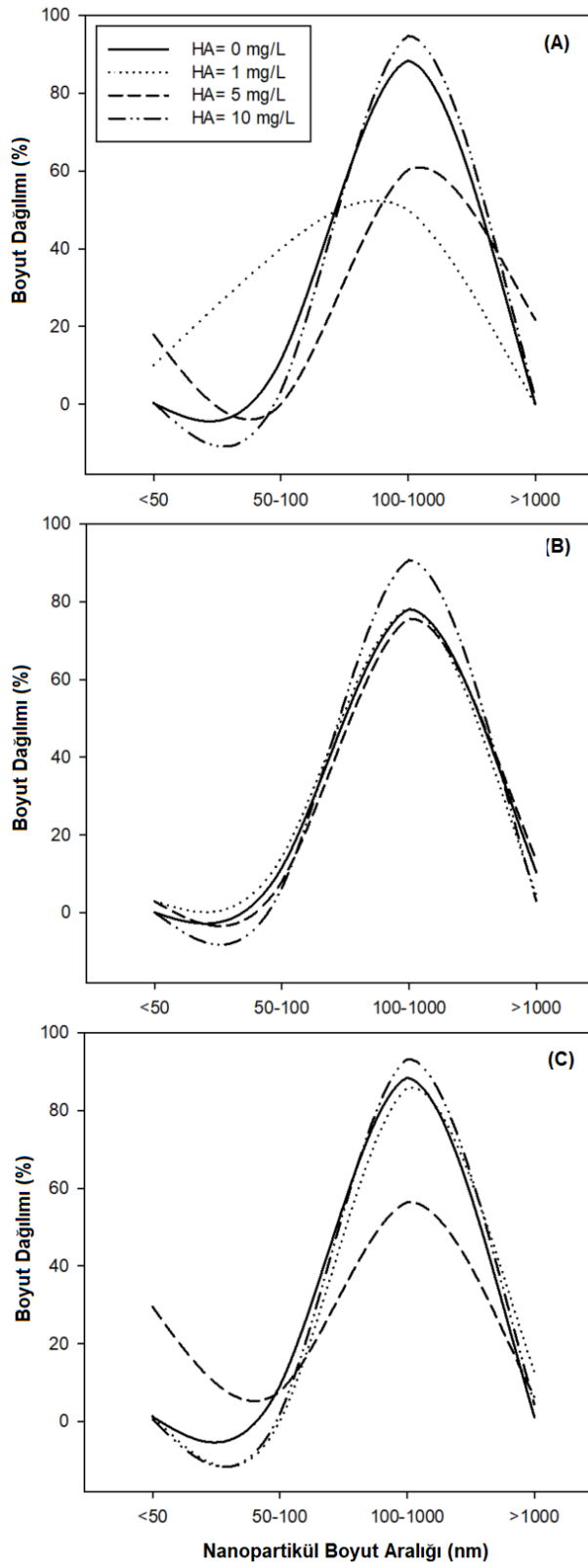
Orta sert SYS örneğinde hazırlanan CuO NPLerinin t= 72 saat sonundaki boyut dağılımları Şekil 4.4'te verilmiştir. En düşük CuO NP konsantrasyonunu (1 mg/L) içeren örneklerde hümik asitlerin boyut dağılıma etki ettiği görülmüştür. Özellikle 1 mg/L hümik asit varlığında <50 nm boyut aralığındaki NP oranının (%12) diğer örneklere kıyasla daha yüksek ve 100 – 1000 nm boyut aralığındaki NP oranının (%58) diğer örneklere oranla daha düşük olduğu görülmüştür. Orta (10 mg/L) ve yüksek (100 mg/L) NP konsantrasyonlarını içeren örneklerde ise hümik asitlerin boyut dağılımı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı, boyut dağılımının %80'den fazla 100 – 1000 nm aralığında olduğu görülmüştür.

Şekil 4.5'te çok sert SYS örneğinde hazırlanan CuO NPLerinin t= 0 anındaki boyut dağılımları gösterilmiştir. Düşük (1 mg/L) ve orta (10 mg/L) konsantrasyonlarda hazırlanmış CuO NP örneklerinde hümik asitlerin belirgin bir etki yaratmadığı, NPLerin 100 – 1000 nm boyut aralığında agregasyona uğradığı görülmektedir. Hümik asidin olmadığı deney düzeneklerinde dahi söz konusu boyut aralığına düşen NP oranı >%70 (1 mg/L CuO NP) ve >%80 (10 mg/L CuO NP) olarak tespit edilmiştir. Yüksek CuO NP konsantrasyonuna sahip deney düzeneklerinde ise 1 mg/L hümik asit konsantrasyonu 100 – 1000 nm boyut aralığındaki oranı %60'a düşmüş, >1000 nm boyut aralığındaki oran %40'a çıkmıştır. Diğer hümik asit konsantrasyonlarının yüksek CuO NPLerin bulunduğu ortamda benzer etkiye yol açtığı tespit edilmiştir.

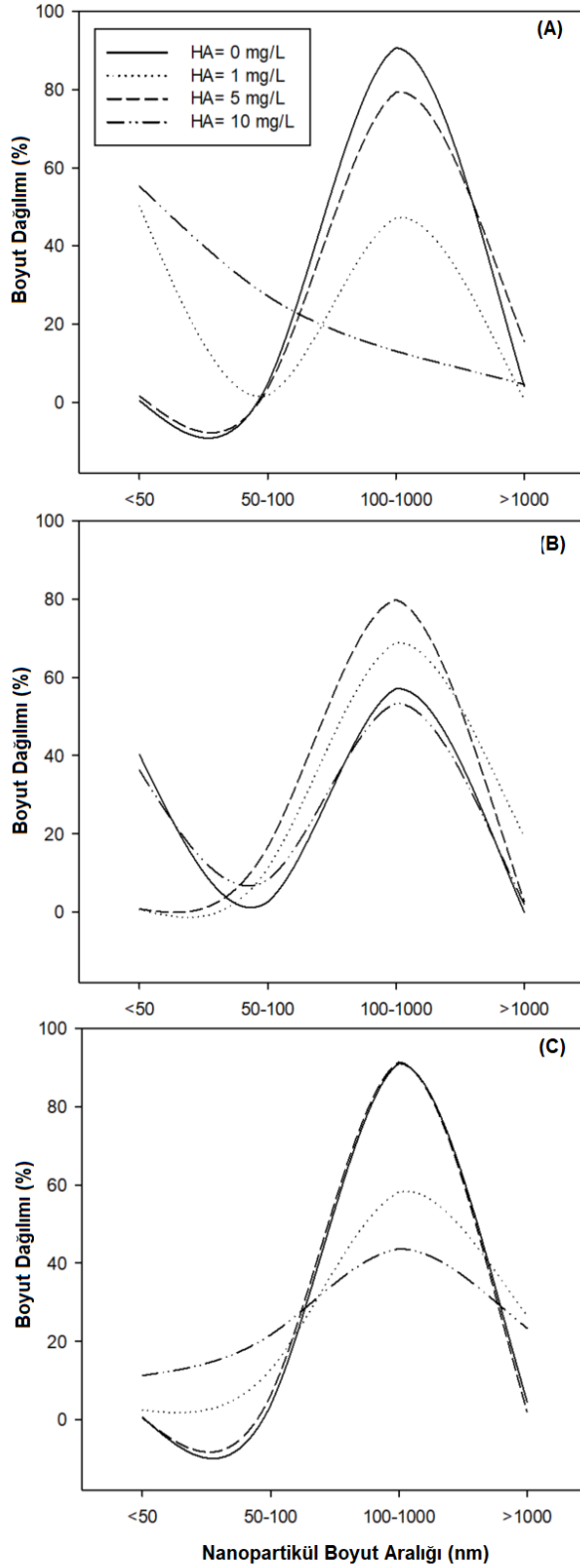
Çok sert SYS örneğinde hazırlanan CuO NPLerinin t= 72 saat sonundaki boyut dağılımları Şekil 4.6'da sunulmuştur. En belirgin NP dağılımının düşük CuO NP konsantrasyonunda (1 mg/L) olduğu görülmüştür. Özellikle hümik asidin bulunmadığı ortamda <50 nm boyut dağılımında %32, 100 – 1000 nm boyut dağılımında %34 ve >1000 nm boyut dağılımında %29 NPLer olduğu tespit edilmiştir. Orta (10 mg/L CuO NP) ve yüksek (100 mg/L) CuO NP konsantrasyonuna sahip örneklerde farklı konsantrasyonlardaki hümik asitlerin benzer etki göstererek en yüksek CuO NP boyut dağılımının 100 – 1000 nm boyut aralığında >%85 olduğu görülmüştür.



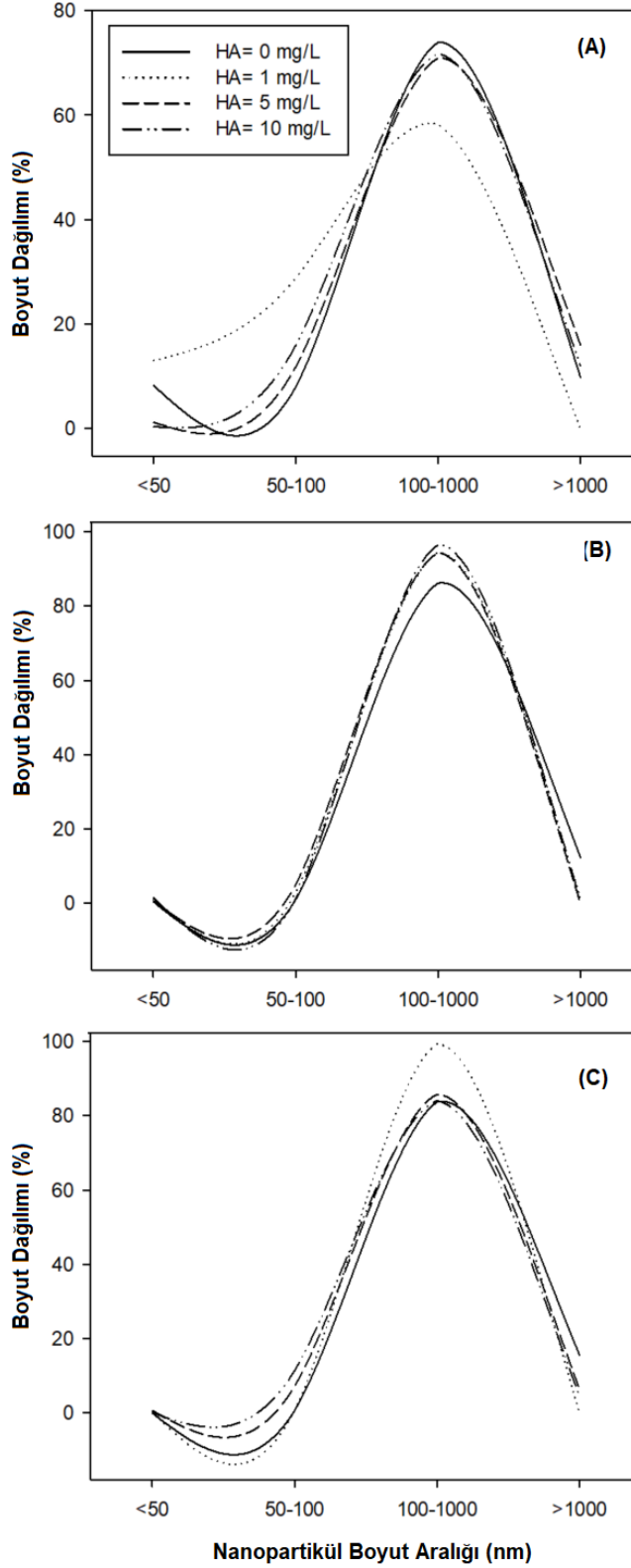
Şekil 4.1. Yumuşak sentetik yüzeysel su örneğinde hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki CuO nanopartiküllerinin (A: 1 mg/L, B: 10 mg/L, C: 100 mg/L) farklı hümik asit konsantrasyonu varlığında tespit edilen boyut dağılımları (t= 0 saat).



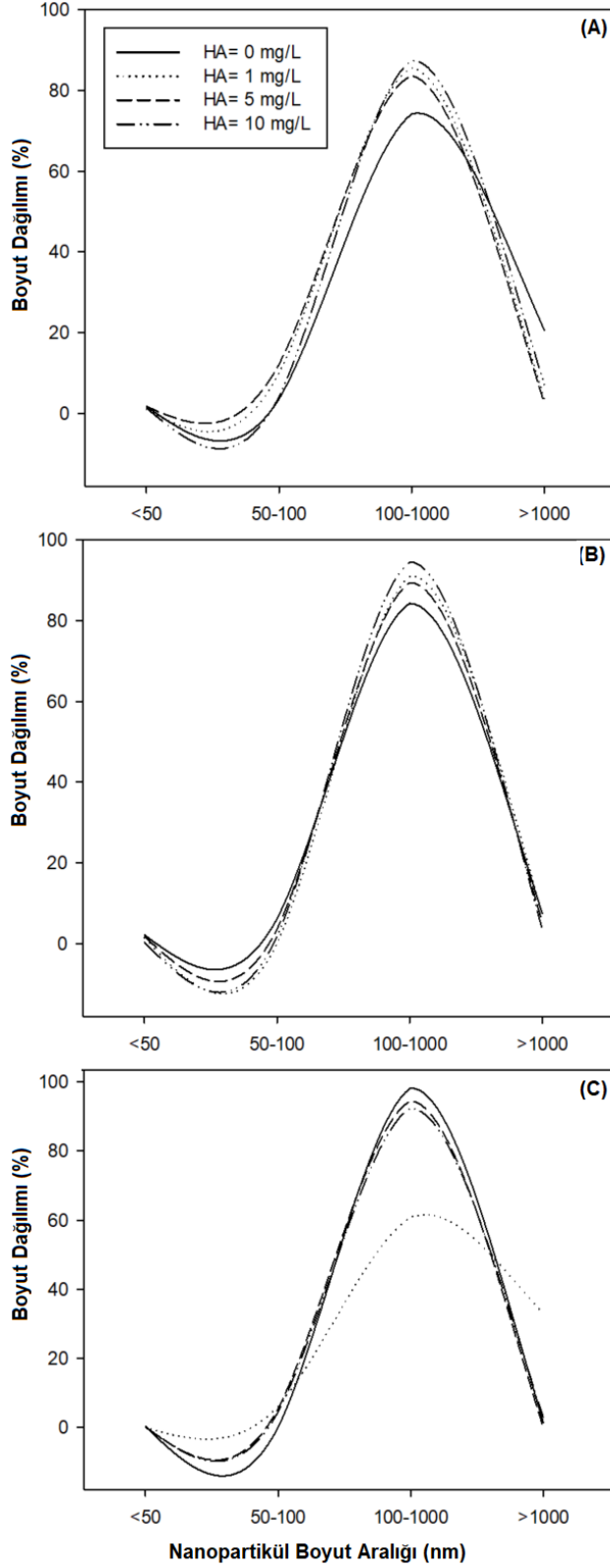
Şekil 4.2. Yumuşak sentetik yüzeysel su örneğinde hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki CuO nanopartiküllerinin (A: 1 mg/L, B: 10 mg/L, C: 100 mg/L) farklı hümik asit konsantrasyonu varlığında tespit edilen boyut dağılımları (t= 72 saat).



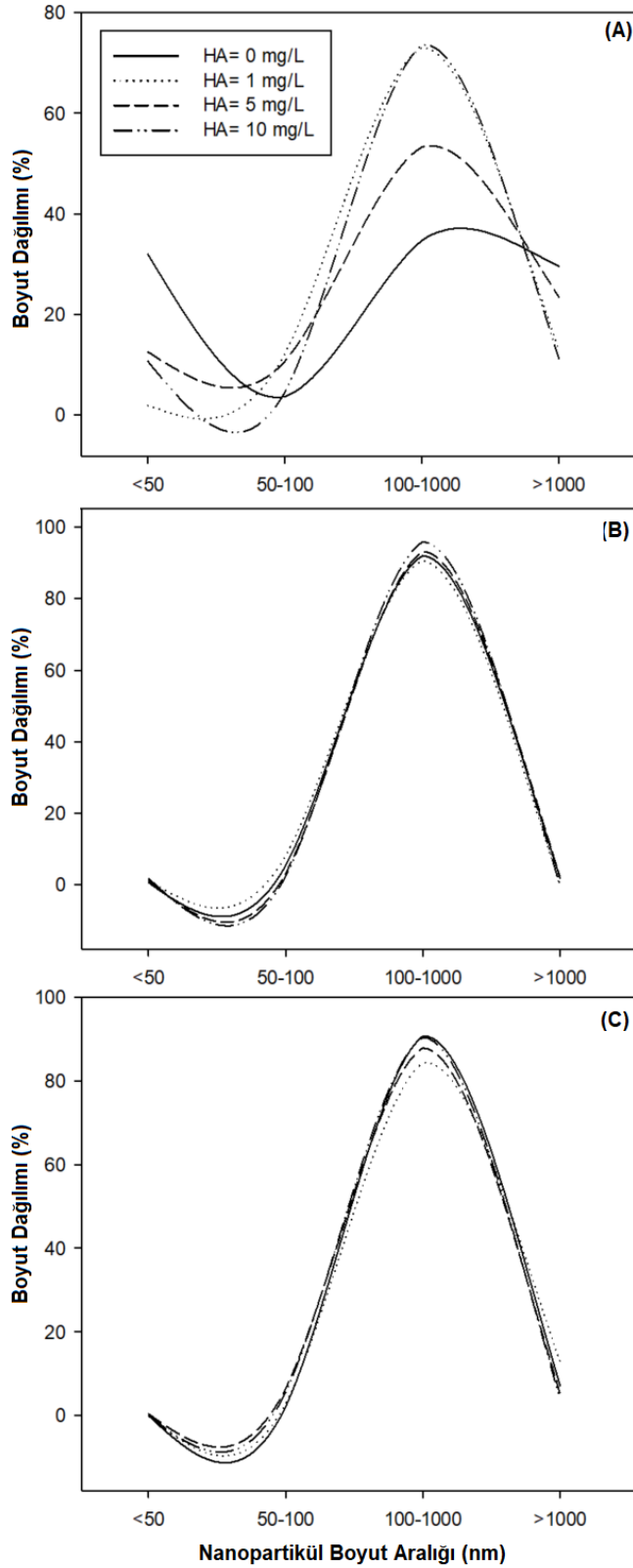
Şekil 4.3. Orta sert sentetik yüzeysel su örneğinde hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki CuO nanopartiküllerinin (A: 1 mg/L, B: 10 mg/L, C: 100 mg/L) farklı hümik asit konsantrasyonu varlığında tespit edilen boyut dağılımları (t= 0 saat).



Şekil 4.4. Orta sert sentetik yüzeysel su örneğinde hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki CuO nanopartiküllerinin (A: 1 mg/L, B: 10 mg/L, C: 100 mg/L) farklı hümik asit konsantrasyonu varlığında tespit edilen boyut dağılımları (t= 72 saat).



Şekil 4.5. Çok sert sentetik yüzeysel su örneğinde hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki CuO nanopartiküllerinin (A: 1 mg/L, B: 10 mg/L, C: 100 mg/L) farklı hümik asit konsantrasyonu varlığında tespit edilen boyut dağılımları (t= 0 saat).

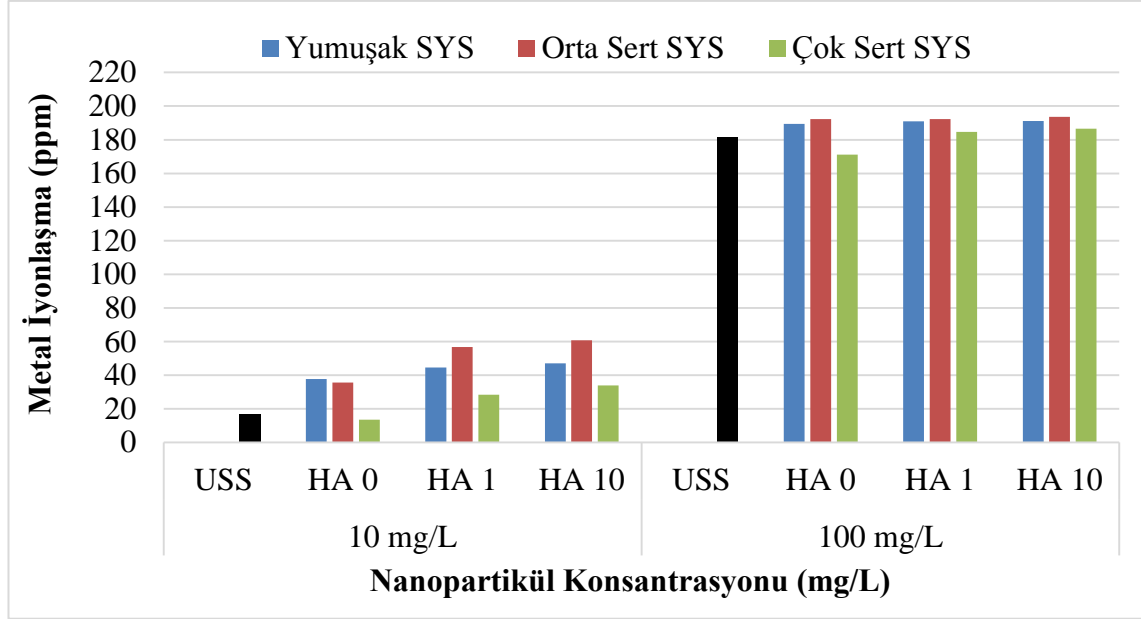


Şekil 4.6. Çok sert sentetik yüzeysel su örneğinde hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki CuO nanopartiküllerinin (A: 1 mg/L, B: 10 mg/L, C: 100 mg/L) farklı hümik asit konsantrasyonu varlığında tespit edilen boyut dağılımları (t= 72 saat).

4.2. Metal İyonlaşma Durumları

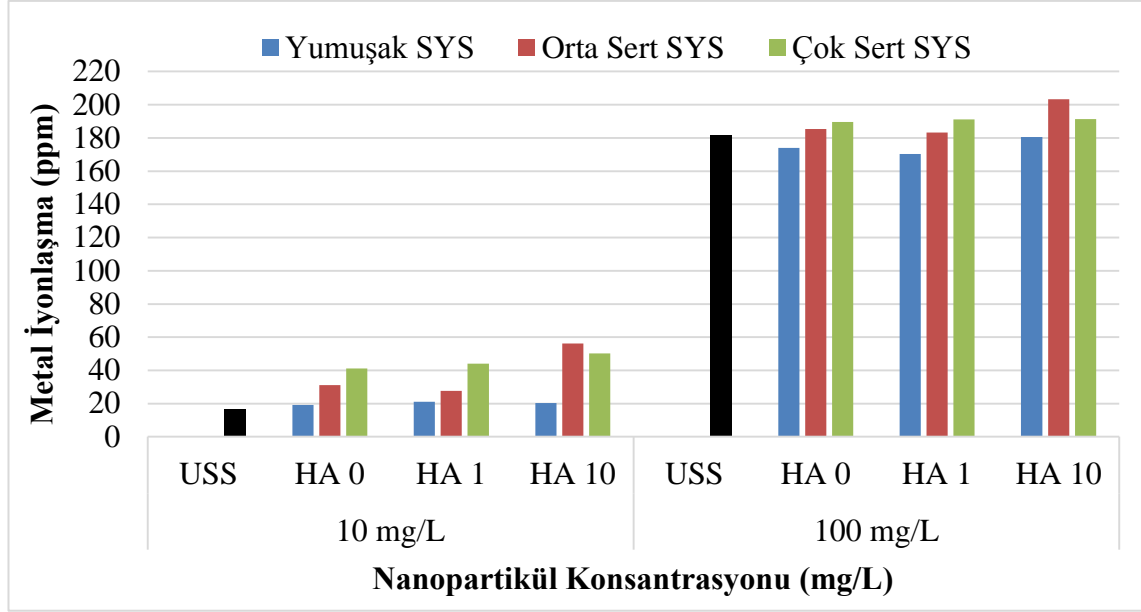
Yumuşak, orta sert, çok sert SYS örnekleri içinde ve ultra saf suda hazırlanmış CuO NPlerin HA varlığındaki ve yokluğundaki metal (Cu^{2+}) iyonlaşma durumları Şekil 4.7 ve 4.8’de verilmiştir.

Şekil 4.7’de alg bulunmayan, farklı hümik asit ve NP konsantrasyonlarının ayarlandığı sucul ortamlardaki metal iyonlaşma durumları gösterilmektedir. Düşük CuO NP konsantrasyonuna (10 mg/L) sahip SYS örnekleri incelendiğinde, hümik asit konsantrasyonunun ve su sertliğinin arttıkça daha fazla Cu^{2+} salınımının gerçekleştiği görülmüştür. Özellikle orta sert SYS içeriğinde bulunan CuO NPlerin 10 mg/L hümik asit konsantrasyonunun ayarlandığı örneklerde 60 ppm Cu^{2+} iyon salınımı olduğu ortaya çıkmıştır. Ultra saf su içinde hazırlanan CuO NPlerin <20 ppm metal iyonlaşma değerine sahip olduğu görülmüştür. CuO NP konsantrasyonu 100 mg/L olarak ayarlanmış çözeltilerde ise konsantrasyon artışına paralel olarak Cu^{2+} iyon salınımının da arttığı görülmüştür. Ultra saf suda metal iyonlaşması yaklaşık 9 kat artarken, özellikle çok sert SYS örneği içinde hümik asit olmayan örnekte 12,6 kat, 1 mg/L hümik asit varlığında 6,5 kat, 10 mg/L hümik asit varlığında ise 5,5 kat artmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar ultra saf suda gerçekleşen metal iyonlaşma değerleri ile normalize edildiğinde, algsiz ortamda yumuşak SYS içeriğine sahip örneklerde daha fazla Cu^{2+} iyon salınımının gerçekleştiği görülmüştür.



Şekil 4.7. Algsiz ortamda metal iyonlaşma durumu

Şekil 4.8’de alg bulunan, farklı hümik asit ve CuO NP konsantrasyonlarının ayarlandığı sucul ortamlardaki Cu^{2+} iyon salınım durumları gösterilmektedir. CuO NP konsantrasyonundan bağımsız olarak, hümik asit konsantrasyonu ve su sertliği arttıkça Cu^{2+} salınımının arttığı görülmüştür. Özellikle orta sert SYS içeriğinde bulunan 10 mg/L CuO NP ve 10 mg/L hümik asit konsantrasyonunun ayarlandığı örneklerde en yüksek Cu^{2+} iyon salınımı (60,8 ppm) gerçekleşmiştir. Yumuşak SYS örneği içinde hümik asit olmayan örnekte 9 kat, 1 mg/L hümik asit varlığında 8,1 kat, 10 mg/L hümik asit varlığında ise 8,9 kat artmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar ultra saf suda gerçekleşen metal iyonlaşma değerleri ile normalize edildiğinde, algli ortamda orta sert ve çok sert SYS içeriğine sahip örneklerde daha fazla Cu^{2+} iyon salınımının gerçekleştiği görülmüştür.

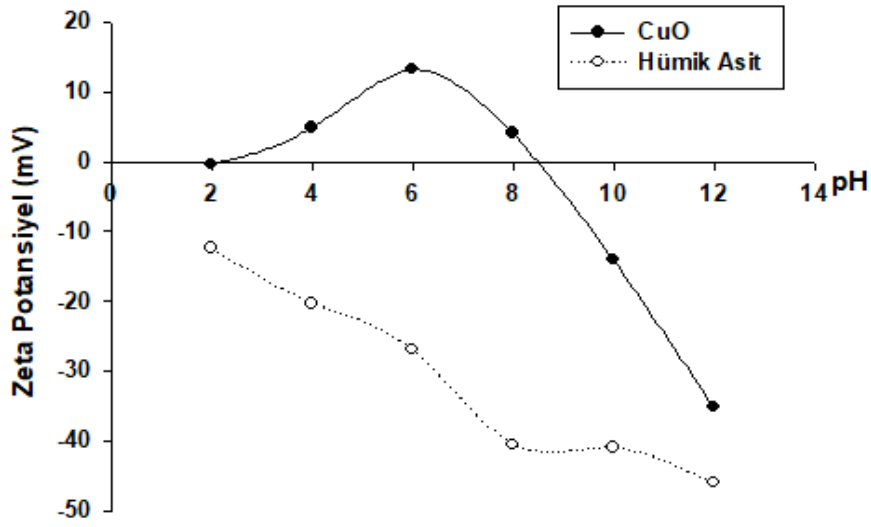


Şekil 4.8. Algli ortamda metal iyonlaşma durumu

4.3. Zeta Potansiyeli Ölçümleri

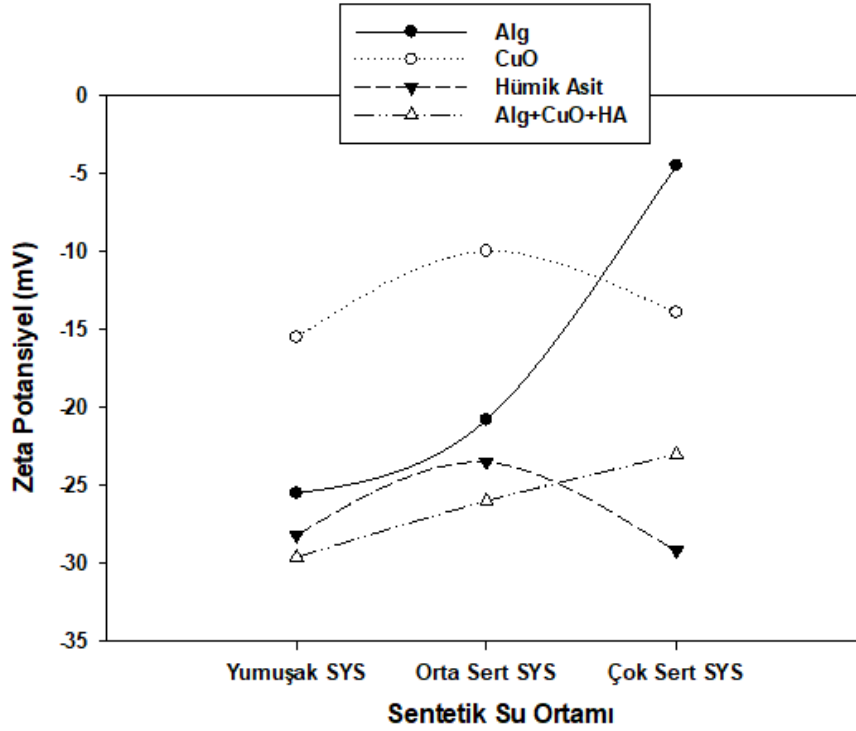
Yüzey yük durumlarının belirlenmesi amacıyla CuO NPLeri ve hümik asit içeren yumuşak, orta sert ve çok sert SYS ve saf su örneklerinin zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür. Söz konusu ortamların ayrı ayrı ve karışım çözeltilerine alg eklenerek ve eklenmeden de zeta potansiyelleri tespit edilmiştir.

Şekil 4.9’da 100 mg/L CuO ve 10 mg/L hümik asit konsantrasyonlarında ultra saf suda hazırlanmış çözeltilerin 2 ile 12 arasında değişen farklı pH değerlerinde tespit edilen zeta potansiyel değerleri gösterilmektedir. CuO NPLerinin farklı pHlardaki yüzey yük durumları incelendiğinde pH 2 ve pH 8,3’te yüksüz durumda olduğu görülmüştür. pH 2 – 8,3 arasında CuO NPLerinin pozitif ve kararsız olduğu, pH>8,3 olduğu ortamda ise CuO NPLerinin kararsız negatif yapıdan kararlı negatif yüklü duruma geçiş yaptığı görülmüştür. CuO NPLerinin kararsız hali, NPLerin agregasyon durumunu desteklemektedir. Hümik asitlerin farklı pHlardaki zeta potansiyel değerleri incelendiğinde ise tüm pHlarda hümik asitlerin negatif yüklü olduğu görülmüştür. Özellikle pH>6 olan deney düzeneklerinde hümik asitlerin kararlı bir hal aldığı görülmüştür.



Şekil 4.9. Hümik asit ve CuO nanopartiküllerinin ultra saf suda hazırlanmış çözeltilerinin farklı pHlar içinde ölçülen zeta potansiyel değerleri

Şekil 4.10'da yumuşak, orta sert ve çok sert SYS örneklerinde hazırlanmış yalnız alg, yalnız CuO NPLeri, yalnız hümik asit ve karışım (alg, CuO NPLeri ve hümik asit içeren) çözeltilerinin zeta potansiyel değerleri gösterilmektedir. Alglerin farklı SYS içeriğine sahip örnekler içindeki yüzey yük durumları incelendiğinde yumuşak SYS içinde kararlı ve negatif, orta sert SYS içinde kararsız ve negatif, çok sert SYS içinde ise yüksek kararsızlıkta ve negatif yüklü olduğu görülmüştür. CuO NPLerinin farklı SYS içeriğine sahip su örnekleri içinde kararsız halde ve negatif yüklü olduğu tespit edilmiştir. CuO NPLeri saf su içinde pH 6 – 8,3 arasında pozitif yüklü iken, SYS örneklerinde negatif yüklü hale geçmiştir. SYS örnekleri içinde Cu^{2+} iyon salınımının yüksek oranda gerçekleşmesi nedeniyle CuO NPLerinin negatif yüklü olmaları kaçınılmaz bir durum olmuştur. Hümik asitlerin de benzer şekilde her üç SYS içeriğine sahip deney düzeneklerinde CuO NPLeri ve alglere kıyasla daha kararlı ve negatif yüklü oldukları görülmüştür. Alg, CuO NPLeri ve hümik asit içeren karışımın farklı SYS içeriğindeki zeta potansiyel değerleri incelendiğinde diğer örneklerle benzer şekilde negatif yüklü oldukları görülmüştür. Karışımın negatif yük durumu yumuşak SYS içinde kararlı bir haldeyken diğer SYS içinde kararsız durumdadır.



Şekil 4.10. Farklı sentetik su ortamlarında hazırlanmış alg, CuO nanopartikülleri, hümik asit ve Alg+CuO+hümik asit çözeltilerinin zeta potansiyel değerleri

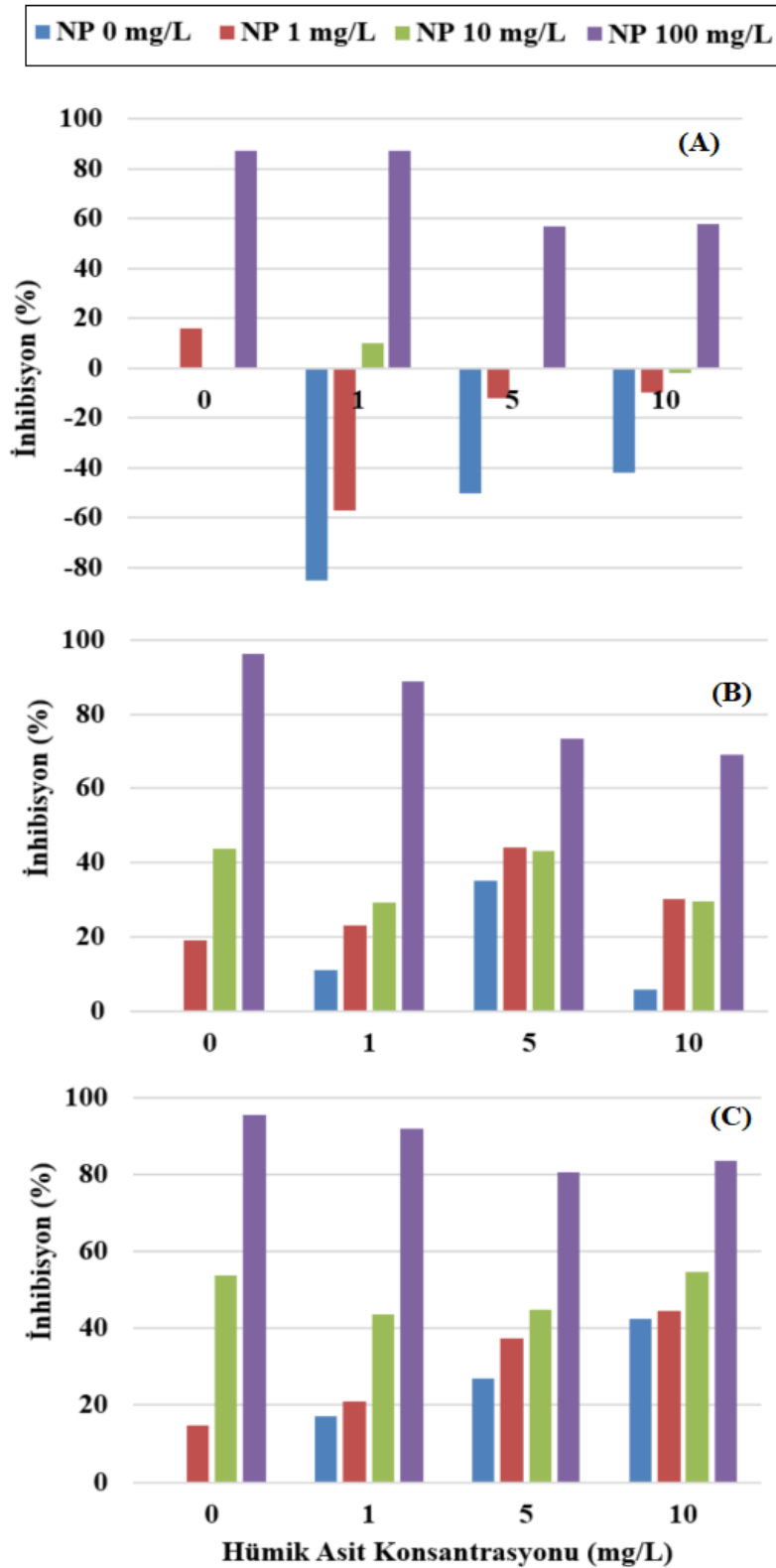
4.4. Hümik Asitin CuO NPLerin Stabilizasyonuna ve Algler Üzerindeki İnhibisyonuna Etkisi

Yumuşak SYS çözeltileri içinde hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki CuO NP ve hümik asitlerin 24, 48 ve 72 saat sonunda *C. vulgaris* alg türü üzerindeki inhibisyon etkileri Şekil 4.11’de verilmiştir. 24 saat sonunda CuO NP ve hümik asit konsantrasyonlarının artışına ters orantılı olarak alg inhibisyonunun azaldığı görülmüştür. Yalnız 100 mg/L CuO NP konsantrasyonu içeren örnekte alg inhibisyonu %88, 1 mg/L hümik asit içeren örnekte %87, 5 mg/L hümik asit içeren örnekte %58 ve 10 mg/L hümik asit içeren örnekte ise %56’dır. Düşük CuO NP konsantrasyonlarının ise hümik asit varlığında inhibisyon yerine alg büyümesini desteklediği görülmüştür. 48 saat sonunda CuO NPLeri ve hümik asitlerin alg inhibisyonunu artırdığı görülmüştür. Yüksek NP konsantrasyonu içeren deney düzeneklerinde, hümik asit konsantrasyonları artarken alg inhibisyonu azalmıştır. Düşük NP konsantrasyonlarını içeren örneklerde ise en yüksek alg inhibisyonunun %50’nin altında kaldığı görülmüştür. 72 saat sonunda ise

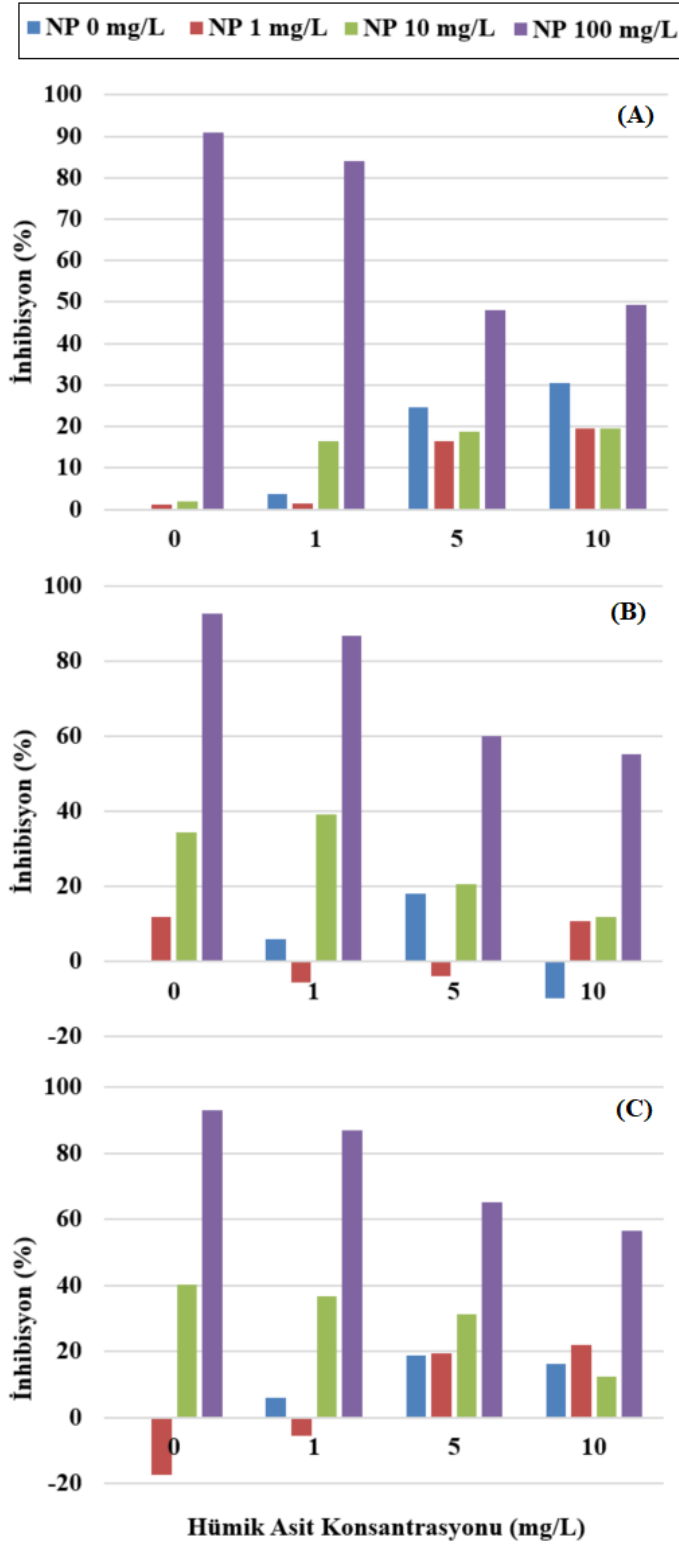
100 mg/L NP konsantrasyonu içeren örneklerde alg inhibisyonu %80 – 92 arasında değişmektedir.

Şekil 4.12’de orta sert SYS çözeltilisi içinde hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki CuO NP ve hümik asitlerin 24, 48 ve 72 saat sonunda algler üzerindeki inhibisyon etkileri gösterilmiştir. Hümik asit konsantrasyonundan bağımsız olarak NP konsantrasyonundaki artışla beraber yüksek alg inhibisyonu gözlenmiştir. Hümik asit varlığında ise düşük NP konsantrasyonlarında hümik asit konsantrasyonuna bağlı olarak hem alg inhibisyonu hem de alg büyümesi gözlenmiştir. Yüksek NP konsantrasyonlarında ise hümik asit konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak inhibisyon değerlerinde ise azalma olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte NP konsantrasyonundaki artışın yanı sıra orta sert SYS için en yüksek inhibisyon değeri 48 ve 72 saat deney süresi sonunda gözlenmiştir. Buna göre en yüksek inhibisyon değeri 100 mg/L NP konsantrasyonunda hümik asit bulunmaması durumunda 48 saat deney süresi sonunda %93 ve 72 saat deney süresi sonunda %93 olarak hesaplanmıştır.

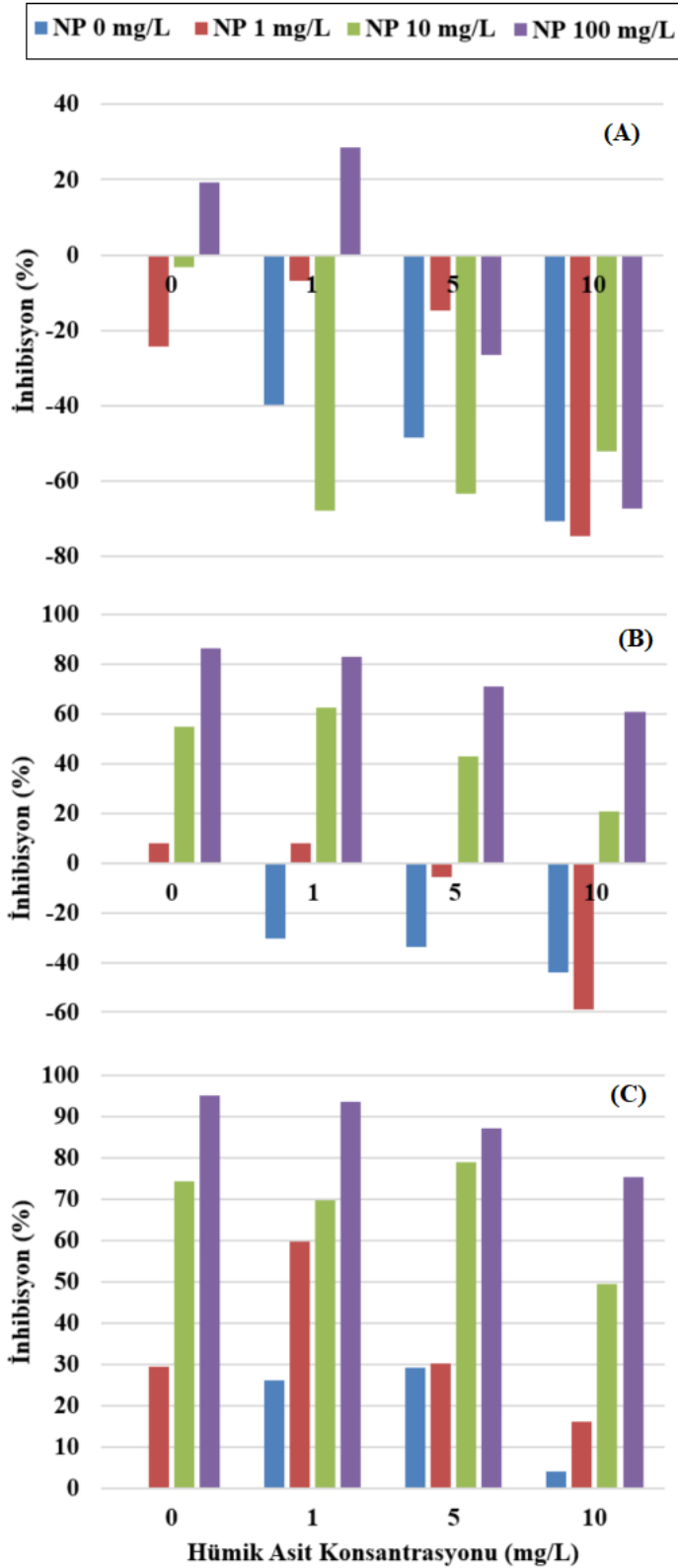
Çok sert SYS çözeltilisi içinde hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki CuO NP ve hümik asitlerin 24, 48 ve 72 saat sonunda algler üzerindeki inhibisyon etkileri Şekil 4.13’te verilmiştir. Hümik asit konsantrasyonundan bağımsız olarak ilk 24 saat deney süresi sonunda düşük NP konsantrasyonlarında alg büyümesi gözlenmiştir, NP konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak alg inhibisyonu da artmıştır. Hümik asit bulunan örneklerde özellikle ilk 24 saat deney süresi sonunda hümik asit konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak alg büyümesinde de artış gözlenmiş, hatta yüksek NP konsantrasyonlarındaki inhibisyon, hümik asit konsantrasyonları en yüksek değerlerine ulaştıkça azalmış ve en yüksek hümik asit konsantrasyonunda alg büyümesiyle sonuçlanmıştır. Zamana bağlı olarak ise CuO NPLerinin inhibisyon etkileri artmış, ancak yine hümik asit bulunması durumunda inhibisyondaki azalma gözlenmiştir. Bununla birlikte NP konsantrasyonundaki artışın yanı sıra çok sert SYS için en yüksek inhibisyon değeri 72 saat deney süresi sonunda gözlenmiştir. Buna göre en yüksek inhibisyon değeri 100 mg/L NP konsantrasyonunda 0 mg/L HA bulunması durumunda %95 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.11. Yumuşak sentetik yüzeysel su örneğinde hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki CuO nanopartikülleri ve hümik asitlerin algler üzerindeki inhibisyon etkisi (A: 24 saat, B: 48 saat, C: 72 saat).



Şekil 4.12. Orta sert sentetik yüzeysel su örneğinde hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki CuO nanopartikülleri ve hümik asitlerin algler üzerindeki inhibisyon etkisi (A: 24 saat, B: 48 saat, C: 72 saat).



Şekil 4.13. Çok sert sentetik yüzeysel su örneğinde hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki CuO nanopartikülleri ve hümik asitlerin alger üzerindeki inhibisyon etkisi (A: 24 saat, B: 48 saat, C: 72 saat).

5. TARTIŞMA

5.1. Nanopartiküllerin Karakterizasyonu ve Stabilizasyonu

Nanopartiküllerin karakterizasyonuna dair yapılan çalışmalar incelendiğinde farklı fiziksel özellikler açısından nanopartiküllerin karakterizasyonu için oldukça fazla metot olduğu görülmektedir (Kumar vd. 2017). Ancak her ne kadar mevcut metotların sayısı fazla olsa da nanopartiküllerin karakterizasyonu için belirlenmiş bir standart metot bulunmamaktadır. Yapılan çalışmalarda farklı çevresel koşullar altında NPLerin boyut ve boyut dağılımlarının, fizikokimyasal özelliklerinin değiştiği gözlemlenmiştir. Özellikle ortamda doğal organik maddelerin bulunması durumunda NPLerin negatif yükü kaplanarak stabilize oldukları ve agregasyonlarının engellendiği literatürde birçok çalışmada gözlemlenmiş olsa da (Cumberland vd. 2009, Delay vd. 2011, Baalousha vd. 2013, Yin vd. 2015, Gunsolus vd. 2015, Diegoli vd. 2008, Louie vd. 2013, Louie vd. 2015, Mohd Omar vd. 2014, Thio vd. 2011, Loosli vd. 2013, Domingos vd. 2009, Yang vd. 2013a, Zhu vd. 2014, Baalousha vd. 2009, Quik vd. 2010, Van Hoecke vd. 2011b) doğal organik maddelerin CuO NPLerin stabilizasyonu üzerindeki etkilerine dair kısıtlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Sousa vd. 2013).

Tez çalışması kapsamında bahsedilen bilgi eksikliğinin giderilmesi amacıyla farklı su içeriklerine sahip SYS örneklerinde problu sonikasyon dispersiyon yöntemiyle hazırlanmış CuO NPLerinin boyut dağılımları, yüzey yükleri, metal iyonlaşma durumları incelenmiştir. NPLerin karakterizasyon analizleri yapılırken boyut dağılımları DLS yöntemiyle, yüzey yükleri zeta potansiyel ölçümleriyle ve metal iyonlaşma durumları AAS yöntemiyle belirlenmiştir.

Farklı çevresel koşulların (pH, iletkenlik, iyonik güç) temsil edilebilmesi için üç farklı SYS içeriği hazırlanmıştır. NPLer problu sonikasyon yöntemiyle bu SYSlerle farklı konsantrasyonlar kullanılarak çözelti haline getirilmiş ve daha sonra farklı konsantrasyonlarda HAlar çözeltilere eklenerek NPLerin karakterizasyon analizleri yapılmıştır.

Boyut dağılımı analizi sonucunda örneklerde başlangıçta NP konsantrasyonuna bağlı olarak düşük konsantrasyonların olduğu durumlarda hızlı bir stabilizasyon olmuş, yüksek NP konsantrasyonlarında ise HA konsantrasyonları NPLerin stabilizasyonu için yeterli miktarda olmadığı için stabilizasyon sağlanamamıştır. NP konsantrasyonu kaç olursa olsun NPLerin 100-1000 nm boyut aralığında bulunma eğiliminde olduğu, 1000

nm'den daha büyük boyuttaki NPLerin zamana ve HA konsantrasyonuna bağlı olarak stabilize olarak 100-1000 nm boyut aralığına döndüğü, zamana bağlı olarak stabilizasyonun bozulduğu ve 100 nm'den daha küçük boyuttaki NPLerin agrega olarak, yine 100-1000 nm aralığına girdiği gözlenmiştir. Benzer şekilde Domingos vd. (2013) fülvik asitin ZnO NPLerinin stabilizasyonu üzerindeki yaptığı çalışmalarda düşük FA konsantrasyonlarında aglomerasyon olduğunu, stabilizasyonun ancak yüksek FA konsantrasyonlarının olduğu durumlarda olabildiğini gözlemlemiştir. Gunsolus vd. (2015) de DOMların Ag NPLerin stabilizasyonu üzerine yaptığı çalışmada DOM konsantrasyonlarının başlangıçta stabilizasyon etkisi göstermesine rağmen agregasyonu tamamen ortadan kaldıramadığını ve nihayetinde yine agregasyon durumu olduğunu gözlemlemiştir. Louie vd. (2013) de DOMların Au NPLerinin stabilizasyonuna etkilerini incelediği çalışmalarda düşük DOM konsantrasyonlarının Au NPLerini stabilize etmeye yetmediğini, stabilizasyonun ancak DOM konsantrasyonları arttırıldığında elde edilebildiğini gözlemlemiştir. Louie vd. (2015) DOMların Au NPLerinin stabilizasyonuna olan etkilerini incelediği bir diğer çalışmada da oransal olarak DOMların Au NPLerden az olduğu durumlarda stabilizasyonun sağlanamadığını gözlemlemiştirlerdir. Zhu vd. (2014) de HANın TiO₂ NPLerinin stabilizasyonuna etkilerini incelediği çalışmada TiO₂ NPLerinin negatif yüklü olduğu durumlarda HANın stabilizasyona etki edemediğini, stabilizasyonun NPLerin pozitif yüklü olduğu durumlarda gerçekleştiğini gözlemlemiştir.

Zeta potansiyel analizinde elde edilen veriler incelendiğinde yumuşak, orta sert ve çok sert SYS içeriğinde hazırlanmış CuO NP örneklerinde zeta potansiyel değerlerinin -9,97 mV ile -15,5 mV arasında değiştiği tespit edilmiştir. Farklı SYSlerle hazırlanmış HA örneklerinin zeta potansiyel değerleri -23,5 mV ile -28,2 mV arasında değişmektedir. Ultra saf su içerisinde farklı pH değerleriyle hazırlanan CuO NPLerin zeta potansiyel değerleri incelendiğinde pH 8'in altındayken nötr ya da pozitif değerlerde olduğu, pH 8'in üzerine çıktığında ise negatifliğin giderek arttığı gözlenmiştir. Ultra saf su içerisinde farklı pH değerleriyle hazırlanana HANın zeta potansiyel değerleri incelendiğinde ise en düşük pH değerlerinde dahi ortam yükünün negatif olduğu, pH arttıkça orantılı olarak negatifliğin de arttığı gözlenmiştir. Benzer şekilde Sousa vd. (2013) HANın CuO NPLerinin stabilizasyonuna olan etkilerini incelediği çalışmalarda pH 2 ile 6 arasındayken CuO NPLerinin pozitif yüklü olduğunu,

pH 10'a yaklaştığında yükün sıfıra yaklaştığını ve pH 10'un üzerine çıktığında negatif hale geldiğini gözlemlemiştir. Chang vd. (2005) de CuO NPlerinin süspansiyonlarının reolojilerini incelediği çalışmalarda pH değeri 10'un altındayken CuO NPlerinin pozitif yüklü olduğunu, pH 10 ike nötr halde olduğunu ve pH 10'un üzerine çıktığında negatif hale geldiğini gözlemlemiştir. Lee vd. (2006) de CuO NP süspansiyonlarının yüzey yüklerini inceledikleri çalışmalarda düşük pH değerlerinde zeta potansiyelinin pozitif olduğunu, pH değeri 8,3 iken yükün 0 olduğunu ve yüksek pH değerlerinde ise negatif olduğunu gözlemlemiştir. Ayrıca Angelico vd. (2014) HA ve ferri hidritler ile yaptıkları bir çalışmada HAnın tüm pH değerlerinde zeta potansiyelinin negatif olduğunu ve artan pH ile birlikte negatifliğinin arttığını gözlemlemiştir. Peng vd. (2017) CuO NPlerin dönüşümlerine dair yaptığı çalışmalarda HA eklenmesiyle CuO NPlerin zeta potansiyelinin negatifliğinin arttığını veya pozitif yüklüken negatif yüklü hale geçtiğini gözlemlemiştir. Esfahani vd. (2015) de HAların zeta potansiyeli üzerine yaptıkları çalışmalarda düşük pH değerlerinde dahi HAnın negatif yüklü olduğunu ve artan pH değerleriyle birlikte negatifliğin arttığını gözlemlemiştir.

AAS analiziyle metal iyonlaşma durumları incelendiğinde SYS örneklerinin sertliği azaldıkça iyonlaşma eğilimlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Örneklerin genelinde CuO NPlerin yaklaşık %25'inin iyonlaştığı, ortamda alg bulunması durumunda iyonlaşma durumlarında çok sert SYS dışındaki örneklerde gözle görülür bir değişim olmadığı, çok sert SYSde ise alg bulunması durumunda iyonlaşmanın bir miktar azaldığı gözlenmiştir. Benzer şekilde Kasemets vd. (2013) CuO NPlerinin *Saccharomyces cerevisiae* mayası türü üzerindeki toksisitesini incelediği çalışmalarda 40 mg/L konsantrasyonundaki CuO NPlerin yaklaşık %30'unun iyonlaştığını gözlemlemiştir. Ayrıca Bao vd. (2015) de CuO NPlerinin *Saccharomyces cerevisiae* mayası türü üzerindeki toksisitesini incelediği çalışmalarda CuO NPlerin yaklaşık %35'inin iyonlaştığını gözlemlemiştir.

5.2. Nanopartiküllerin Alg İnhibisyonuna Etkisi

Tez çalışması kapsamında farklı su içerikleri muhteva eden SYS örneklerinde problu sonikasyon dispersiyon yöntemiyle farklı konsantrasyonlardaki HAlarla hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki NPlerin *Chlorella vulgaris* yeşil alg türü üzerindeki alg inhibisyon etkileri incelenmiştir.

Farklı konsantrasyonlardaki HAların ve NPlerin kullanıldığı çalışmada, HA konsantrasyonundan bağımsız olarak NP konsantrasyonunu artışıyla birlikte *Chlorella vulgaris* algleri üzerindeki inhibisyon etkisinin arttığı, yüksek NP konsantrasyonlarında (100 mg/L), organizmaların tamamen parçalandığı gözlenmiştir. Bahsedilen yüksek NP konsantrasyonlarındaki inhibisyon miktarları yaklaşık %95 civarındadır. Benzer şekilde Wang vd. (2013)'nin CuO NPlerinin *Chlorella sp.* üzerindeki toksik etkilerini incelediği çalışmada CuO NPlerinin yüksek oradan toksisiteye neden olduğunu, bu toksisitenin tamamen Cu^{2+} iyonlarından kaynaklanmadığını ve CuO NPlerinin toksisitesinde oksidatif stres oluşmasının etkisinin olduğunu gözlemlemiştir. Cheloni vd. (2016)'nin de CuO NPlerinin *Chlamydomonas reinhardtii* yeşil alg türleri üzerindeki inhibisyon etkilerini inceledikleri çalışmalarda artan CuO NP konsantrasyonlarıyla toksisitenin giderek arttığını gözlemlemiştirlerdir. .

Ortamda HA bulunması durumlarında ise düşük NP konsantrasyonlarının olduğu durumlarda HA konsantrasyonu arttıkça inhibisyon etkisinin azaldığı, hatta aksine alglerde büyüme olduğu gözlenmiştir. Yüksek NP konsantrasyonlarında ise alg inhibisyonunun yine aynı şekilde yüksek oranlarda kaldığı gözlenmiştir. Benzer şekilde Fabrega vd. (2009)'nin HAnın Ag NPlerinin *Pseudomonas fluorescens* bakteri türü üzerindeki etkilerine olan etkilerini incelediği çalışmalarda HA konsantrasyonu arttıkça stabilizasyon artsa da bakteriler üzerindeki toksik etkilerin azaldığı gözlenmiştir. Cupi vd. (2015) de NOMun Ag, ZnO ve TiO₂ NPlerinin *Daphnia magna* üzerindeki toksisitesine olan etkilerini incelediği çalışmalarda 20 mg/L DOM konsantrasyonlarının dahi toksik etkileri tamamen elimine ettiğini gözlemlemiştirlerdir. Wang vd. (2015) de hümik maddelerin polivinilprolidon kaplı Ag NPlerinin *Raphidocelis subcapitata* alg türü üzerindeki toksisitesine olan etkilerini incelediği çalışmalarda hümik maddelerin NP lerin stabilizasyonuna neden olduğunu, ancak aynı zamanda NPlerin toksisitesini engellediğini gözlemlemiştir. Gao vd. (2012)'nin HAnın Ag NPlerin *Ceriodaphnia dubia* su piresi türü üzerindeki toksisitesine etkilerini incelediği çalışmada düşük HA konsantrasyonlarında stabilizasyon olduğu, HA konsantrasyonu arttıkça stabilizasyonun azaldığı, ancak artan HA konsantrasyonuyla birlikte Ag NPlerinin toksisitesinin de azaldığını gözlemlemiştir. Kim vd. (2013) de HAnın Ag NPlerinin Japon medaka embriyoları üzerindeki toksisitesine etkilerini inceledikleri çalışmada HAnın köprülenme etkileriyle toksisiteyi engellediğini gözlemlemiştir. Huang vd. (2016) de

DOMun Ag NPlerinin *Microcystis aeruginosa* üzerindeki toksisitesine olan etkilerini incelediği çalışmalarda NOM konsantrasyonlarının Ag NPlerin toksisitesini azalttığını gözlemlemişlerdir. Zhao vd. (2013)'nin FAnın CuO NPlerinin *Escherichia coli* bakteri türüne olan toksisitesi üzerindeki etkilerini incelediği çalışmada FA varlığının CO NPlerinin toksisitesine engel olduğunu gözlemlemişlerdir. Ma vd. (2003) de FAnın bakırın *Scenedesmus subspicatus* alg türüne olan toksisitesi üzerindeki etkilerini incelediği çalışmalarda FAnın bakırın algler üzerine adsorpsiyonunu engellediğini ve buna bağlı olarak toksisitenin azalmasına neden olduğunu gözlemlemiştir. Lin vd. (2012) de HAnın TiO₂ NPlerinin *Chlorella sp.* alg türüne olan toksisitesine olan etkilerini incelediği çalışmalarda HAnın toksisite etkilerini hafiflettiğini gözlemlemişlerdir. Cerrillo vd. (2016) DOMun TiO₂ ve CeO₂ NPlerinin *P. Subcapitata* alg türüne olan toksisitesi üzerindeki etkilerini incelediği çalışmalarda NOM varlığında TiO₂ toksisitesinin tamamen elimine olduğunu, CeO₂ toksisitesinin ise kısmen elimine olduğunu gözlemlemişlerdir. Neale vd. (2015) de HAnın ZnO NPlerinin *P. subcapitata* alg türüne olan toksisitesine olan etkilerini incelediği çalışmalarda HA varlığında ZnO stabilitesinin artmasına rağmen ZnO toksisitesinin baskılandığını gözlemlemişlerdir. Van Hoecke vd. (2011a, 2011b))'nin HAnın SiO₂ NPlerinin *P. Subcapitata* alg türüne olan toksisitesi üzerindeki etkilerini incelediği çalışmada NOMun alglere adsorbe olarak kalkan görevi gördüğünü ve toksisitenin azalmasına neden olduğunu gözlemlemiştir.

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, sağlık, elektronik, otomotiv ve daha pek çok alanda yaygın kullanıma sahip CuO metal oksit CuO NPLerinin ekosistemin temel yapıtaşlarından olan bir alg türü (*C. vulgaris*) üzerindeki ekotoksik etkileri incelenmiştir. Bu kapsamda farklı su içeriğine sahip SYS içinde problu sonikasyon dispersiyon metodu ile hazırlanmış NPLerin neden olduğu organizma inhibisyonu belirlenmiş, hümik asitlerin CuO NPLerin stabilizasyon durumlarına olan etkisi ve stabilizasyon durumlarına bağlı olarak da organizma inhibisyonuna etkisi tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen tüm bulgular değerlendirilmiş ve sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Metal oksit NPLerin alg inhibisyonu üzerindeki etkileri genel olarak incelendiğinde altta verilen sonuçlar elde edilmiştir:

- Yüksek NP konsantrasyonlarının daha yüksek alg inhibisyonuna sebep olduğu bulunmuştur.
- Alg türünde meydana gelen inhibisyonlar çoğunlukla yüksek NP konsantrasyonlarında (100 mg/L) gerçekleşmiş ve özellikle söz konusu konsantrasyonda alg yapı bütünlüğünün tamamen bozulduğu, alg parçacıklarının sistem içerisine dağıldığı ve/veya NPLer ile agregasyona uğradıkları görülmüştür.

Hümik asitlerin CuO NPLerin stabilizasyonuna etkisi incelendiğinde altta verilen sonuçlar elde edilmiştir:

- Hümik asit konsantrasyonlarının düşük NP konsantrasyonuna sahip örneklerde stabilizasyona neden olduğu, ancak NP konsantrasyonları arttıkça stabilizasyona olan etkisinin azaldığı görülmüştür.
- CuO NPLerin genel olarak 100-1000 nm boyut aralığında olma eğiliminde olduğu, HA varlığında ise başlangıç zamanlarında hızlı bir stabilizasyon olduğu görülmüştür.
- Zamana bağlı olarak HANın CuO NP üzerindeki stabilizasyon etkisinin azaldığı, ve CuO NPLerin 100-1000 nm boyut dağılımı aralığında olduğu görülmüştür.

Hümik asitlerin ve CuO Nplerinin farklı ortam şartlarında alg bulunması ve bulunmaması durumlarındaki zeta potansiyelleri incelendiğinde altta verilen sonuçlar elde edilmiştir.

- CuO Nplerinin pH 2 ve pH 8,3'te yüksüz durumda olduğu görülmüştür. pH 2 – 8,3 arasında CuO Nplerinin pozitif ve kararsız olduğu, pH>8,3 olduğu ortamda ise CuO Nplerinin kararsız negatif yapıdan kararlı negatif yüklü duruma geçiş yaptığı görülmüştür.
- Alglerin yumuşak SYS içinde kararlı ve negatif, orta sert SYS içinde kararsız ve negatif, çok sert SYS içinde ise yüksek kararsızlıkta ve negatif yüklü olduğu görülmüştür.
- CuO Nplerinin farklı SYS içeriğine sahip su örnekleri içinde kararsız halde ve negatif yüklü olduğu tespit edilmiştir.
- CuO Npleri SYS örneklerinde negatif yüklüdür. SYS örnekleri içinde Cu²⁺ iyon salınımının yüksek oranda gerçekleştiği bu nedenle CuO Nplerinin negatif yüklü oldukları düşünülmektedir.
- Hümik asitlerin farklı SYS içeren örneklerde kararlı ve negatif yüklü oldukları görülmüştür.
- Alg, CuO Npleri ve hümik asit içeren karışımın yumuşak SYS içeriğinde kararlı ve negatif yüklü, diğer SYS içeriğinde ise kararsız ve negatif yüklüdür.

Hümik asitlerin CuO Nplerin *Chlorella vulgaris* üzerindeki ekotoksik etkileri incelendiğinde altta verilen sonuçlar elde edilmiştir:

- CuO NP konsantrasyonlarının düşük olduğu (<10 mg/L) durumlarda HA konsantrasyonu arttıkça alg inhibisyonunun azaldığı, hatta bazı durumlarda alglerde üreme olduğu görülmüştür.
- NP konsantrasyonlarının yüksek (100 mg/L) olduğu durumlarda HANın stabilizasyona az bir miktar etkisi olduğu, ancak alg inhibisyonunun yine de yüksek oranlarda kaldığı görülmüştür.

7. KAYNAKLAR

- Abraham, M.H., Green, C.E., Acree, W.E. 2000. Correlation and prediction of the solubility of buckminsterfullerene in organic solvents; estimation of some physicochemical properties. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*: 281–286.
- Acharyulu, N.P.S., Dubey, R.S., Swaminadham, V., Kalyani, R.L., Pratap Kollu, Pammi, S.V.N. 2014. Green Synthesis of Copper oxide Nanoparticles using *Phyllanthusamarus* leaf extract and their antibacterial activity against multidrug resistance bacteria. *Int. J. Eng. Res. Tech.* 3 (4): 639–641.
- Angel, B.M., Vallotton, P., Apte, S.C., 2015. On the mechanism of nanoparticulate CeO₂ toxicity to freshwater algae. *Aquatic Toxicology* 168: 90–97.
- Angelico, R., Ceglie, A., H, J.-Z., Liu, Y.-R., Palumbo, G., 2014. Particle size, charge and colloidal stability of humic acids coprecipitated with Ferrihydrite. 240 R. Angelico et al. / *Chemosphere* 99: 239–247.
- Baalousha, M., 2009. Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: influence of particle concentration, pH and natural organic matter. *Sci. Total Environ.* 407: 2093–2101.
- Baalousha, M., Lead, J.R., 2011. Natural colloids and manufactured nanoparticles in aquatic and terrestrial systems. In: Wilderer, P. (Ed.). *Treatise on Water Science* New York, Elsevier, pp. 89–129.
- Baalousha, M., Manciuola, A., Cumberland, S., Kendall, K., Lead, J.R., 2008. Aggregation and surface properties of iron oxide nanoparticles: influence of pH and natural organic matter. *Environ. Toxicol. Chem.* 27: 1875–1882.
- Bae, E., Park, H.-J., Yoon, J., Kim, Y., Choi, K., Yi, J. 2011. Bacterial uptake of silver nanoparticles in the presence of humic acid and AgNO₃. *Korean J. Chem. Eng.*, 28: 267–271.
- Bao, S., Lu, Q., Fang, T., Dai, H., Zhang, C., 2015. Assessment of the Toxicity of CuO Nanoparticles by Using *Saccharomyces cerevisiae* Mutants with Multiple Genes Deleted. *Appl Environ Microbiol.* 2015 Dec; 81(23): 8098–8107.
- Batley, G.E., Kirby J.K., Mclaughlin M.J. 2011. Fate and Risks of Nanomaterials in Aquatic and Terrestrial Environments. *Accounts of chemical research*, 46: 854–862.
- Bednorz, J.G., Muller, K.A. 1986. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system, *Z. Phys. B* 64: 189–193.
- Belkin A., Hubler A., Bezryadin A. 2015. Self-Assembled Wiggling Nano-Structures and the Principle of Maximum Entropy Production. *Scientific Reports* 5: 8323.
- Berry, A.D., Gaskill, K.D., Holm, R.T., Cukauskas, E.J., Kaplan, R., Henry, R.L. 1988. Formation of high T_c superconducting films by organometallic chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 52: 1743–1745.
- Bian, S.-W., Mudunkotuwa, I.A., Rupasinghe, T., Grassian, V.H., 2011. Aggregation and Dissolution of 4 nm ZnO Nanoparticles in Aqueous Environments:

- Influence of pH, Ionic Strength, Size, and Adsorption of Humic Acid, *Langmuir* 27: 6059–6068.
- Borkow, G., Zatcoff, R.C., Gavia, J. 2009. Reducing the risk of skin pathologies in diabetics by using copper impregnated socks, *Med. Hypotheses* 73: 883–886.
- Bozon-Verduraz, F., Fievet, F., Piquemal, J.Y., Brayner, R., El Kabouss, K., Soumare, Y., Viau, G., Shafeev, G., 2009. Nanoparticles of metal and metal oxides: some peculiar synthesis methods, size and shape control, application to catalysts preparation. *Braz. J. Phys.* 39: 134–140.
- Buzea C., Pacheco I.I., Robbie K. 2007. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases* 2 (4): 17-71.
- Bystrzejewska-Piotrowska, G., Golimowski, J., Urban, P.L., 2009. Nanoparticles: their potential toxicity, waste and environmental management. *Waste Manage.* 29: 2587–2595.
- Campos, E.V.R., de Oliveira, J.L., Fraceto, L.F., 2014. Applications of controlled release systems for fungicides, herbicides, acaricides, nutrients, and plant growth hormones: a review. *Adv. Sci. Eng. Med.* 6: 373–387.
- Canesi, L., Ciacci, C., Fabbri, R., Marcomini, A., Pojana, G., Gallo, G. 2012. Bivalve molluscs as a unique target group for nanoparticle toxicity. *Mar. Environ. Res.*, 76: 16–21.
- CDPR (California Department of Pesticide Regulation) 2009. CDPR Database.
- Cerrillo, C., Barandika, G., Igartua, A., Areitioaurtena, O., Mendoza G., 2016. Towards the standardization of nanoecotoxicity testing: Natural organic matter ‘camouflages’ the adverse effects of TiO₂ and CeO₂ nanoparticles on green microalgae. *Science of the Total Environment* 543: 95–104.
- Chadwick, A.V. ve Savin, S.L.P 2010. Metal oxide nanoparticles, John Wiley and Sons, 1–76.
- Chang, H., Jwo, C.S., Lo, C.H., Tsung, T.T., Kao, M.J., Lin, H.M., 2005. Rheology of CuO Nanoparticle Suspension Prepared by ASNSS. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 10: 128-132.
- Chang, Y.-N., Zhang, M., Xia, L., Zhang, J., Xing, G. 2012. The Toxic Effects and Mechanisms of CuO and ZnO Nanoparticles. *Materials (Basel)*, 5 (12): 2850-2871.
- Cheloni, G., Marti, E., Slaveykova, V.I., 2016. Interactive effects of copper oxide nanoparticles and light to green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Aquatic Toxicology* 170: 120–128.
- Chen, K.L., Elimelech, M., 2007. Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C-60) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions. *J. Colloid Interf. Sci.* 309: 126–134.
- Cupaioli, F.A., Zucca, F.A., Boraschi, D., Zecca, L., 2014. Engineered nanoparticles. How brain friendly is this new guest? *Prog. Neurobiol.*
- Cupi, D., Hartmann, N.B., Baun, A., 2015. The Influence of Natural Organic Matter and Aging on Suspension Stability in Guideline Toxicity Testing of Silver, Zinc

- Oxide, and Titanium Dioxide Nanoparticles with *Daphnia magna* Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 34, No. 3, pp. 497–506.
- de Moraes, S.L., Rezende, M.O.O., 2008. Capillary electrophoresis (CE): a powerful tool to characterize humic acid (HA). J. Brazil Chem. Soc. 19: 24–28.
- de Oliveira, L.C., Sargentini, T., Rosa, A.H., Rocha, J.C., Simoes, M.L., Martin-Neto, L., da Silva, W.T.L., Serudo, R.L., 2007. The influence of seasonality on the structural characteristics of aquatic humic substances extracted from Negro river (Amazon state) waters: interactions with Hg(II). J. Brazil Chem. Soc. 18: 860–868.
- Derenne, S., Tu, T.T.N. 2014. Characterizing the molecular structure of organic matter from natural environments: An analytical challenge. C. R. Geosci. 346: 53–63.
- Dickson, D., Liu, G.L., Li, C.Z., Tachiev, G., Cai, Y., 2012. Dispersion and stability of bare hematite nanoparticles: effect of dispersion tools, nanoparticle concentration, humic acid and ionic strength. Sci. Total Environ. 419: 170–177.
- Diegoli, S., Manciuola, A.L., Begum, S., Jones, I.P., Lead, J.R., Preece, J.A., 2008. Interaction between manufactured gold nanoparticles and naturally occurring organic macromolecules. Sci. Total Environ. 402: 51–61.
- Dimkpa, C.O., McLean, J.E., Latta, D.E., Manangon, E., Britt, D.W., Johnson, W.P., Boyanov, M.I., Anderson, A.J., 2012. CuO and ZnO nanoparticles: phytotoxicity, metal speciation, and induction of oxidative stress in sand-grown wheat. J Nanopart Res (2012) 14:1125.
- Domingos, R., Baalousha, M.A., Yon, J.-N., Lead, J.R., Leppard, G.G., Wilkinson, K.J. 2009. Characterizing manufactured nanoparticles in the environment: multimethod determination of particle sizes. Environ. Sci. Technol., 43: 7277–7284.
- Dwivedi, A.D., Dubey, S.P., Sillanpää, M, Kwon, Y.N., Lee, C., Varma, R.S. 2015. Fate of engineered nanoparticles: implications in the environment. Coord. Chem. Rev. 287: 64-78.
- Ellerbrock, R.H., Gerke, H.H., 2013. Characterization of organic matter composition of soil and flow path surfaces based on physicochemical principles—a review. Adv. Agron. 121, 117–177.
- Esfahani, M.R., Stretz, H.A., Wells, M.J.M., 2015. Abiotic reversible self-assembly of fulvic and humic acid aggregates in low electrolytic conductivity solutions by dynamic light scattering and zeta potential investigation. Science of the Total Environment 537: 81–92.
- Etheridge, M.L., Campbell, S.A., Erdman, A.G., Haynes, C.L., Wolf, S.M., McCullough, J., 2013. The big picture on nanomedicine: the state of investigational and approved nanomedicine products. Nanomed. Nanotechnol. 9: 1–14.
- EU 2002. Algal Inhibition Test. Official Journal of European Commission, Dir 92/69/EEC, C3: p. 1-8.

- EU 2013. European Commission REACH review. COM(2013) 049 final.
- Fabrega, J., Fawcett, S.R., Renshaw, J.C., Lead, J.R., 2009. Silver Nanoparticle Impact on Bacterial Growth: Effect of pH, Concentration, and Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.*, 43: 7285–7290.
- Farre, M., Perez, K., Gajda-Schranz, K., Osorio, V., Kantiani, L., Ginebreda, A., Barcelo, D. 2010. First determination of C60 and C70 fullerenes and N-methylfulleropyrrolidine C60 on the suspended material of wastewater effluents by liquid chromatography hybrid quadrupole linear ion trap tandem mass spectrometry. *J. Hydrol.*, 383: 44–51.
- Franklin, N.M., Rogers, N.T., Apte, S.C., Batley, G.E., Casey, P.E. 2007. Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO and ZnCl₂ to a freshwater microalga (*Pseudokirchnerella subcapitata*): the importance of particle solubility. *Environ. Sci. Technol.*, 41: 8484–8490.
- French, R.A., Jacobson, A.R., Kim, B., Isley, S.L., Penn, R.L., Baveye, P.C. 2009. Influence of ionic strength, pH, and cation valence on aggregation kinetics of titanium dioxide nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.*, 43: 1354–1359.
- Gao, J., Youn, S., Hovsepyan, A., Llaneza, V.L., Wang, Y., Bitton, G., Bonzongo, J.C.J., 2009. Dispersion and toxicity of selected manufactured nanomaterials in Natural River water samples: effects of water chemical composition. *Environ. Sci. Technol.* 43: 3322–3328.
- Gao, J., Powers, K., Wang, Y., Zhou, H.Y., Roberts, S.M., Moudgil, B.M., Koopman, B., Barber, D.S., 2012. Influence of Suwannee River humic acid on particle properties and toxicity of silver nanoparticles. *Chemosphere* 89: 96–101.
- Ghosh, S., Mashayekhi, H., Bhowmik, P., Xing, B.S., 2010. Colloidal stability of Al₂O₃ nanoparticles as affected by coating of structurally different humic acids. *Langmuir* 26: 873–879.
- Gobin, A., Campling, P., Janssen, L., Desmet, N., van Delden, H., Hurkens, J., Lavelle, P., Berman, S. 2011. Soil organic matter management across the EU – best practices, constraints and trade-offs, Final Report for the European Commission’s DG Environment, September 2011.
- Gottschalk, F., Ort, C., Scholz, R.W., Nowack, B. 2011. Engineered nanomaterials in rivers; Exposure scenarios for Switzerland at high spatial and temporal resolution. *Environ. Pollut.*, 159: 3439–3445.
- Grillo, R., dos Santos, N.Z.P., Maruyama, C.R., Rosa, A.H., de Lima, R., Fraceto, L.F., 2012. Poly(epsilon-caprolactone)nanocapsules as carrier systems for herbicides: physico-chemical characterization and genotoxicity evaluation. *J. Hazard. Mater.* 231: 1–9.
- Grillo, R., Pereira, A.E.S., Nishisaka, C.S., Lima, R., Oehlke, K., Greiner, R., Fraceto, L.F., 2014. Chitosan/tripolyphosphate nanoparticles loaded with paraquat herbicide: an environmentally safer alternative for weed control. *J. Hazard Mater.* 278: 163–171.

- Gupta, A.K.R 2014. Detailed Project Profiles on 9 Selected Chemical Industries (2nd Revised Edition). Niir Project Consultancy Services, pp. 120-124, Delhi.
- Han, Y., Kim, D., Hwang, G., Lee, B., Eom, I., Kim, P.J., Tong, M., Kim, H., 2014. Aggregation and dissolution of ZnO nanoparticles synthesized by different methods: Influence of ionic strength and humic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 451: 7–15.
- Handy, R.D., Cornelis G., Fernandes, T., Tsyusko, O., Decho, A., Sabo-Attwood, T., Metcalfe, C., Steevens, J.A., Klaine, S.J., Koelmans, A.A., Horne, N. 2012. Ecotoxicity test methods for engineered nanomaterials: Practical experiences and recommendations from the bench. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(1): 15-31.
- Handy, R.D., Owen, R., Valsami-Jones, E., 2008. The ecotoxicology of nanoparticles and nanomaterials: current status, knowledge gaps, challenges, and future needs. *Ecotoxicology* 17: 315–325.
- Holbrook, D.R., Murphy, K.E., Morrow, J.B., Cole, K.D. 2008. Trophic transfer of nanoparticles in a simplified invertebrate food web. *Nat. Nanotechnol.*, 3: 352–355.
- Hu, J.D., Zevi, Y., Kou, X.M., Xiao, J., Wang, X.J., Jin, Y., 2010. Effect of dissolved organic matter on the stability of magnetite nanoparticles under different pH and ionic strength conditions. *Sci. Total Environ.* 408: 3477–3489.
- Huang, T., Sui, M., Yan, X., Zhang, X., Yuan, Z., 2016. Anti-algae efficacy of silver nanoparticles to *Microcystis aeruginosa*: Influence of NOM, divalent cations, and pH. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 509: 492–503.
- Hübner A.W., Osuagwu O. 2010. Digital quantum batteries: Energy and information storage in nanovacuum tube arrays. *Complexity*, 15(5): 48-55.
- Hyung, H., Kim, J.H., 2008. Natural organic matter (NOM) adsorption to multiwalled carbon nanotubes: effect of NOM characteristics and water quality parameters. *Environ. Sci. Technol.* 42: 4416–4421.
- Irache, J.M., Esparza, I., Gamazo, C., Agueros, M., Espuelas, S., 2011. Nanomedicine: Novel approaches in human and veterinary therapeutics. *Vet. Parasitol.* 180: 47–71.
- Isaacson, C.W., Kleber, M., Field, J.A., 2009. Quantitative analysis of fullerene nanomaterials in environmental systems: a critical review. *Environ. Sci. Technol.* 43: 6463–6474.
- Ishihara, T., Higuchi, M., Takagi, T., Ito, M., Nishiguchi, H., Takita, T. 1998. Preparation of copper oxide thin films on porous BaTiO₃ by self-assembled multilayer film formation and application as a CO₂ sensor. *J. Mater. Chem.* 8: 2037–2042.
- Ishihara, T., Kometani, K., Hashida, M., Takita, Y. 1991. Application of mixed oxide capacitor to the selective carbon dioxide sensor: I. Measurement of carbon dioxide sensing characteristics. *J. Electrochem. Soc.* 138: 173–176.

- ISO Nanotechnologies 2008. Terminology and definitions for nano-objects; Nanoparticle, nanofibre and nanoplate, ISO/TS 27687, 2008 (E). International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 4 pages.
- Jansen, M. 2002. A concept for synthesis planning in solid-state chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41(20): 3746.
- Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y.S., Dufresne, A., Danquah, M.K. 2018. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 9: 1050–1074.
- Jiang, C., Aiken, G.R., Hsu-Kim, H., 2015. Effects of Natural Organic Matter Properties on the Dissolution Kinetics of Zinc Oxide Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 49: 11476–11484.
- Jiang, X.J., Tong, M.P., Kim, H., 2012. Influence of natural organic matter on the transport and deposition of zinc oxide nanoparticles in saturated porous media. *J. Colloid Interf. Sci.* 386: 34–43.
- Jolivet, J.P., Cassaignon, S., Chanéac, C., Chiche, D., Durupthy, O., Portehault, D. 2010. Design of metal oxide nanoparticlues : control of size, shape, srystalline structure and functionalization by aqueous chemistry. *Compte-Rendu de Chimie de l'Académie des Sciences*, Vol. 13: 40-51.
- Judy, J.D., Unrine, J.M., Bertsch, P.M. 2011. Evidence for biomagnification of gold nanoparticles within a terrestrial food chain. *Environ. Sci. Technol.*, 45: 776–781.
- Kah, M., Hofmann, T., 2014. Nanopesticide research: current trends and future priorities. *Environ. Int.* 63: 224–235.
- Kah, M., Beulke, S., Tiede, K., Hofmann, T., 2013. Nanopesticides: state of knowledge, environmental fate, and exposure modeling. *Crit. Rev. Environ. Sci. Tech.* 43: 1823–1867.
- Kasemets, K., Suppi, S., Künnis-Beres, K., Kahru, A., 2013. Toxicity of CuO nanoparticles to yeast *Saccharomyces cerevisiae* BY4741 wild-type and its nine isogenic single-gene deletion mutants. *Chem Res Toxicol.* 2013 Mar 18; 26(3):356-67.
- Khot, L.R., Sankaran, S., Maja, J.M., Ehsani, R., Schuster, E.W., 2012. Applications of nanomaterials in agricultural production and crop protection: a review. *Crop Prot.* 35: 64–70.
- Kim, B., Park, C.-S., Murayama, M., Hochella, M.F. 2008. Discovery and characterization of silver sulfide nanoparticles in final sewage sludge products. *Environ. Sci. Technol.*, 44: 7509–7514.
- Kim, J.Y., Kim, K.T., Lee, B.G., Lim, B.J., Kim, S.D., 2013. Developmental toxicity of Japanese medaka embryos by silver nanoparticles and released ions in the presence of humic acid. *Ecotox Environ. Safe* 92: 57–63.
- Kiser, M.A., Westerhoff, P., Benn, T., Wang, Y., Perez-Rivera, J., Hristovski, K. 2009. Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.*, 43: 6757–6763.

- Klaine, S.J., Alvarez, P.J.J., Batley, G.E., Fernandes, T.F., Handy, R.D., Lyon, D., Mahendra, S., McLaughlin, M.J., Lead, J.R. 2008. Nanomaterials in the environment: behaviour, fate, bioavailability and effects. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27: 1825–1851.
- Kumar, A., Sawant, K.K., 2013. Solid lipid nanoparticle-incorporated gel: the future treatment for skin infections? *Nanomedicine-UK* 8: 1901–1903.
- Kumar, R.V., Elgamiel, R., Diamant, Y., Gedanken, A., Norwig, J. 2001. Sonochemical preparation and characterization of nanocrystalline copper oxide embedded in poly(vinyl alcohol) and its effect on crystal growth of copper oxide, *Langmuir* 17: 1406–1410.
- Lee, D., Kim, J.-W., Kim, B.G. 2006. A New Parameter to Control Heat Transport in Nanofluids: Surface Charge State of the Particle in Suspension. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110: 4323–4328.
- Levard, C., Reinsch, B.C., Michel, F.M., Oumahi, C., Lowry, G.V., Brown, G.E. 2011. Sulfidation processes of PVP-coated silver nanoparticles in aqueous solution: impact on dissolution rate. *Environ. Sci. Technol.*, 45: 5260–5266.
- Li, K.G., Chen, Y.S., 2012. Effect of natural organic matter on the aggregation kinetics of CeO₂ nanoparticles in KCl and CaCl₂ solutions: measurements and modeling. *J. Hazard. Mater.* 209: 264–270.
- Lin, D.H., Ji, J., Long, Z.F., Yang, K., Wu, F.C., 2012. The influence of dissolved and surface-bound humic acid on the toxicity of TiO₂ nanoparticles to *Chlorella* sp. *Water Res.* 46: 4477–4487.
- Lövestam, G., Rauscher, H., Roebben, G., Klüttgen, B.S., Gibson, N., Putaud, J.P., Stamm, H., 2010. Considerations on a Definition of Nanomaterial for Regulatory Purposes. Publications Office of the European Union, Luxembourg.
- Lyon D., Hubler A. 2013. Gap size dependence of the dielectric strength in nano vacuum gaps. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 20 (4): 1467–1471.
- Ma, M., Zhu, W., Wang, Z., Witkamp, G.J., 2003. Accumulation, assimilation and growth inhibition of copper on freshwater alga (*Scenedesmus subspicatus* 86.81 SAG) in the presence of EDTA and fulvic acid. *Aquatic Toxicology* 63: 221–228.
- Ma, P.C., Siddiqui, N.A., Marom, G., Kim, J.K., 2010. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review. *Compos. Part A-Appl. S* 41: 1345–1367.
- Malandrino, G., Condorelli, G.G., Lanza, G., Fragala, I.L. 1997. Growth of epitaxial TlBaCaCopper oxide a-axis oriented films on LaAlO₃ buffer layers grown on SrTiO₃(100) substrates, *J. Alloys Compd.* 251: 314–316.
- Malandrino, G., Condorelli, G.G., Lanza, G., Fragala, I.L., Uccio, U.S., Valentino, M. 1997. Effect of Ba-Ca-Cu precursor matrix on the formation and properties of superconducting Tl₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_x films – a combined metal organic

- chemical-vapordeposition and thallium vapor diffusion approach, *J. Alloys Compd.* 251: 332–336.
- Mangematin, V., Walsh, S. 2012. The future of nanotechnologies. *Technovation* 32: 157–160.
- Martin-Neto, L., Vieira, E.M., Sposito, G., 1994. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: a spectroscopic study. *Environ. Sci. Technol.* 28: 1867–1873.
- Matilainen, A., Vepsäläinen, M., Sillanpää, M. 2010. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review. *Adv. Colloid Interf.* 159: 189–197.
- Maynard, A.D., 2011. Don't define nanomaterials. *Nature* 475: 31.
- Mohd Omar, F., Abdul Aziz, H., Stoll, S., 2014. Aggregation and disaggregation of ZnO nanoparticles: influence of pH and adsorption of Suwannee River humic acid. *Sci. Total Environ.* 468–469: 195–201.
- Mueller, N.C., Nowack, B. 2008. Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, 42: 4447–4453.
- Musa, A.O., Akomolafe, T., Carter, M.J. 1998. Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and chemical properties. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 51: 305–316.
- Navrotsky, A., Ma, C., Lilova, K., Birkner, N. 2010. Nanophase transition metal oxides show large thermodynamically driven shifts in oxidation-reduction equilibria. *Science*, 330(6001):199-201.
- Neale, P.A., Jämting, Å.K., O'Malley, E., Herrmann, J., Escher, B.I., 2015. Behaviour of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in the presence of wastewater derived organic matter and implications for algal toxicity. *Environ. Sci.: Nano*, 2: 86–93.
- Nichols, H.W., Bold, H.C. 1965. *Trichosarcina polymorpha* Gen. et Sp. Nov. *J. Phycol.* 1: 34-38.
- Nowack, B., Bucheli, T.D., 2007. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environ. Pollut.* 150: 5–22.
- NRC 2012. Committee to Develop A Research Strategy for Environmental, Health, and Safety Aspects of Engineered Nanomaterials, A Research Strategy for Environmental, Health, and Safety Aspects of Engineered Nanomaterials, National Academy of Sciences.
- O'Brien, N.J., Cummins, E.J. 2010. Ranking initial environmental and human health risk resulting from environmentally relevant nanomaterials. *J. Environ. Sci. Health, A*, 45: 992–1007.
- OECD 2002. Algal Inhibition Test Official journal of European Commission. 92/69EEC, C3: 1-8.
- OECD 2009. Environment, Health and Safety Publications Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials, No:25, Guidance manual for the Testing of Manufactured Nanomaterials: OECD Sponsorship Programme.

- Omar, F.M., Hamidi, A.A., Serge, S., 2013. Behavior of ZnO Nanoparticles in Aqueous Environments: Influence of pH and Adsorption of Humic Acid. *Scientific.Net, Materials Science and Engineering*.
- Ottofuelling, S., von der Kammer, F., Hofmann, T. 2011. Commercial titanium dioxidenanoparticles in both natural and synthetic water: comprehensive multidimensional testing and prediction of aggregation behavior. *Environmental Science & Technology*, 45: 10045–10052
- Paques, J.P., van der Linden, E., van Rijn, C.J., Sagis, L.M., 2014. Preparation methods of alginate nanoparticles. *Adv. Colloid Interf. Sci.*
- Patzke, G.R., Zhou, Y., Kontic, R., Conrad, F. 2011. Oxide nanomaterials: synthetic developments, mechanistic studies, and technological innovations. *Angew Chem Int Ed Engl.*, 50(4):826-59.
- Peng, C., Shen, C., Zheng, S., Yang, W., Hu, H., Liu, J., Shi, J., 2017. Transformation of CuO Nanoparticles in the Aquatic Environment: Influence of pH, Electrolytes and Natural Organic Matter. *Nanomaterials (Basel)*. 2017 Oct; 7(10): 326.
- Pereira, A.E., Grillo, R., Mello, N.F., Rosa, A.H., Fraceto, L.F., 2014. Application of poly(epsilon-caprolactone) nanoparticles containing atrazine herbicide as an alternative technique to control weeds and reduce damage to the environment. *J. Hazard. Mater.* 268: 207–215.
- Polarz, S. 2011. Shape Matters: Anisotropy of the Morphology of Inorganic Colloidal Particles – Synthesis and Function. *Adv. Funct. Mater.*, 21: 3214–3230
- Probst, C.E., Zrazhevskiy, P., Bagalkot, V., Gao, X.H., 2013. Quantum dots as a platform for nanoparticle drug delivery vehicle design. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 65: 703–718.
- Quik, J.T.K., Lynch, I., Van Hoecke, K., Miermans, C.J.H., De Schampelaere, K.A.C., Janssen, C.R., Dawson, K.A., Stuart, M.A.C., Van de Meent, D., 2010. Effect of natural organic matter on cerium dioxide nanoparticles settling in model fresh water. *Chemosphere* 81: 711–715.
- Quik, J.T.K., Stuart, M.C., Wouterse, M., Peijnenburg, W., Hendriks, A.J., Van de Meent, D. 2012. Natural colloids are the dominant factor in the sedimentation of nanoparticles. *Environ. Toxicol. Chem.*, 31: 1019–1022.
- Rao, J.P., Geckeler, K.E., 2011. Polymer nanoparticles: preparation techniques and size-control parameters. *Prog. Polym. Sci.* 36: 887–913.
- Rao, C.N.R., Vivekchand, S.R.C., Biswas, K. and Govindaraj, A. 2007. Synthesis of inorganic nanomaterials. *Dalton Trans.*, 2007: 3728-3749.
- Ren, G., Hu, D., Cheng, E.W.C., Vargas-Reus, M.A., Reip, P., Allaker, R.P. 2009. Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 33 (6): 587-590.
- Ritson, J.P., Graham, N.J.D., Templeton, M.R., Clark, J.M., Gough, R., Freeman, C., 2014. The impact of climate change on the treatability of dissolved organic matter (DOM) in upland water supplies: a UK perspective. *Sci. Total Environ.* 473: 714–730.

- Rocha, J.C., Rosa, A.H., Cardoso, A.A., 2009. *Introdução à Química Ambiental*. Bookman, Porto Alegre.
- Roco, M.C. 2011. The long view of nanotechnology development: the national nanotechnology initiative at 10 years. *J. Nanopart. Res.* 13: 427–445.
- Rogers, N.J., Franklin, N.M., Apte, S.C., Spadaro, D., Angel, B., Batley, G.E., Lead, J.R., Baalousha, M. 2010. Behaviour and toxicity to algae of nanoparticulate CeO₂ in freshwater. *Environ. Chem.*, 7: 50–60.
- Rosa, A.H., Goveia, D., Bellin, I.C., Tonello, P.S., Antunes, M.L.P., Filho, N.L.D., Filho, U.P.R., 2007. Stability study of Cu(II), Cd(II), Mn(II) and Ni(II) complexed by aquatic humic substances using organomodified cellulose membranes. *Quim. Nova* 30: 59–65.
- Safi, C., Zebib, B., Merah, O., Pontalier, P. Y., Vaca-Garcia, C. 2014. Morphology, composition, production, processing and applications of *Chlorella vulgaris*: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 35: 265-278.
- Saini R., Saini S., Sharma S. 2010. Nanotechnology: The future medicine. *Journal of Cutaneous and Aesthetic Surgery*, 3 (1): 32-33.
- Saleh, N.B., Pfefferle, L.D., Elimelech, M., 2008. Aggregation kinetics of multiwalled carbon nanotubes in aquatic systems: measurements and environmental implications. *Environ. Sci. Technol.* 42: 7963–7969.
- Santschi, P.H., Guo, L., Means, J.C., Ravichandran, M., 1999. Natural organic matter binding of trace metals and trace organic contaminants in estuaries. In: Bianchi, T.S., Pennock, J.R., Twilley, R.R. (Eds.). *Biogeochemistry of Gulf of Mexico Estuaries*. John Wiley & Sons, pp. 347–380.
- Sayes, C.M., Fortner, J.D., Guo, W., Lyon, D., Boyd, A.M., Ausman, K.D., Tao, Y.J., Sitharaman, B., Wilson, L.J. 2004. The differential cytotoxicity of water-soluble fullerenes. *Nano Lett.*, 4: 1881–1887.
- SCENIHR, EU - Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks, *Risk Assessment of Products of Nanotechnologies*, 2009.
- Schwabe, F., Schulin, R., Limbach, L.K., Stark, W., Burge, D., Nowack, B., 2013. Influence of two types of organic matter on interaction of CeO₂ nanoparticles with plants in hydroponic culture. *Chemosphere* 91: 512–520.
- Senesi, N., Loffredo, E., 2005. Metal ion complexation by soil humic substances. In: Sparks, D.L., Tabatabai, M.A. (Eds.). *Chemical Processes in Soil*, Madison, WI, pp. 563–618.
- Shinn E., Hübler A., Lyon D., Perdekamp M.G., Bezryadin A., Belkin A. 2012. Nuclear energy conversion with stacks of graphene nanocapacitors. *Complexity*, 18 (3), 24-27.
- Sousa, V.S., Teixeira, M.R., 2013. Aggregation kinetics and surface charge of CuO nanoparticles: the influence of pH, ionic strength and humic acids. *Environmental Chemistry*. 10(4): 313-322.
- Stevenson, F. J. 1995. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, Second Edition. *J. Chem. Educ.*, 72 (4), p A93

- Tamaki, J., Shimano, K., Yamada, Y., Yamamoto, Y., Miura, N., Yamazoe, N. 1998. Dilute hydrogen sulfide sensing properties of copper oxide-SnO₂ thin film prepared by low pressure evaporation method, *Sensors Actuators B Chem.* 49: 121–125.
- Tipping, E., Higgins, D.C. 1982. The effect of adsorbed humic substances on the colloid stability of haematite particles. *Colloids Surf.*, 5: 85–92.
- van den Berg, L.J.L., Shotbolt, L., Ashmore, M.R., 2012. Dissolved organic carbon (DOC) concentrations in UK soils and the influence of soil, vegetation type and seasonality. *Sci. Total Environ.* 427: 269–276.
- von der Kammer, F., Ottofuelling, S., Hofmann, T. 2010. Assessment of the Physico-Chemical Behavior of Titanium Dioxide Nanoparticles in Aquatic Environments Using Multi-dimensional Parameter Testing. *Environmental Pollution*, Vol. 158, Iss.12: 3472–3481.
- Van Hoecke, K., De Schamphelaere, K.A.C., Ramirez-Garcia, S., Van der Meeren, P., Smagghe, G., Janssen, C.R., 2011a. Influence of alumina coating on characteristics and effects of SiO₂ nanoparticles in algal growth inhibition assays at various pH and organic matter contents. *Environ. Int.* 37: 1118–1125.
- Van Hoecke, K., De Schamphelaere, K.A.C., Van der Meeren, P., Smagghe, G., Janssen, C.R., 2011b. Aggregation and ecotoxicity of CeO₂ nanoparticles in synthetic and natural waters with variable pH, organic matter concentration and ionic strength. *Environ. Pollut.* 159: 970–976.
- Wandruszka, R.V. 2000. Humic acids: their detergent qualities and potential uses in pollution remediation. *Geochem. Trans.* 2: 1–10.
- Wang, L., Wang, M., Peng, C., Pan, J., 2013. Toxic Effects of Nano-CuO, Micro-CuO and Cu²⁺ on *Chlorella* sp. *Journal of Environmental Protection*, 4: 86–91.
- Wang, Q., Cissoko, N., Zhou, M., Xu, X.H., 2011. Effects and mechanism of humic acid on chromium (VI) removal by zero-valent iron (Fe⁰) nanoparticles. *Phys. Chem. Earth* 36: 442–446.
- Wang, Y., Zhu, L.Y., Dong, Z., Xie, S.Y., Chen, X.J., Lu, M.M., Wang, X.F., Li, X.H., Zhou, W.Z., 2012. Preparation and stability study of norfloxacin-loaded solid lipid nanoparticle suspensions. *Colloid Surface B* 98, 105–111.
- Wang, Y.G., Li, Y.S., Pennell, K.D. 2008. Influence of electrolyte species and concentration on the aggregation and transport of fullerene nanoparticles in quartz sands. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27: 1860–1867.
- Wang, Z., Quik, J.T.K., Song, L., Van Den Brandhof, E.-J., Wouterse, M., Peijnenburg, W.J.G.M., 2015. Humic Substances Alleviate the Aquatic Toxicity of Polyvinylpyrrolidone-Coated Silver Nanoparticles to Organisms of Different Trophic Levels. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 34, No. 6, pp. 1239–1245.
- Xu, B., Song, R.G., Wang, C., 2012. Preparation and characterization of Ag, Au and Ti metal nanoparticles colloids by pulsed laser ablation in liquids. *Adv. Mater. Pts.1–3* (415–417): 648–651.

- Yang, K., Lin, D., Xing, B. 2009. Interactions of humic acid with nanosized inorganic oxides. *Langmuir*, 25: 3571–3576.
- Yang, S.P., Bar-Ilan, O., Peterson, R.E., Heideman, W., Hamers, R.J., Pedersen, J.A., 2013a. Influence of humic acid on titanium dioxide nanoparticle toxicity to developing zebrafish. *Environ. Sci. Technol.* 47: 4718–4725.
- Zhao, J., Wang, Z.Y., Dai, Y.H., Xing, B.S., 2013. Mitigation of CuO nanoparticle-induced bacterial membrane damage by dissolved organic matter. *Water Res.* 47: 4169–4178.
- Zheng, X.G., Xu, C.N., Tomokiyo, Y., Tanaka, E., Yamada, H., Soejima, Y. 2000. Observation of charge stripes in cupric oxide, *Phys. Rev. Lett.* 85: 5170–5173.
- Zhou, D.X., Keller, A.A., 2010. Role of morphology in the aggregation kinetics of ZnO nanoparticles. *Water Res.* 44: 2948–2956.
- Zhu, X., Wang, J., Zhang, X., Chang, Y., Chen, Y. 2010. Trophic transfer of TiO₂ nanoparticles from daphnia to zebrafish in a simplified freshwater food chain. *Chemosphere*, 79: 928–933.

ÖZGEÇMİŞ

EDİZ KÜMÜK
ediz.3x@gmail.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2015-2018	Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği ABD, Antalya
Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2009-2013	Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya

ESERLER

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

1- KümüK, E. and Erdem, A. The Effects of Humic Acid on CuO Nanoecotoxicity to *Chlorella vulgaris*, VIII. International Symposium on Ecology and Environmental Problems (ISEEP 2018), 4–7 October 2017, Canakkale, Turkey.