

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENDÜSTRİYEL KENT ATMOSFERİNDE MİKROPLASTİK VE
SEÇİLİ ORGANİK KİRLETİCİ KONSANTRASYONLARININ
BELİRLENMESİ VE ARALARINDAKİ İLİŞKİLERİN
İNCELENMESİ

İŞİL ÇELİK SAĞLAM
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENDÜSTRİYEL KENT ATMOSFERİNDE
MİKROPLASTİK VE SEÇİLİ ORGANİK
KİRLLETİCİ KONSANTRASYONLARININ
BELİRLENMESİ VE ARALARINDAKİ
İLİŞKİLERİN İNCELENMESİ

IŞIL ÇELİK SAĞLAM
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. BANU ÇETİN

GEBZE
2023

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**DETERMINATION OF MICROPLASTICS
AND SELECTED ORGANIC POLLUTANTS
CONCENTRATIONS IN INDUSTRIAL
URBAN ATMOSPHERE AND
INVESTIGATION OF THEIR
RELATIONSHIPS**

İŞİL ÇELİK SAĞLAM
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

**THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. BANU ÇETİN**

**GEBZE
2023**



DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 02/06/2023 tarih ve 2023/31 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 12/06/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Işıl ÇELİK SAĞLAM'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr. Banu ÇETİN

ÜYE

: Doç. Dr. Çiğdem BALÇIK

ÜYE

: Doç. Dr. Mihriban CİVAN

ÜYE

: Doç. Dr. Pınar ERGENEKON

ÜYE

: Doç. Dr. Sema YURDAKUL

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Organik kirleticiler ve mikroplastikler insan faaliyetleri sonucu çevreye salınır ve çoğunlukla endüstri bölgeleri, şehir tozları ve trafiği yoğun olan bölgelerde bulunurlar. Bu çalışmada daha önce sucul ortamlarda incelenmiş ve ciddi bir tehlike potansiyeline sahip olduğu görülmüş mikroplastikler soluduğumuz hava ortamında incelenmiştir. Bu doğrultuda dış hava ortamında mikroplastiklerin seçili bazı organik kirleticiler (PAHlar, PCBler, PBDEler ve ftalatlar) ile ilişkilerini değerlendirmek amacıyla, Gebze Teknik Üniversitesi kampüsünde yüksek hacimli hava örnekleme cihazı ile dört mevsim örnekler alınıp incelenmiştir. Ön işlem yapıp Nil Kırmızısı ile boyama yapıldıktan sonra Floresan mikroskobu altında sayımı yapılan Mikroplastiklerin ortalama konsantrasyon değeri 14988 MP/m^3 'tür ($2603\text{-}58270 \text{ MP/m}^3$ aralığında değişmektedir). Kirleticilerin birbirleriyle ilişkisinin incelenmesi aşamasında; Ftalat esterler ile mikroplastiklerin korelasyonu incelendiğinde Bis 2 metoksietil ftalat, di heksil ftalat ve Di n oktil ftalat ile %99 güven aralığında, Bis 2 butoksietil ftalat ile de %95 güven aralığında anlamlı bir korelasyonu bulunmuştur. PAHlar ile anlamlı korelasyon bulunmamasına karşın yapılan faktör analizi sonucunda naftalin ve asenaften ile aynı faktörde oldukları bulunmuştur. PCBler ve PBDEler ile herhangi bir korelasyona rastlanmamıştır. Faktör analizinde ise düşük faktör yükü ile de olsa BDE-47, BDE-99 ve BDE-100 ile aynı faktörde bulunmuşlardır. Sonuç olarak mikroplastiklerin havada çok küçük boyutlarda ve yüksek miktarlarda bulunduğu görülmüştür. İncelenen mikroplastik parçacıklarının yaklaşık %98'i $20 \mu\text{m}$ 'den küçüktür. Bu tür küçük boyutlar havada asılı kalabilir, kolayca taşınabilir ve en önemlisi kolayca solunabilir. Hava ortamında insan sağlığını tehdit edebilecek yüksek miktarlarda mikroplastikler gözlenmiş olup bu konuda daha detaylı çalışmaların yapılması gerekmektedir.

Anahtar Kelimeler: PAHlar, PCBler, PBDEler, Ftalatlar, Mikroplastikler.

SUMMARY

Organic pollutants and Microplastics are emitted into the environment as a result of human activities and are mostly found in industrial areas, urban dust and areas with heavy traffic. In this study, microplastics, which were previously examined in aquatic environments and found to have a serious potential for danger, were examined in the air we breathe. Accordingly, in order to evaluate the relationship of microplastics with selected organic pollutants such as PAHs, PCBs, PBDEs and phthalates in the outdoor environment, samples were taken and examined in all seasons with a high-volume air sampling device on the campus of Gebze Technical University. After pre-treatment and staining with Nile Red, the average concentration value of Microplastics counted under a fluorescent microscope was 14988 MP/m³ (in the range of 2603-58270 MP/m³). The correlation between phthalates and microplastics was examined and a significant correlation was found with Bis 2 methoxyethyl phthalate, di hexyl phthalate and Din octyl phthalate at 99% confidence interval and with Bis 2 butoxyethyl phthalate at 95% confidence interval. Although there was no significant correlation with microplastics and PAHs, it was found that they were in the same factor with naphthalene and acenaphthene in factor analysis. No correlation was found with PCBs and PBDEs. In factor analysis, they were loaded in the same factor as BDE-47, BDE-99 and BDE-100, but with a low factor load. As a consequence, it is found that 98% microplastic particles examined in campus samples are smaller than 20 µm. Such particles smaller than 10 µm can be suspended in the air, easily transported and, most importantly, easily inhaled. Therefore, microplastics that can threaten human health in high amounts have been observed in the air and more detailed studies should be carried on this subject.

Keywords: PAHs, PCBs, PBDEs, Phthalates, Microplastics.

TEŞEKKÜR

Öncelikle doktora eğitimim boyunca desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisiyle bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Banu ÇETİN'e

118Y146 No'lu Proje ile tezimi destekleyen TÜBİTAK'a

Lisansüstü eğitimime başladığımdan beri akademik destekleri ve gösterdikleri ilgiden dolayı saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ ve Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e

Doktora çalışmam sırasında tecrübe ve bilgilerinden yararlandığım saygıdeğer hocalarım Doç. Dr. Meral YURTSEVER, Doç. Dr. Mihriban CİVAN ve Doç. Dr. Sema YURDAKUL'a

Tez yazım sürecinde ve çalışmalarımda bana katlanan ve destek veren ofis arkadaşım Dr. Cevdet DOĞAN'a

Akademide tanıştığım, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım aynı zamanda manevi destekleriyle hep yanımda hissettiğim dostlarım Dr. Hacer ŞAKAR, Doç. Dr. Çiğdem BALÇIK, Doç. Dr. Bahar ÖZBEY ÜNAL, Dr. Çisel İSKURT ve Arş. Gör. Gizem ÇELİK'e

Beni bu günlere getiren maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen her zaman arkamda duran annem Songül ÇELİK, babam Halis ÇELİK ve bir tanecik kardeşim Esra ÇELİK'e

Akademik çalışmalarımın başından beri beni destekleyen gösterdiği fedakârlığı ve sevgisiyle çalışmalarına katkı sağlayan sevgili eşim M. Ali SAĞLAM'a

Son olarak doğduğu günden beri hayatıma neşe saçıyan çalışmalarım için motivasyonumu arttıran minik bebeğim Ali Deniz SAĞLAM'a

Tüm içtenliğimle sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	V
SUMMARY	Vi
TEŞEKKÜR	Vii
İÇİNDEKİLER	Viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	Xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	Xiii
TABLolar DİZİNİ	Xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç ve Kapsam	3
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1. Hava Kirliliği	4
2.1.1. Hava Kirleticileri	4
2.1.2. Hava Kirliticileri Örnekleme Yöntemleri	5
2.2. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAHlar)	5
2.2.1. PAHların Kimyasal Yapısı	6
2.2.2. PAHların Kaynakları ve Sağlık Etkisi	8
2.3. Poliklorlu Bifeniller (PCBler)	9
2.3.1. PCBlerin Kimyasal Yapısı	9
2.3.2. PCBlerin Kaynakları ve Sağlık Etkisi	11
2.4. Polibromlu Difenil Eterler (PBDEler)	12
2.4.1. PBDElerin Kimyasal Yapısı	14
2.4.2. PBDElerin Kaynakları ve Sağlık Etkisi	14
2.5. Ftalatlar	15
2.5.1. Ftalatların Kimyasal Yapısı	16
2.5.2. Ftalatların Kaynakları ve Sağlık Etkileri	17
2.6. Mikroplastikler	18
2.6.1. Mikroplastiklerin Kimyasal Yapısı	20
2.6.2. Mikroplastiklerin Kaynakları ve Sağlık Etkileri	20

2.6.3.	Mikroplastiklerin Çevresel Ortamdaki Varlığı	21
2.6.4.	Mikroplastiklerin Tanımlanması	23
2.6.4.1.	Mikroplastik Ayırma İşlemleri	26
2.6.4.2.	Program Yardımıyla Boyut inceleme ve Sayım	27
2.6.4.3.	Optik Teknikler	27
2.6.4.4.	Nil Kırmızısı ile Boyama Tekniği İle Mikroplastik İnceleme	28
2.6.4.5.	Rose Bengal (RB) boyama tekniği ile Mikroplastik inceleme	29
2.6.4.6.	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	30
2.6.4.7.	Raman Spektroskopisi	31
2.6.4.8.	Piroliz Gazı Kromatografisi (Pyr-Gc-MS) Spektrometresi	31
2.7.	Mikroplastiklerle ilgili Literatür Çalışmaları	32
3.	MATERYAL VE METOD	39
3.1.	Örnekleme	39
3.1.1.	Örnekleme Bölgesi	39
3.1.2.	Yüksek Hacimli Hava Örnekleme Cihazı ile Örnekleme	40
3.1.3.	Örnekleme Sistematiği	43
3.2.	Meteorolojik Verilerin Ölçülmesi	44
3.3.	Örneklerin Analize Hazırlanması ve Analizlenmesi	45
3.3.1.	Organik Kirleticilerin Analizleri	45
3.3.2.	GC/MS Parametrelerinin Düzenlenmesi	47
3.3.3.	Mikroplastik Analizleri	49
3.3.4.	Mikroplastiklerin Organik Kirleticilerle İlişkinin Değerlendirilmesi	50
4.	BULGULAR	52
4.1.	Meteoroloji Verileri	52
4.2.	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Konsantrasyon Değerleri	57
4.3.	Poliklorlu Bifenil Konsantrasyon Değerleri	66
4.4.	Polibromlu Difenil Eterler Konsantrasyon Değerleri	79
4.5.	Ftalat Konsantrasyon Değerleri	85
4.6.	Mikroplastik Konsantrasyon Değerleri	89
4.6.1.	Mikroplastiklerin Renk, Boyut ve Şekil Özellikleri	102
4.6.2.	Mikroplastiklerin ATR-FT-IR analizleri	106
4.7.	Mikroplastiklerin Diğer Kirletici Gruplarıyla Korelasyonu	110
4.7.1.	Mikroplastiklerin PAHlar ile Korelasyonu	110
4.7.2.	Mikroplastiklerin PCBler ile Korelasyonu	114

4.7.3. Mikroplastiklerin PBDEler ile Korelasyonu	117
4.7.4. Mikroplastiklerin Ftalatlar ile Korelasyonu	121
4.7.4.1. Mikroplastik ve Ftalatların PMF Analizi	124
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	129
KAYNAKLAR	132
ÖZGEÇMİŞ	152



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
cm	: Santimetre
inHg	: İnç Civa
kHz	: Kilohertz
km ²	: Kilometrekare
m ³	: Metreküp
mm	: Milimetre
μ-FTIR	: Mikro-Fourier Dönüşümü Kızılötesi
μg	: Mikrogram
μm	: Mikrometre
ng	: Nanogram
pg	: Pikogram
ATR	: Zayıflatılmış Toplam Yansıma
ATR-FTIR	: Zayıflatılmış Toplam Yansıma/Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
CO	: Karbonmonoksit
EFSA	: Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
EI	: Elektron Etki
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
FTIR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi
GC	: Gaz Kromatografisi
GC/MS	: Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi
HC	: Hidrokarbon
H ₂ S	: Hidrojen Sülfür
KOK	: Kalıcı Organik Kirletici
LDPE	: Düşük Yoğunluklu Polietilen
LS	: Sıvı Kromatografi

MP	:	Mikroplastik
NCI	:	Negatif Kimyasal İyonizasyon
NK	:	Nil Kırmızısı
NO _x	:	Nitrik Oksitleri
NP	:	Nanoplastik
O ₃	:	Ozon
PAE	:	Ftalik Asit Esterleri
PAH	:	Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
PBDE	:	Polibromlu Difenil Eter
PCB	:	Poliklorlu Bifenil
PE	:	Polietilen
PET	:	Polietilen Tereftalat
PM	:	Partikül Madde
PMF	:	Pozitif Matris Faktörizasyon
PP	:	Polipropilen
PS	:	Polistiren
PUF	:	Poliüretan Köpük
PVA	:	Polivinil Asetatı
PVC	:	Polivinilklorür
Py-GC/MS	:	Piroliz Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi
RB	:	Rose Bengal
rpm	:	Dakikadaki Devir Sayısı
SO ₂	:	Sülfür Dioksit
SO _x	:	Sülfür Oksitleri
WHO	:	Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Üniversite Kampüsünde Bulunan Örnekleme İstasyonun Konumu.	40
3.2: Üniversite kampüsünde bulunan örnekleme istasyonu.	41
3.3: Yüksek Hacimli Örnekleme Cihazı.	42
3.4: Örnekleme cihazına uygun olarak seçilen filtreler.	43
3.5: Meteoroloji ölçümleri.	45
4.1: Meteoroloji verilerinden elde edilen rüzgar gülü.	57
4.2: Tüm mevsimlerdeki PAH türlerinin konsantrasyon değerleri.	62
4.3: Mevsimsel örnekleme sonuçlarının toplam PAH konsantrasyonu ve sıcaklık karşılaştırılması.	63
4.4: Mevsimsel örnekleme sonuçlarının toplam PAH konsantrasyonu karşılaştırılması.	64
4.5: Tüm mevsimlerdeki PCB türlerinin konsantrasyon değerleri.	75
4.6: Mevsimsel örnekleme sonuçlarının toplam PCB konsantrasyonu ve sıcaklık karşılaştırılması.	77
4.7: Tüm mevsimlerdeki PBDE türlerinin konsantrasyon değerleri.	82
4.8: Mevsimsel örnekleme sonuçlarının toplam PBDE konsantrasyonu ve sıcaklık karşılaştırılması.	83
4.9: Tüm mevsimlerdeki ftalat türlerinin konsantrasyon değerleri.	88
4.10: Mikroplastik inceleme ve sayım.	90
4.11: Seçili örneklerdeki mikroplastiklerin ışık mikroskobu görüntüleri.	91
4.12: Rose Bengal boyama ile mikroplastik inceleme görüntüleri.	92
4.13: Nil kırmızısı boyama ile floresan mikroskobu inceleme görüntüleri.	93
4.14: Seçili yaz örnekleri mikroplastik görüntüleri.	95
4.15: Seçili sonbahar örnekleri mikroplastik görüntüleri.	96
4.16: Seçili kış örnekleri mikroplastik görüntüleri.	97
4.17: Seçili ilkbahar örnekleri mikroplastik görüntüleri.	98
4.18: Mikroplastik konsantrasyon verileri.	100
4.19: Farklı mikroplastik şekillerinin örnekleri (elyaf, fibril, fragman, film vb.).	103

4.20: Mikroplastiklerin parçacık ve lif yüzdeleri.	104
4.21: Mikroplastik renk ve şekilleri.	105
4.22: Mikroplastik renk ve şekilleri.	106
4.23: ATR-FTIR mikroskop sonuçları.	108
4.24: PMF modeli.	125
4.25: Mikroplastik ve ftalatların kaynak profilleri.	126



TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Bazı PAH bileşikleri.	7
2.2: Bazı PCB bileşikleri.	10
2.3: Bazı PBDE bileşikleri.	13
2.4: Bazı Ftalat bileşikleri.	15
2.5: Bazı plastik bileşikleri.	19
2.6: Mikroplastik tanımlama yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları.	25
2.7: Aktif örnekleme ile atmosferdeki mikroplastik konsantrasyonu belirleyen literatür çalışmaları.	33
4.1: Yaz mevsimi meteoroloji verileri.	53
4.2: Sonbahar mevsimi meteoroloji verileri.	54
4.3: Kış mevsimi meteoroloji verileri.	55
4.4: İlkbahar mevsimi meteoroloji verileri.	56
4.5: Yaz örnekleme ile elde edilen PAH konsantrasyonları (ng/m ³).	58
4.6: Sonbahar örnekleme ile elde edilen PAH konsantrasyonları (ng/m ³).	59
4.7: Kış örnekleme ile elde edilen PAH konsantrasyonları (ng/m ³).	60
4.8: İlkbahar örnekleme ile elde edilen PAH konsantrasyonları (ng/m ³).	61
4.9: Yaz örnekleme ile elde edilen PCB konsantrasyonları (pg/m ³).	68
4.10: Sonbahar örnekleme ile elde edilen PCB konsantrasyonları (pg/m ³).	70
4.11: Kış örnekleme ile elde edilen PCB konsantrasyonları (pg/m ³).	72
4.12: İlkbahar örnekleme ile elde edilen PCB konsantrasyonları (pg/m ³).	74
4.13: Yaz örnekleme ile elde edilen PBDE konsantrasyonları (pg/m ³).	80
4.14: Sonbahar örnekleme ile elde edilen PBDE konsantrasyonları (pg/m ³).	80
4.15: Kış örnekleme ile elde edilen PBDE konsantrasyonları (pg/m ³).	81
4.16: İlkbahar örnekleme ile elde edilen PBDE konsantrasyonları (pg/m ³).	81
4.17: Yaz örnekleme ile elde edilen ftalat konsantrasyonları (ng/m ³)	85

4.18:	Sonbahar örnekleme ile elde edilen ftalat konsantrasyonları (ng/m ³)	86
4.19:	Kış örnekleme ile elde edilen ftalat konsantrasyonları (ng/m ³)	87
4.20:	İlkbahar örnekleme ile elde edilen ftalat konsantrasyonları (ng/m ³)	87
4.21:	Mikroplastiklerin PAHlarla korelasyonu.	111
4.22:	PAHlar ve mikroplastiklerin faktör analiz sonuçları.	112
4.23:	Mikroplastiklerin PCBlerle korelasyonu.	115
4.24:	PCBler ve mikroplastiklerin faktör analiz sonuçları.	117
4.25:	Mikroplastiklerin PBDElerle korelasyonu.	119
4.26:	PBDEler ve mikroplastiklerin faktör analizi sonuçları.	120
4.27:	Mikroplastiklerle ftalatların korelasyonu.	122
4.28:	Fitalatlarla mikroplastiklerin faktör analiz sonuçları.	123

1. GİRİŞ

Hava kirliliği kaynakları tozlar, polenler, orman yangınları, volkanlar gibi doğal kaynaklar olabileceği gibi endüstri, trafik gibi insan etkisi ile de oluşabilmektedir [Akyürek et al., 2013]. Günümüzde çevrenin ve havanın kalitesi nüfus yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Nüfusun büyük bir bölümü kentlerde yaşamaktadır. Kent havasının önemli kirleticisi kaynakları sanayi, endüstri, evsel ısınma ve trafik gibi başlıca büyük etmenler olarak bilinmektedir.

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAHlar), toksik, kanserojenik ve mutajenik özellikleri yapılan çalışmalarla kanıtlanmış son yıllarda sıklıkla bilimsel olarak araştırılmış, iki veya daha fazla benzen halkası içeren organik kirleticilerdir [Hussain et al., 2019]. Dörtten az benzen halkasına sahip PAHlar düşük molekül ağırlıklı PAHlar olarak tanımlanır ve dört veya daha fazla benzen halkasına sahip olanlar ise yüksek molekül ağırlıklı PAHlar olarak tanımlanır. PAHların moleküler ağırlığı arttıkça sudaki çözünürlükleri azalır. Ancak toksisitesi ve kanserojenliği artmaktadır [Alver et al., 2012]. Doğada 100'den fazla PAH vardır, ancak 16 PAH EPA'nın öncelikli kirleticiler listesindedir [EPA, 1999]. Doğal veya insan kaynaklı (antropojen) organik bileşiklerin eksik yanması sonucunda oluşurlar. Doğal kaynaklar volkanlar ve orman yangınları gibi faktörlerken antropojen kaynaklar sanayi, trafik ve sigara dumanıdır. PAHlar havada yüksek oranda bulunabilirler ve ortamdaki toprağa, katı maddelere ve tortulara nüfuz edebilirler. Hava ortamında var olduktan sonra birikme ve uzun mesafeli taşınımına da uğrayabilirler.

Poliklorlu bifeniller (PCBler), her biri altı karbon atomu içeren iki benzen halkasından oluşan bir molekül olan bifenile bağlı 1 ile 10 klor atomundan oluşan organik bileşiklerdir. Ülkemizde PCB üretilmesi de birçok endüstriyel uygulamadaki petrol ürünleri, transformatörler ve diğer ekipmanların ithal edildiği ve bunların içeriğinde PCB olabileceği bilinmektedir. Üretildiği ve kullanıldığı diğer ülkelerden uzak mesafelere taşınması ve ithalat sonrası yurt içi kullanımı göz önüne alındığında Türkiye'de PCB kontaminasyonunun belirlenmesine yönelik araştırmaların detaylandırılması ve artırılması gerekmektedir. PCB üretimi 1970'lerde yüksek toksisite nedeniyle yasaklanmıştır. PCBlerin insan sağlığı üzerinde toksik ve kronik etkileri olduğu, potansiyel kanserojen oldukları ve toksik etkilerinin kombine klor miktarı ile arttığı iyi bilinmektedir [US EPA, 2008].

Polibromlu difenil eterler (PBDEler), plastiklerde, tekstillerde ve elektronikte katkı tipi alev geciktiriciler olarak kullanılan yarı uçucu kalıcı organik kirleticilerdir (KOKlar), bu nedenle tüm ömürleri boyunca çevreye sızmaya daha duyarlıdırlar [Cetin et al., 2019]. Çevreye atıldıktan sonra taşınımı ve birikimi söz konusudur. Ftalatlar, plastiklerin yumuşaklığını artırma, malzemeyi esnek ve dayanıklı hale getirme özellikleri nedeniyle en yaygın kullanılan katkı maddeleri arasındadır [Braun et al, 2013].

Plastikler fiziksel aşınma ve yıpranmaya maruz kaldıklarında yavaş yavaş mikroplastik adı verilen daha küçük parçalara ayrılırlar. Mikroplastikler, 5 mm'den küçük plastiklerdir. Mikroplastikler, kaynaklarına göre birincil mikroplastikler ve ikincil mikroplastikler olarak ikiye ayrılır. Birincil mikroplastikler, özellikle polietilen mikrobuncuklar olmak üzere küçük boyutlarda üretilir; kozmetiklerde, yüz temizleyicilerde, deterjanlarda ve hava temizleyicilerde bulunurlar. İkincil mikroplastikler, mevcut büyük plastik parçaların güneş ışığı, su, rüzgâr ve diğer çevresel faktörlerle aşınması sonucu oluşur. Mikroplastikler bugün kirletici olarak bilinmese de küçük boyutları ve genellikle şeffaf yapıları onları tehlikeli hale getirebilir. Mikroplastiklerin yüzey alanı nedeniyle organik kirleticileri adsorbe edilebilir, böylece taşıyıcı tehlikeli bir kirletici haline gelebilirler.

Mikroplastiklerle ilgili çalışmalar önceleri mikroplastiklerin varlığının çevresel ortamlarda, özellikle sularda, araştırılması üzerineyken; taşınmaları, birikimleri ve diğer kirletici gruplarla ilişkileri ile ilgili çalışmalar son zamanlarda yoğunluk kazanmaya başlamıştır. Fiziksel tehlikelerine ek olarak, geniş yüzey alanlarında kimyasal bileşiklerin birikmesi artık ciddi bir tehlike olarak kabul edilmektedir [Rochman et al., 2014]. Çevre ve canlılar üzerinde olumsuz etkileri olan organik kirleticiler, eser elementler ve inorganik kirleticilerin geniş yüzey alanları ve yüksek adsorplama kapasiteleri nedeniyle mikroplastikler üzerinde biriktiği tespit edilmiştir [Klein and Fischer, 2019], [Munyanenza et al., 2022], [Wang et al., 2020].

Dünya genelinde birçok insan bu kirletici topluluğuna maruz kalmakta fakat etkileri hakkında çok az araştırma ve bilgi bulunmaktadır. Sucul ortamlardaki mikroplastiklerle ilgili çalışmalar yoğun olmasına karşın soluduğumuz hava ortamıyla ilgili çalışma yok denecek kadar az bulunmaktadır. Sucul ortamdaki potansiyel tehditler göz önüne alınarak çeşitli önlemler az da olsa alınmış olmasına rağmen havadaki dağılımla ilgili bir önlem mevcut değildir. Bu da hava ile kirleticilere maruziyetin araştırılması konusunda bir alan açmaktadır.

1.1. Amaç ve Kapsam

Bu çalışmanın amacı gerek bilimsel çalışmalarda gerekse medyada son zamanlarda sıkça rastladığımız, daha önce sucul ortamlarda ve biyotada incelenen ve çevrede, sularda ciddi bir tehlike potansiyeline sahip olduğu görülen mikroplastikleri ve seçili organik kirleticileri soluduğumuz hava ortamında incelemektir. Bu kirleticilerin kendi potansiyel zararlarının yanı sıra olumsuz etkileri kanıtlanmış PAHlar, PCBler, PBDEler ve ftalatlar gibi seçili organik kirleticilerle olan muhtemel korelasyonunun incelenmesi de çalışmanın bir diğer amacıdır. Bilgimiz dâhilinde havada yapılmış benzer bir çalışma mevcut değildir. Bu doğrultuda bu çalışmanın temel amaçları, mikroplastiklerin hava ortamındaki seviyelerinin belirlenmesi ve bazı kirletici gruplarıyla olan ilişkisinin incelenmesidir.

Bu amaçlar doğrultusunda; Gebze Teknik Üniversitesi (GTÜ) kampüsünde kurulan istasyonda “Yüksek Hacimli Hava Örnekleme” cihazı ile bir yıl boyunca her mevsim birer ay toplam asıltı partikül örnekleri toplanmıştır. Toplanan hava örnekleri gerekli ön işlemler yapılarak mikroplastikler ve seçili organik kirleticiler açısından incelenmiş ve kirleticilerin birbirleriyle olan ilişkisi değerlendirilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Hava Kirliliği

Hava kirliliği olarak tanımlanan durum, bileşiminin insan sağlığını veya çevresel dengeyi bozacak şekilde değişmesi ve havada kirletici maddelerin bulunmasıyla ortaya çıkmaktadır. Bir başka şekliyle; soluduğumuz dış havada kükürt dioksit (SO_2), partiküler madde (PM), nitrojen oksitleri (NO_x), ozon (O_3) ve benzeri gibi kirleticilerin çevre ve sağlık üzerinde olumsuz etkiler yapacak düzeylere ulaşması durumu, hava kirliliği olarak tanımlanabilir [Bayram et al., 2006].

Volkanik patlamalar ve orman yangınları gibi doğal nedenlerle başlayan hava kirliliği, günümüzde insan faaliyetleriyle birlikte önemli ölçüde artan bir boyuta ulaşmıştır. Bu durum, kentleşme ve sanayileşme düzeyi ile nüfus miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir [Menteşe, 2017].

Hava kirliliği, çevre sağlığı için önemli bir tehdit olarak kabul edilir ve olumsuz doğum sonuçları, obezite, kanser, solunum yolu hastalıkları ve kardiyovasküler hastalıklar gibi çeşitli sağlık sorunlarıyla da ilişkilidir [Zundel et al., 2022]. Özellikle soluduğumuz havada bulunan kirleticiler incelenme açısından önem arz etmektedir. Farklı boyuttaki PMlerin solunması, uzun vadeli sağlık sorunlarına ve hatta erken ölümlere sebep olabilir. Partiküllerin boyutu ne kadar küçük olursa, insanlar üzerindeki etkisi o kadar büyük olur. Literatürde, solunabilir (PM_{10}), ince ($\text{PM}_{2.5}$) ve mikropartikül (PM_1) boyutundaki partiküllerin, solunum yollarının derinliklerine ulaşarak kritik hastalıklara neden olabilme potansiyelleri üzerine çalışmalar oldukça fazladır [Cheriyen and Choi, 2020].

2.1.1. Hava Kirleticileri

Hava kirliliği kaynakları, kirleticilerin havaya salındığı yerlere veya faaliyetlere "kirletici kaynak" adı verilir. Kirletici kaynaklar, doğal kaynaklar ve insan faaliyetleri sonucunda oluşan antropojenik kaynaklar olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Doğal kaynaklar arasında volkanik patlamalar, orman yangınları, toz fırtınaları, okyanuslar, denizler ve bitkiler gibi faktörler yer alır. Öte yandan, ulaştırma (uçaklar, motorlu taşıtlar, demiryolları ve gemiler), endüstri (termik santraller, endüstriyel prosesler ve

katı atık yakma tesisleri) ve ısınma (katı, sıvı, gaz yakıtlı sobalar ve kalorifer kazanları) başlıca antropojenik kaynakları oluşturur.

Diğer yandan hava kirleticileri, gaz ve katı fazlar (yani PM) olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Gaz Kirleticiler; Azotoksitler (NO_x), Karbonmonoksit (CO), Hidrokarbonlar (HC), Hidrojen Sülfür (H_2S), Ozon (O_3), KükürtOksitler (SO_x), Fotokimyasal Oksidanlar. Partikül fazda bulunan kirleticiler ise; ince tozlar, kimyasal buharlar, kimyasal dumanlar, is ve spreydir.

2.1.2. Hava Kirliticileri Örneklemeye Yöntemleri

Hava kirliliğini kontrol etme ve sınırlama stratejileri ile insan sağlığı ve çevre yönetimi için, doğru bir şekilde hava kirleticilerinin konsantrasyonunu tahmin etmek büyük bir öneme sahiptir. Hava kalitesi izleme yöntemleri, pasif örnekleyiciler, aktif örnekleyiciler, otomatik analizörler ve uzaktan algılayıcılar şeklinde dört ana başlık altında toparlanabilir.

Pasif hava örnekleyicileri, poliüretan köpük (PUF), sorbent emdirilmiş PUF ve XAD reçinesi gibi havadan örneklemeye ortamına kimyasal difüzyona dayanır. Düşük maliyet ve güç kaynağına ihtiyaç duymadan ama zaman alan bir yöntemdir [Zhang et al., 2022].

Aktif hava örnekleyicilerde; havayı çekmek için bir pompa ve akış hızını kontrol etmek için bir akış ölçer mevcuttur [Wang et al., 2016]. Pasif örnekleyicilere göre daha hızlıdır.

Otomatik analizörler; gazın sürekli olarak tayin edilmesine olanak sağlamak için ölçülen gazın fiziksel ve kimyasal özelliklerinden yararlanırlar. Uzaktan algılayıcılar, belirli bir hat boyunca ölçüm olanağı sağlar.

2.2. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAHlar)

PAHların ortaya koyduğu çevresel riskler ve antropojenik kökenlerinin çeşitliliği, onları küresel bir sorun haline getirmektedir. PAHlar çoğunlukla oksijen eksikliği olan koşullar altında doymuş hidrokarbonlardan oluşur [Dat and Chang, 2017]. Temel olarak doğal ve yapay kaynaklar (örn. biyokütle ısıtma sistemleri, petrol sızıntıları, orman yangınları) yoluyla pirojenik ve petrojenik süreçlerle üretilir [Bianco

et al., 2023]. PAHların ana kaynakları kömür ve ham petroldür ve organik maddelerin tam yanmaması sonucunda atmosfere bırakılmaktadır.

Pirojenik PAHlar (ör. piren, benzo[a]piren), organik maddenin 350 ila 1200 °C arasındaki sıcaklıklarda eksik yanması veya pirolizi ile oluşur [Hussain et al., 2018]. Petrojenik PAHlar (örn. fenantren, antrasen), organik maddenin düşük sıcaklıklarda (yani 100–150 °C) ve jeolojik oluşum süreçlerinde ayrışmasıyla oluşur [Abdel-Shafy and Mansour, 2016].

PAHlar, bilinen kanserojen ve mutajenik etkileri nedeniyle insan sağlığı ve çevre için bir tehdit ve endişe kaynağı olabilirler [Mora and Rosso, 2022]. Bazı PAHlar kanserojen olarak kabul edilir ve uzun süreli maruz kalma, solunum yolu hastalıkları, kanser, bağışıklık sistemi bozuklukları ve üreme sorunları gibi sağlık sorunlarına neden olabilir. Çeşitli yollardan (örn. soluma) PAHlara uzun süreli maruz kalma, kanserle ilişkilendirilir [Wang et al., 2020].

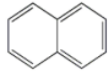
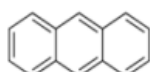
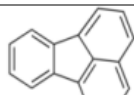
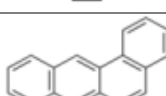
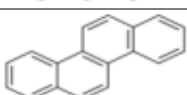
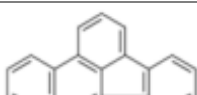
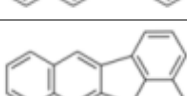
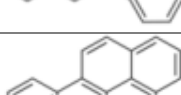
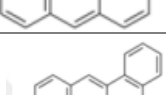
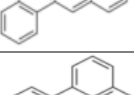
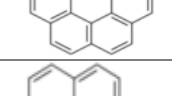
2.2.1. PAHların Kimyasal Yapısı

PAHlar, karbon ve hidrojenlerden oluşan organik bileşiklerin alt bölümlerinden biridir ve birden fazla aromatik halkadan oluşur [Pathak et al., 2022]. PAHlar, aromatik halka sayısına göre, dörtten az aromatik halkadan oluşan düşük moleküler ağırlıklı (LMW) bileşikler veya dört veya daha fazla aromatik halkadan oluşan yüksek moleküler ağırlıklı (HMW) bileşikler olmak üzere iki gruba ayrılır [Eldos et al., 2022].

PAHlar, yüksek kaynama ve erime noktaları, düşük çözünürlük ve buhar basıncı gibi ayırt edici özellikleriyle iyi bilinirler [Gaurav et al., 2021]. PAHların çözünürlüğü ve buhar basıncı, oksidasyon ve indirgemeye karşı artan dirençle birlikte artan moleküler ağırlık ile lokal PAH konsantrasyonlarını azaltır [Gaurav et al., 2021].

Bilinen yüzlerce PAHlar arasından on altısı (Tablo 2.1), Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından yüksek öncelikli kirleticiler olarak belirlenmiştir [Agus et al., 2023].

Tablo 2.1: Bazı PAH bileşikleri.

Bileşik	Kısaltma	Molekül Ağırlığı (gr/mol)	Formülü	Kimyasal Yapısı
Naftalin	NAP	128,17	C ₁₀ H ₈	
Asenaftelen	ACY	152,19	C ₁₂ H ₈	
Asenaften	ACT	154,21	C ₁₂ H ₁₀	
Floren	FLN	166,22	C ₁₃ H ₁₀	
Fenantren	PHE	178,23	C ₁₄ H ₁₀	
Antrasen	ANT	178,23	C ₁₄ H ₁₀	
Floranten	FL	202,25	C ₁₆ H ₁₀	
Piren	PY	202,25	C ₁₆ H ₁₀	
Benzo[a]antrasen	BaA	228,29	C ₁₈ H ₁₂	
Krisen	CHR	228,29	C ₁₈ H ₁₂	
Benzo[b]floranten	BbF	252,31	C ₂₀ H ₁₂	
Benzo[k]floranten	BkF	252,31	C ₂₀ H ₁₂	
Benzo[a]piren	BaP	252,31	C ₂₀ H ₁₂	
Benzo[g,h,i]perilen	BghiP	276,33	C ₂₂ H ₁₂	
İndeno[1,2, 3-c,d]piren	IcdP	276,33	C ₂₂ H ₁₂	
Dibenz[a,h]antrasen	DbahA	278,35	C ₂₂ H ₁₄	

2.2.2. PAHların Kaynakları ve Sağlık Etkisi

PAHlarla çevre kirliliğinin doğal kaynakları arasında fosil yakıtlar, odun yangınları ve yanardağ patlamaları yer alır. PAHların doğal kaynakları arasında volkanik faaliyetler, petrol sızıntısı, doğal kayıplar ve kömür yatakları ve fosil yakıtların açık yanması yer alır. Buna karşılık, antropojenik kaynaklar kömür gazlaştırma, evsel ısınma, sıvılaştırma tesisleri, asfalt üretimi, kömür katranı zifti, karbon siyahı üretimi, alüminyum üretimi, katalitik parçalama kuleleri, petrol rafinerileri ve araç egzozundan oluşur [Gaurav et al., 2021]. Antropojenik kökenli PAHlar çoğunlukla enerji, ağır sanayi ve karayolu taşımacılığı ile ilgili olarak oluşur. Bu bileşikler yaygın olarak su, hava ve toprakta bulunur ve gıdaları kontamine edebilir [Onopiuk et al., 2021]. PAHlar, deniz ağzıları gibi alanlarda yüzey akışı ve diğer yollarla tortulara akabilir. Bu nedenle, deniz tabanının doğal ekosistemi, PAHların çökmesi nedeniyle tehlike altındadır [Wang et al., 2023]. Bazı PAHlar biyolojik süreçlerde üretilirken, diğerleri yapay yanma kaynaklarından (araba emisyonları ve sigara dumanı) veya doğal yanma kaynaklarından (orman ve çalı yangınları) eksik yanma ürünleri olarak bulunur [Dai et al., 2022].

Atmosfere salındıktan sonra, PAHların nihai varış noktaları, düşük çözünürlükleri nedeniyle atmosferik yağış ve yağış yoluyla tortu ve topraktır. Bu nedenle, ortam havasında veya suda yalnızca küçük bir PAH oranı bulunur. Ancak ortam havasında veya suyunda bulunan PAHlar doğrudan solunabilir veya içilebilir, bu da daha ciddi insan sağlığı sorununa katkıda bulunur [Han et al., 2019]. PAHlar ortam havasında hem gaz fazında hem de partikül fazında bulunur. PM ile ilgili biyolojik mekanizmalar net olmasa da PMnin toksisitesi, özellikle yanma kaynaklarından kaynaklananlar olmak üzere, adsorbe edilmiş kimyasal bileşiklerine bağlanabilir [Yan et al., 2019]. Atmosferik PAHların özellikleri meteorolojik koşullar ve emisyon kaynaklarına göre değişirken, PAH emisyonlarının özellikleri yanmış malzemeye ve yanma koşullarına bağlıdır [Dat and Chang, 2017]. Literatür incelendiğinde ortam havasındaki PAH konsantrasyonları, 50 pg/m^3 ile $1,7 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ gibi geniş bir aralıkta değişir. Ortamdaki PAH konsantrasyonu ayrıca rüzgâr yönüne, hava olaylarına da bağlıdır

Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) gibi çeşitli sağlık kuruluşları, PAHların sağlık risklerini onaylamıştır. PAHlar insan

vücuduna yutma, soluma ve cilt teması yoluyla girerler ve büyük ölçüde kontamine gıda tüketiminden (%88-98) etkilenirler [Singh et al., 2020].

Gıdalarda PAH kontaminasyonuna katkıda bulunan başlıca termal işlemler arasında tütüleme, mangalda pişirme, ızgara yapma, kızartma vb. yer alır. İşleme sırasında gıda ürünleri, organik moleküllerin termo-fiziksel, kimyasal değişimlerine ve ardından rekombinasyona neden olan yüksek ve düşük sıcaklıklara tabi tutulur [Singh et al., 2020]. Çeşitli çalışmalarda deniz ürünlerinde ve pişmiş, fırınlanmış, kızartılmış veya ızgara gıdalardaki PAH kalıntıları bildirilmiştir. PAHlar ile ilgili bir diğer önemli konu da anne sütündeki kalıntılarıdır [Khanverdilio et al., 2021].

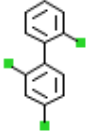
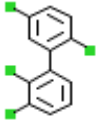
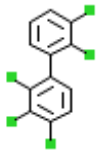
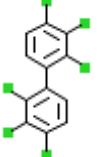
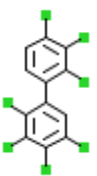
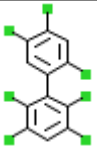
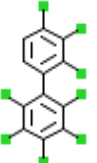
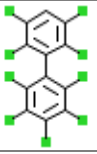
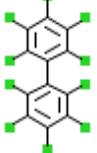
2.3. Poliklorlu Bifeniller (PCBler)

PCBler, kalıcı organik bileşikler ailesine ait olan ve klorlu bifenil halkalarından oluşan kimyasal bileşiklerdir. PCBler karbon, hidrojen ve klor atomlarından oluşur. Çeşitli endüstriyel ve ticari uygulamalarda kullanılan bir sentetik organik bileşikler sınıfıdır. Genel olarak insanlar hem iç hem de dış ortamlarda, özellikle hala elektrikli ekipman ve/veya PCB içeren bina ve inşaat ürünlerinin kullanıldığı yerlerde, kontamine gıdaları (özellikle kontamine sulardan gelen balıkları) yutarak ve kontamine havayı soluyarak PCBlere maruz kalabilir [Carlson et al., 2023].

2.3.1. PCBlerin Kimyasal Yapısı

PCBler, bifenil halkaları üzerinde bulunan klor atomlarının sayısı ve konumu değişen 209 türdeştan oluşan halojenli organik kirleticilerdir [Carlson et al., 2023]. PCBler, iki benzen halkasının (bifenil $C_{12}H_{10}$) ferrik klorür ($FeCl_3$) ile doğrudan katalitik klorlanmasıyla üretilebilir ve $m + n = 1-10$ ile $C_{12}H_{10-m-n}Cl_{m+n}$ genel formülüne sahip 209 PCB türdeştinden birini üretirler [Ngoubeyou et al., 2022]. Kimyasal formülü $C_{12}H_nCl_{(10-n)}$ ($9 \geq n \geq 0$) olan PCBler, benzen halkasındaki hidrojen atomlarının klor ile yer değıştirmesiyle oluşan kimyasallardır [Sari et al., 2023]. Literatürde sıklıkla bulunan PCB türlerinin bazı özellikleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2: Bazı PCB bileşikleri.

IUPAC No	Bileşik	Molekül Ağırlığı (gr/mol)	Formülü	Kimyasal Yapısı
PCB 17	2,2',4-Triklorobifenil	257.5	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	
PCB 44	2,2',3,5'-Tetrakloro-1,1'-bifenil	292.0	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	
PCB 82	2,2',3,3',4-pentaklorobifenil	326.4	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	
PCB 128	2,2',3,3',4,4'-Hekzaklorobifenil	360.9	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	
PCB 170	2,2',3,3',4,4',5-Heptaklorobifenil	395.3	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	
PCB 187	2,2',3,4',5,5',6-Heptaklorobifenil	395.3	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	
PCB 195	2,2',3,3',4,4',5,6-Oktaklorobifenil	429.8	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	
PCB 208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-Nonaklorbifenil	464.2	C ₁₂ HCl ₉	
PCB 209	Dekaklorobifenil	498.6	C ₁₂ Cl ₁₀	

2.3.2. PCBlerin Kaynakları ve Sağlık Etkisi

PCBler, çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan çevresel ortamlarda (örn. su, hava, toprak) bulunan ve çevreye bir yük oluşturan en yaygın organik kirleticiler arasındadır. Bu bileşikler, kimyasal kararlılık, düşük üretim maliyeti ve yanmazlık gibi çekici özelliklere sahiptir ve bu nedenle elektrikli ekipmanlarda sıvılar, yağlar, kapasitörler, alev geciktiriciler, böcek ilacı katkı maddeleri, yağlayıcılar ve soğutucular dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır. Ayrıca lipofilik özelliklere sahiptirler ve yavaş biyotransformasyona uğrarlar ve sonuç olarak hayvan ve insan dokularında birikirler [Jalili et al., 2022]. PCBler, tarihsel olarak transformatörler, kapasitörler, boyalar ve karbonsuz kopya kâğıdı dahil olmak üzere çeşitli uygulamalar için kullanılan ticari karışımlar olarak üretilmiştir [Hannah et al., 2022].

PCBler hem biyotik hem de abiyotik ortamlarda yaygınlaşmıştır ve termik santrallerde kömürün yakılması, ev ısıtması için kömür ve odun yakılması, çöpün yakılması, yangın gibi tesadüfi olaylar (örneğin binalarda) gibi işlemler sırasında çevreye salınabilirler. PCBler ayrıca araçlardan ve makinelerden sızıntılar, hasarlı ısı eşanjörlerinden ve transformatörlerden sızıntılar, düzenli depolama alanlarından taşınımı, belirli teknolojik süreçlerden kaynaklanan emisyon (örn.kağıt ağartma), evlerdeki şöminelerde/sobalarda çeşitli çöp ve plastiklerin yasa dışı yakılması gibi kaynaklardan salınabilir [Wolska et al., 2014]. İstenmeden üretilen PCBler genellikle endüstriyel termal işlemler sırasında, özellikle demir-çelik, çimento, metalurji, pigment ve boya endüstrilerinden oluşan yan ürünlerdir [Zhu et al., 2022].

PCBler artık ticari amaçlarla üretilmemesine rağmen, diğer kimyasal işlemlerde yan ürün olarak oluşabilmektedir. Kullanımlarından kaynaklanan risklerle ilgili artan endişeler nedeniyle, PCBler 22 Mayıs 2001 tarihli Stockholm Sözleşmesi tarafından KOKlar olarak sınıflandırılmıştır. Toksikolojik çalışmalar, PCBlerin balıklar, memeliler ve insanlar için potansiyel olarak toksik olduğunu ve hepatotoksisiteye, üreme ve gelişimsel toksisiteye ve nörotoksisiteye neden olabileceğini doğrulamıştır [Zhu et al., 2022]. Çeşitli çalışmalar bazı kanserlerin, özellikle karaciğer, safra yolları, bağırsaklar ve melanomun PCB maruziyetiyle bağlantılı olabileceğini göstermiştir [Yurdakul et al., 2019]. PCBler çevresel matrislerde uzun süre kalabilir ve bu nedenle ekosistemler ve insanlar için potansiyel bir tehdit oluşturabilir

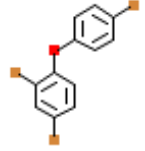
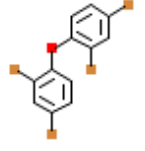
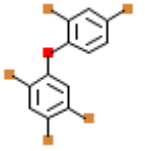
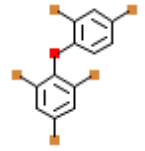
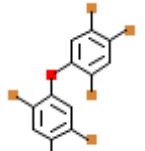
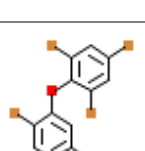
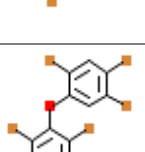
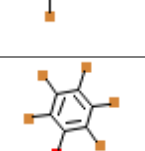
Kullanım sırasına göre, PCBlerin analizine en yaygın şekilde uygulanan aletli tespit teknikleri gaz kromatografisi (GC), sıvı kromatografisi (LC) ve kapiler elektroforezdir (CE) [Jalili et al., 2022].

2.4. Polibromlu Difenil Eterler (PBDEler)

Polibromlu difenil eterler (PBDEler), 209 homologdan oluşan bir bromlu alev geciktirici sınıfıdır. PBDEler, plastikler, tekstiller ve diğer malzemelerde yangının yayılmasını önlemek veya geciktirmek amacıyla birçok polimere katkı maddesi olarak uygulanmaktadır [Król et al., 2012]. Belirgin bazı PBDE bileşiklerinin özellikleri Tablo 2.3'te verilmiştir.



Tablo 2.3: Bazı PBDE bileşikleri.

IUPAC No	Bileşik	Molekül Ağırlığı (gr/mol)	Formülü	Kimyasal Yapısı
PBDE 28	2,4,4'-Tribromodifenil eter	406.89	C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	
PBDE 47	2,2',4,4'-Tetrabromodifenil eter	485.79	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	
PBDE 99	2,2',4,4',5-Pentabromodifenil eter	564.7	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	
PBDE 100	2,2',4,4',6-Pentabromodifenil eter	564.7	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	
PBDE 153	2,2',4,4',5,5'-Hekzabromodifenil eter	643.6	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	
PBDE 154	2,2',4,4',5,6'-Hekzabromodifenil eter	643.6	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	
PBDE 183	2,2',3,4,4',5,6-Heptabromodifenil eter	722.5	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	
PBDE 209	Dekabromodifenil eter	959.2	C ₁₂ Br ₁₀ O	

2.4.1. PBDElerin Kimyasal Yapısı

PBDEler, brom atomlarının pozisyonlarına ve sayılarına bağı olarak farklı kongenerler veya izomerler içerebilir ve penta-, okta- ve deka-BDE ticari karışımları olmak üzere üç teknik formülasyona ayrılır [Ríos et al., 2015].

Penta-BDE (PentaBDE): Bu grup, 5 brom atomunu içeren PBDEleri ifade eder. Penta-BDE, PBDElerin en yaygın kullanılan formudur ve yangın geciktirici olarak yaygın olarak kullanılan elektronik eşyalarda ve mobilyalarda bulunur.

Octa-BDE (OctaBDE): Bu grup, 8 brom atomunu içeren PBDEleri ifade eder. Octa-BDE, özellikle elektronik cihazlarda, otomobil iç donanımlarında ve diğer endüstriyel ürünlerde kullanılır.

Deca-BDE (DecaBDE): Bu grup, 10 brom atomunu içeren PBDEleri ifade eder. Deca-BDE, yangın geciktirici olarak yaygın bir şekilde kullanılan bir PBDE formudur. Bununla birlikte, endokrin bozucu yapıları nedeniyle PBDElerin birçok ülkede kullanımını sınırlandırmış veya yasaklanmıştır.

2.4.2. PBDElerin Kaynakları ve Sağlık Etkisi

PBDEler yaşam döngüsü boyunca polimerin aşınması ile çevreye salınır, ısıtma ile salınımı hızlanır ve toz ile birlikte taşınmaktadır [Pietroń and Małagocki, 2017]. PBDEler, yangını azaltma olasılıkları nedeniyle tekstil malzemelerinde, ev aletlerinde ve elektronik ekipmanlarda sıklıkla kullanılmaktadır [Yu et al., 2023].

Besin ağındaki zenginleşmeye ek olarak, PBDEler ayrıca havada, tozda, toprakta ve diğer çevresel ortamlarda bulunur ve insan vücuduna birkaç farklı yolla (solunum, yutma ve cilt teması) girmektedir. PBDElerin insan anne sütü, saç, serum, plasenta, semen ve diğer insan dokularında bulunduğu bilinmektedir [Cai et al., 2020]. Mevcut literatür verileri, PBDElere toplam insan maruziyetinin %95'e kadarının tüketilen gıdalardan gelebileceğini göstermektedir [Śmiełowska and Zabiegała, 2020].

PBDEler üreme toksisitesi, nörotoksisite, endokrin bozukluklar, DNA hasarı ve bağışıklık etkileri gibi bir dizi tehlike göstererek suda ve karada yaşayan organizmalarda birikecektir, PBDEler lipofiliktir ve bozunmaya dirençlidir, bu da organizmalarda biyolojik birikimlerine yol açmaktadır [Yu et al., 2023]. Ülkemizde PBDEler üzerine havada, toprakta, suda, pencere filmleri gibi birçok matriste yapılmış

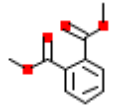
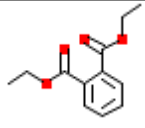
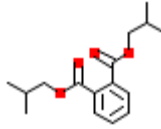
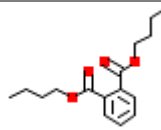
çalışmalar bulunmaktadır [Cetin and Odabaşı, 2008], [Cetin and Odabaşı, 2011], [Cetin et al., 2019].

2.5. Ftalatlar

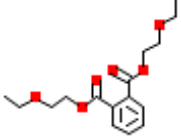
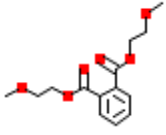
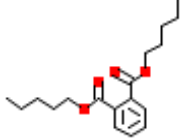
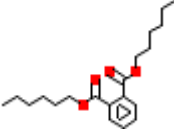
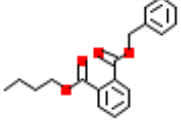
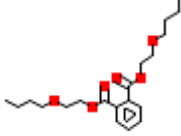
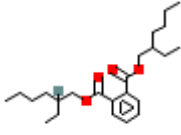
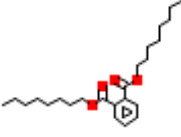
Ftalatlar, ya da ftalat esterler, ftalik asit esterleridir (PAE) ve genellikle esnekliklerini artırmak için plastiklere eklenir. PAEler, plastiklerin yumuşaklığını artırma, malzemeyi esnek ve dayanıklı hale getirme özellikleri nedeniyle en yaygın kullanılan katkı maddeleri arasındadır [Braun et al., 2013]. Sadece plastikte değil günlük hayatta sıklıkla kullandığımız birçok üründe ftalatlar mevcuttur. Parfümlerden kozmetik ve kişisel bakım ürünlerine, çocuk oyuncaklarına, gıda ambalajlarından tıbbi cihazlara, boyalardan inşaat malzemelerine kadar hayatın içinde sıklıkla var olan ve her bireyin temas ettiği çoğu üründe ftalat varlığının olduğu bilinmektedir. Bazı ftalat türlerinin özellikleri Tablo 2.4'te verilmiştir.

Düşük Henry kanunu sabiti ve buhar basınçları ve yüksek kaynama noktaları nedeniyle çevresel matrisler tarafından kolayca emilebilirler ve bu da ortamda kalıcı olmalarını sağlar [Başaran et al., 2020].

Tablo 2.4: Bazı Ftalat bileşikler.

Bileşik	Kısaltma	Molekül Ağırlığı (gr/mol)	Formülü	Kimyasal Yapısı
Dimetil ftalat	DMP	194,18	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	
Dietil ftalat	DEP	222.24	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	
Di izobütil ftalat	DIBP	278,34	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	
Di n bütil ftalat	DNBP	278.34	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	

Tablo 2.4: Devam.

Bis 2etoksietil ftalat	DEEP	310.34	C₁₆H₂₂O₆	
Bis(2-metoksietil) ftalat	DMEP	282.29	C₁₄H₁₈O₆	
Di amil ftalat	DPP	306.4	C₁₈H₂₆O₄	
Di heksil ftalat	DHP	334.4	C₂₀H₃₀O₄	
Benzil bütıl ftalat	BBP	312.4	C₁₉H₂₀O₄	
Bis 2nbütoksietil ftalat	DBEP	366.4	C₂₀H₃₀O₆	
Di 2ethyhexyl ftalat	DEHP	390.6	C₂₄H₃₈O₄	
Di n okti ftalat	DNOP	390.6	C₂₄H₃₈O₄	

2.5.1. Ftalatların Kimyasal Yapısı

Ftalatlar plastıklere eklendiklerinde uzun polivinil moleküllerin birbirleri üzerinde kaymasına izin verirler. Suda çözünürlükleri düşük, yağda çözünürlükleri yüksek ve uçuculukları düşüktür. Renksiz, kokusuz yağlı sıvılardır. Tüm organik çözücülerde çözünürler.

Erime noktası -25 °C'nin altında olan birçok ftalatların bulunurken, kaynama noktaları ise 230- 486 °C aralığında değişmektedir. Ftalatların düşük erime noktaları ve yüksek kaynama noktaları, onların plastikleştirici, ısı transfer sıvısı ve taşıyıcı olarak kullanılabilirliklerine önemli katkılarda bulunurlar [Abdel Daiem et al., 2012].

2.5.2. Ftalatların Kaynakları ve Sağlık Etkileri

Ftalatlar, genellikle plastiklerin yumuşak ve esnek olmasını sağlamak için kullanılan kimyasal bileşiklerdir. Birçok farklı ftalat türü vardır ve bunlar çeşitli kaynaklardan kaynaklanabilir. Aşağıda yaygın ftalat kaynaklarının bazıları verilmiştir:

Plastik Ürünler: Ftalatlar, plastik ürünlerin imalatında yaygın olarak kullanılır. Özellikle polivinilklorür (PVC) bazlı plastiklerde bulunurlar. Bu tür plastikler, oyuncaklar, şişeler, kaplar, ambalaj malzemeleri, kablo izolasyonları, yapıştırıcılar, yapraklar ve daha pek çok üründe kullanılır. **Kişisel Bakım Ürünleri:** Bazı kişisel bakım ürünleri ve kozmetik ürünlerde ftalatlar bulunabilir. Parfümler, losyonlar, şampuanlar, sabunlar, saç spreyleri ve makyaj malzemeleri gibi ürünlerde ftalatlar kullanılabilir. **Temizlik Ürünleri:** Bazı temizlik ürünleri, özellikle yumuşatıcılar, çamaşır deterjanları ve bulaşık deterjanları gibi ürünlerde ftalatlar içerebilir. **Medikal Ürünler:** Tıbbi cihazlarda ve malzemelerde ftalatlar kullanılabilir. Özellikle tıbbi plastik tüpler, kan torbaları, kateterler, cerrahi eldivenler ve diğer tıbbi ekipmanlarda ftalatlar bulunabilir. **Gıda Ambalajları:** Bazı gıda ambalaj malzemeleri ftalatlar içerebilir. Özellikle PVC tabanlı ambalaj malzemeleri, örneğin gıda sarıcılarında, kapaklarda ve streç filmlerde ftalatlar bulunabilir.

Ftalatlar çevreye, yiyeceklere ve içme suyuna maruz kalabilirler. Bazı ftalatlar, insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olduğu için dikkatle kullanılmalı ve düzenlemelere tabi tutulmalıdır. Birçok ülke, ftalat kullanımını sınırlamak veya belirli ürünlerde kullanımını yasaklamak gibi tedbirler almıştır.

İnsanlar büyüme, işleme ve paketleme sırasında kontamine olmuş gıdalardan veya depolama ve iç mekân havasından ftatlara maruz kalmaktadır [Matsumoto et al., 2008].

Ftalatlar, kan ve diğer vücut sıvıları ile taşınabilir ve lipofilik olmaları nedeniyle insan vücudunun lipid dokusunda kolayca birikebilir [Mathieu-Denoncourt et al., 2016]. Di izobütil ftalat (DBP), benzil bütil ftalat (BBP), di 2-etiheksil ftalat (DEHP), dioktil ftalat (DOP), diisononil ftalat ve diizodesil ftalatlar dahil olmak üzere ftalatların

çoğu EPA ve diğer uluslararası anlaşmalar tarafından beyan edilen “endokrin bozucu bileşikler” ve “öncelikli kirleticiler” olarak listelenmiştir. Çocuklarda astıma ve alerjiye neden olurken, bir kısmı kanserojen duyarlıdır, bu nedenle canlılar tarafından maruz kalmaları endişe vericidir [Cao, 2010].

2.6. Mikroplastikler

MÖ 1600'lerde, doğal kauçuğun insanlar tarafından şekillendirilmesi ve polimerleşmesiyle farklı nesneler haline dönüştürülüp plastik kullanılmaya başlanmıştır [Hosler et al., 1999]. Plastik terimi, çok sayıda uygulamada çok çeşitli sentetik veya yarı sentetik polimerleri tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Mikroplastikler ise 5 mm'den küçük plastik parçacıklar olarak sınıflandırılır aynı zamanda çevre ve insan sağlığı açısından artan bir endişe kaynağı olup, dünya çapında ciddi bir sorun olarak kabul edilmektedir.

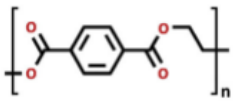
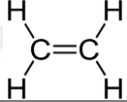
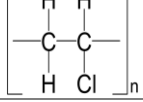
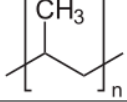
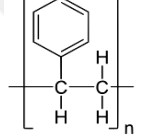
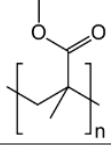
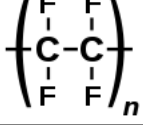
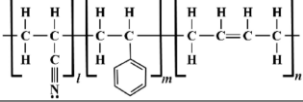
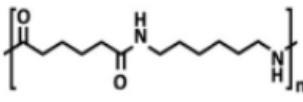
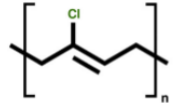
Mikroplastikler, kişisel bakım ürünlerinde veya endüstriyel üretimde (birincil kaynak) kullanılan kasıtlı olarak üretilmiş mikro tanecikleri veya büyük plastik ürünlerin parçalanması ve bozunmasından türetilen döküntüleri (ikincil kaynak) içermektedir [Wang et al., 2023].

Plastik kirliliği, karaya, deniz ortamına ve atmosfere olan etkilerinden dolayı küresel bir endişe haline gelmiştir. Mikroplastikler, okyanuslardan içme sularına, ekvatorundan Kuzey ve Güney Kutuplarına, nehirlerden yer altı sularına kadar dünyanın her köşesinde bulunmuştur [Saud et al., 2023]. Mikroplastikler, toprak özellikleri ve yapısındaki fiziko-kimyasal değişiklikler yoluyla toprak mikrobiyal biyoçeşitliliğini ve karbon/azot döngüsünü etkileyebilir [de Souza Machado et al., 2018].

Su ortamında yaşayan organizmalar için, mikroplastiklerin küçük boyutları, yutma sırasında alım olasılıklarını arttırlar Böylece, mikroplastikler suda yaşayan besin ağları boyunca kolayca aktarılabilir ve dolayısıyla gıda tüketimi yoluyla insan vücuduna girebilir [Danopoulos et al., 2020]. Mikroplastikler ayrıca insanlar tarafından içme suyu veya soluma yoluyla alınabilir. Bu nedenle mikroplastikler, su/kara ekosistemleri ve insan sağlığı üzerindeki sayısız zararlı etkileri nedeniyle dünya çapında en acil çevresel sorunlardan biri olarak kabul edilmektedir [Wang et al., 2023].

Günümüzde en yaygın kullanılan plastik malzemeler polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinil klorür (PVC), polistiren (PS) ve polietilen tereftalat (PET). Bu plastikler toplam dünya üretiminin yaklaşık %90'ını temsil ederler [Lagarde et al., 2016]. Literatürde sıklıkla bulunan ve yaygın kullanım alanlarına sahip bazı plastik özellikleri Tablo 2.5'te verilmiştir.

Tablo 2.5: Bazı plastik bileşikleri.

Bileşik	Kısaltma	Formülü	Kimyasal Yapısı
Polietilen tereftalat	PET	$(C_{10}H_8O_4)_n$	
Polietilen	PE	$(C_2H_4)_n$	
Polivinil klorür	PVC	$(C_2H_3Cl)_n$	
Polipropilen	PP	$(C_3H_6)_n$	
Polistiren	PS	$(C_8H_8)_n$	
Polimetilmetakrilat	PMMA	$(C_5O_2H_8)_n$	
Politetrafloroetilen	PTFE	$(C_2F_4)_n$	
Akrilonitril bütadien stiren	ABS	$(C_8H_8 \cdot C_4H_6 \cdot C_3H_3N)_n$	
Poliamid	Naylon	$(C_6H_{11}NO)_n$	
Polikloropren	Neopren	$(C_4H_5Cl)_n$	

2.6.1 Mikroplastiklerin Kimyasal Yapısı

Plastikler, bir ana zincir organik bağı, yan bağı moleküler gruplar ve bazı organik gruplardan oluşan uzun zincirli polimerik malzemeler olan sentetik polimerlerdir. Karbon, hidrojen, nitrojen, oksijen, klor ve brom plastik üretmek için kullanılabilecek elementlerdir [Choudhury et al., 2023].

Şekil olarak parçalara, köpüklere, partiküllere, liflere ve filmlere ayrılabilir, temizlik sırasında çıkan minik plastik lifler önemli bir mikro-nano plastik kaynağıdır [Saud et al., 2023].

Plastiklerin boyutlarındaki değişime göre boyutları 50 cm'den büyük mega plastikler, 5-5 cm arası makroplastikler, 0,5-5 cm arası mezoplastikler, 1 µm arası mikroplastikler olarak sınıflandırılmaktadır. 5 mm'ye kadar ve son olarak 1 µm'den küçük olan nanoplastikler (NPler) olarak tanımlanır.

2.6.2. Mikroplastiklerin Kaynakları ve Sağlık Etkileri

Birincil mikroplastikler, çoğunlukla kişisel bakım ürünleri ve kozmetikler gibi endüstriyel ürünlerden gelmektedir. İkincil mikroplastikler, büyük plastiklerden ultraviyole radyasyon, sıcaklık değişimleri ve mekanik yöntemler gibi fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerle oluşan başlıca küçük plastik parçalardır [Fan et al., 2023].

Mikroplastiklerle ilgili çalışmalar ağırlıklı olarak deniz ortamında yapılmıştır, ancak artık yüzey tatlı suyu, yeraltı suyu, hava, toprak ve tortu gibi tüm çevresel ortamlarda bulunabilen mikroplastiklerin çeşitli yönleriyle araştırılması gerekmektedir [Kye et al., 2023]. Örneğin mikroplastikler toprağa girdiğinde toprağın yapısı, gözenekliliği, pH'ı ve besin mevcudiyeti gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilir ve toprak mikrobiyal topluluğunu yok edebilir [Fan et al., 2023].

Mikroplastikler, çözünmez özelliklerinden dolayı kaynaklarından uzun mesafeler uzağa gidebilirler ve parçacık kinetiğinin temel fiziği izlenerek bölmeler arasında taşınabilirler [Ivar do Sul, 2021].

Mikroplastikler toksik plastik katkı maddeleri içerirler ve ayrıca çevreden toksik maddeleri adsorbe edebilirler. Yutulduktan sonra mikroplastikler, omurgasızlar, balıklar, kuşlar ve memeliler gibi yutulan organizmalara toksik kimyasallar aktararak vektör görevi görebilir ve muhtemelen olumsuz fiziksel veya kimyasal etkilere ve

sağlık riskine sahiptir [Zheng et al., 2023]. Mikroplastikler bileşimleri, boyutları, yüzey hacim oranları ve toksik ve endokrin bozucu kimyasal maddeleri adsorbe etme, salma ve parçalama potansiyeline sahiptirler [Fernández Severini et al., 2020]. Bu nedenle KOKlar [Lee et al., 2014], ağır metalleri üzerleri ve patojenik mikroorganizmaları [Severini et al., 2020] tutma veya serbest bırakma yeteneğine sahip olabilirler [Graca et al. 2014]. Yapılan bir çalışmaya göre, mikroplastikler nemli ve sıcak olan akciğerlere ulaştığında üzerlerinde tuttukları kirleticiler çözünebilir ve kana karışarak toksik etkilere neden olabilir [Lenz et al., 2015]. Bu durumda, bazı KOKlar ve plastiklerle ilişkili kimyasalların sebep olduğu ölümcül olmayan, ancak hedef organlarda veya canlılarda önemli değişiklikler gözlenebilir.

2.6.3. Mikroplastiklerin Çevresel Ortamdaki Varlığı

Mikroplastiklerin varlığı daha önce göl, nehir, deniz gibi sucul ortamlarda, karasal ortamda ve atmosfer ortamında tespit edilmiştir. Taşınımaları ise tüm bu ortamlarda birbirleriyle bağlantılı ilerlemekte fakat hava ve çevre koşullarına göre farklılık göstermektedir [Horton and Dixon, 2017]. Mikroplastikler doğada homojen bir şekilde bulunmazlar.

Literatür incelendiğinde sucul ortamda plastiklerin varlığı ve plastiğin suda yaşayan organizmalar üzerine etkileri ile ilgili birçok çalışma mevcuttur [Wright et al., 2013], [Gall and Thompson, 2015]. Çalışmalar, mikroplastiklerin küçük boyutlarından dolayı organlarda tıkanıklık, inflamasyon ve birikime yol açtığını ortaya koymaktadır [Wright et al., 2013]. Ayrıca, mikroplastiklerin mikroalglerde fotosentezi ve büyümeyi azalttığı [Sjollema et al., 2016], zooplanktonun beslenme aktivitesini olumsuz etkilediği [Setälä et al., 2014], yengeçlerin solungaçlarında, midelerinde ve hepatopankreaslarında olumsuz etkiler yarattığı [Brennecke et al., 2015], ayrıca balıklarda histolojik ve biyolojik belirteçlerde değişikliklere neden olduğu gözlemlenmiştir [Karami et al., 2016]. Deniz ortamında mikroplastikler, fotolitik, mekanik ve biyolojik aktiviteler sonucunda parçalanarak boyutları küçülür (<1 mm). Bu nedenle, mikroplastiklerin deniz ortamında kalıcı ve toksik olma potansiyelleri, yapılan çalışmaların temel odak noktasını oluşturur [Andrady, 2011], [Browne et al., 2007], [Cooper and Corcoran, 2010], [Song et al., 2015]. Mikroplastiklerin boyutları küçüldükçe biyolojik olarak kullanılma olasılıkları artar [Gregory, 2009] ve artan yüzey alanı, daha fazla toksik maddeyi hem absorbe etme hem de salma

potansiyellerini artırır [Lee et al., 2014]. Literatürde şu ana kadar sadece birkaç tatlı su canlısı üzerinde çalışılmış ve mikroplastığın kaynakları ve çevredeki davranışı hakkında sınırlı bilgi bulunmaktadır [Wagner et al., 2014], [Dris et al., 2015]. Yapılan araştırmalara göre, dünya genelinde içme sularının %83'ünde mikroplastiklerin bulunduğu, gelişmiş ülkelerde bu oranın %94'e kadar çıktığı gözlemlenmiştir [The Lancet Planetary Health, 2017]. Ülkemizde ise içme sularında mikroplastik seviyeleri üzerine yapılan bir çalışma bilginiz dahilinde bulunmamaktadır. Ancak nehirlerde gerçekleştirilen bazı çalışmalar, kentsel alanların bu kirleticilerin çevredeki varlığında önemli bir kaynak olduğunu göstererek, nispeten yüksek oranlarda mikroplastik bulunduğunu ortaya koymuştur [McCormick et al., 2014], [Dris et al., 2015], [Mani et al., 2015]. Bugüne kadar yapılan sınırlı sayıdaki çalışma, yüzey sularında mikroplastığın kaynaklarına odaklanmış ve atıksu arıtma tesislerinin deşarjlarının ana kaynak olduğunu göstermiştir [Browne et al., 2011], [McCormick et al., 2014]. Alıcı ortamda gözlemlenen bu plastiklerin asıl kaynağı ise insanların karasal ekosistemlerde yaptıkları faaliyetlerdir [Jambeck et al., 2015].

Karasal ortamdaki mikroplastiklerin tam olarak tanımlanması, kaynaklarının belirlenmesi ve etkilerinin değerlendirilmesi hala aktif bir araştırma alanıdır [Campanale et al., 2022]. Bilimsel çalışmalar, bu konudaki bilgileri geliştirmek için devam etmektedir. Mikroplastikler, karasal ekosistemde kullanılan plastik ve atıklarının çökmesi, depolanması ve hafif yoğunluklu polietilen (LDPE) plastik film uygulanması sırasında tarım arazilerine geçiş göstermektedir [Liu et al., 2014]. Plastik örtü malzemesi kullanımı, 1990'larda 0,7 milyon hektar iken 2010'larda bu miktarın 3,7 milyon hektara çıkmasıyla birlikte plastik kirliliği karasal alanları ciddi şekilde etkilemiştir [Chang et al., 2013]. Ancak literatürde, karasal ortamdaki mikroplastiklerin tanımlanması, oluşumu ve izlenmesi konularında yeterli çalışma bulunmamaktadır [Hidalgo-Ruz et al., 2012]. Ayrıca karasal ortamdaki mikroplastiklerin akıbeti tam olarak bilinmemekte olup, toprak canlıları üzerindeki etkileri ve besin zincirinde birikimleri hakkında sınırlı sayıda çalışma mevcuttur [Horton et al., 2017].

Mikroplastiklerin kozmetik ürünlerinde de yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir. Bu kapsamda, diş macunlarındaki küçük mavi taneciklerden cilt bakım ürünleriyle kullanılan duş jellerine, farklı yüz ve el kremlerine kadar birçok kozmetik ürününde mikroplastik bulunmaktadır.

Mikroplastikler ve insan maruziyetiyle ilgili literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, çoğunlukla sindirim sistemiyle ilgili olan çalışmaların göze çarptığı görülmektedir. Bunun nedeni, besinlerle alınan mikroplastiklerin sindirim yoluyla bağırsaklardan vücuda geçebilme özelliğidir [Vandermeersch et al., 2015]. Ancak, literatürde solunum yoluyla mikroplastik maruziyetine yönelik yalnızca tek bir derleme çalışması bulunmaktadır [Wright and Kelly, 2017]. Oysa mikroplastikler hem havadaki çökme örneklerinde hem de iç ve dış ortamlarda tespit edilmiştir [Dris et al., 2016], [Dris et al., 2017]. Atmosferdeki toplam çökme örneklerindeki liflerin %29'unun plastik olduğu belirlenmiştir. Bu örneklerde, küçük boyutlu (200-400 µm) liflerin daha büyük boyutlularına (400-600 µm) göre daha baskın olduğu ve daha büyük boyuttakilerin nadir olduğu gözlenmiştir [Napper et al., 2016]. Yani, bazı lifli mikroplastikler solunabilir formda bulunmaktadır. Yapılan bir çalışmada insan akciğerlerini incelediklerinde, 250 µm uzunluğunda liflere rastlandığı belirlenmiştir [Pauly et al., 1998]. Bu durum, hassas grupta yer alan kişilerin risk altında olmasına neden olmaktadır. Normalde insanların maruz kaldığı iç ortam konsantrasyonları göz önüne alındığında, literatürde bir kişinin akciğerinde günde 26 ila 130 arasında mikroplastik birikimi olabileceği belirtilmektedir [Prata, 2018]. Özellikle hassas grupta yer alan insanlarda (örneğin çocuklar), bu maruziyetin a) geniş yüzey alanından dolayı diğer toksik organik maddeleri içermesi, b) polimerik yapısından dolayı zor atılabilir olması ve c) KOKlar gibi tehlikeli kirleticilere (örneğin PAH, PCB vb.) maruz kalma riski yaratma potansiyeline sahip olduğu öngörülmektedir [Prata, 2018]. Atmosfer, rüzgar hızı ve yönleri, yukarı/aşağı hava akımı, konveksiyon kaldırma ve türbülans gibi çeşitli süreçler, mikroplastik ve nanoplastiklerin taşınmasında önemli bir rol oynayan bir vektör olarak kabul edilmektedir [Bank and Hansson, 2019]. Son zamanlarda yapılan araştırmalar, mikroplastiklerin solunum yoluyla vücuda alındığı ve diğer kirleticilerle (örneğin cıva veya PAHlar) birleşerek hava kirliliğinin yeni bir bileşeni olarak kabul edildiğini göstermektedir [Gasperi et al., 2018].

2.6.4. Mikroplastiklerin Tanımlanması

Mikroplastiklerin yeni bir konu olması ve boyutlarının çok küçük olması sebebiyle analiz edilip tanımlanması oldukça zordur. Mikroplastiklerin tanımlanmasında genellikle fiziksel ve kimyasal karakterizasyon olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır [Hamidian et al., 2021]. Dünyaca uygulanan bir standart

bulunmamakla birlikte genellikle mikroplastiklerin ekstraksiyonu için; Hidrojen peroksit (H_2O_2) ile organiklerin oksidasyonu ve NaCl, NaI, $ZnCl_2$ gibi tuz çözeltileri ile yoğunluk esaslı yüzdürme, filtrasyon gibi ayırma teknikleri kullanılır [Lusher et al., 2020], [Gaston et al., 2020], [Kaya et al., 2018], [Bilgin et al. 2020]. Ardından Nil Kırmızısı (NK) [Shruti et al. 2021], [Maes et al. 2017], [Shim et al., 2016], [Erni-Cassola et al., 2017], [Prata et al., 2019], [Stanton et al., 2019], Rose Bengal [Makhdoumi et al., 2021], [Lam et al., 2020] ile boyama teknikleri kullanılarak ATR-FT-IR, Raman ve SEM [Primpke et al., 2020] kullanılarak enstrümental analiz yapılmaktadır.

Plastik atıklar, günümüzde aşırı plastik kullanımıyla doğru orantılı olarak çevrede birikmeye başlamıştır. Bu durum makro, mezo, mikro ve nano ölçeklerdeki plastik atıkların çevrede yoğun bir şekilde birikmesine neden olmaktadır. Bu konu birçok bilimsel çalışmada incelenmiş olup, su kaynakları, atıksu, arıtma çamuru, sediment, toprak, gıda ve hava örneklerinde bu kirliliğe yoğun miktarlarda rastlanmaktadır. Ne yazık ki, farklı örnekleme yöntemlerinin farklı tip örnekler için uygulanması, mikroplastiklerin kalitatif analizlerinde farklılıklara neden olabilmektedir. Ayrıca, mikroplastiklerin incelenmesi sadece örneklemeyle sınırlı kalmamakta, aynı zamanda ayırma ve analiz teknikleri de her bir farklı ortam veya numune için değişebilmektedir. Bu süreçte, birçok farklı enstrüman veya gereç kullanılabilmektedir ve her bir alternatif tekniğin avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Aşağıda (Tablo 2.6) mevcut mikroplastik tanımlama yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları gösterilmiştir.

Tablo 2.6: Mikroplastik tanımlama yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları.

Tanımlama Yöntemi	Avantaj	Dezavantaj
Mikroskopi	-Kolay, hızlı, basit ve ucuz	-Analiz yapana göre değişkenlik gösterme -Kimyasal doğrulama yok -Pozitif hata olasılığı yüksek -Şeffaf ve küçük olan parçacıkların gözden kaçma olasılığı yüksek -Polimer bileşimi verisi yok
FTIR Spektroskopisi	-Kimyasal tarafından yanlış pozitif veri olasılığı yok ve tüm plastik benzeri parçacıkların onaylanması -Yanlış negatif verinin olmaması -Hızlı ve güvenilir analiz -Zarar vermeden analiz -10 µm'ye kadar boyutlarda tespit -Otomatik haritalama	-Zaman alan çalışma -Pahalı ekipman -Kontak analizi (ATR)
Raman Spektroskopisi	-Kimyasal tarafından yanlış pozitif veri olasılığı yok ve tüm plastik benzeri parçacıkların onaylanması -Yanlış negatif verinin olmaması -Zarar vermeden analiz -10 µm'ye kadar boyutlarda tespit -Temas olmadan analiz	-Zaman alan çalışma -Pahalı ekipman Pigmentlerle girişim yapma sorunu
Isıl Analiz	-Polimer tipinin analizi aynı zamanda katkı kimyasallarının analizi (Piroliz-GC/MS) -Hızlı ve güvenilir analiz	-Yıkıcı analiz -Pahalı ekipman -Az sayıda polimer tanımlaması (DSC) -Karmaşık veri (Piroliz-GC/MS) -Tekrarlanabilirlik yok

ATR-FT-IR analizi ve Raman analizi genellikle polimerlerin kimyasal yapılarının belirlenmesinde uygun olsa da çok küçük boyuttaki mikroplastiklerin belirlenmesinde bazı sınırlamalar ortaya çıkabilir. Özellikle 20 µm'den daha küçük olan tek tek plastik parçacıklarının polimer bileşimlerini tespit etmek, orta kızılötesi ışığın kırılma sınırlamaları nedeniyle FTIR spektroskopisi kullanarak zor olabilir. Bu tür hızlı, hassas ve kapsamlı analiz yapabilen cihazların (örneğin FPA-FT-IR gibi) maliyetleri maalesef oldukça yüksek olabilir.

Mikroplastiklerin yanı sıra, plastik mikrolifler olarak bilinen sentetik lifler, yaygın kullanımları nedeniyle geniş bir çevrede bulunurlar [Dris et al., 2018]. Günlük yaşamda sıkça kullanılan tekstil malzemeleri, çevredeki plastik mikroliflerin ana kaynaklarından. Mikroskopik incelemelerde, doğal mikroliflerle birlikte havada önemli bir mikroplastik göstergesi olan sentetik mikrolifler karışabilir, bu da yanlış pozitif sonuçlara yol açabilir. Bu nedenle, numunelerin NK ile boyanarak floresan mikroskop altında incelenmesi, pratik ve ekonomik bir teknik olup parçacıkların polimer kökenli olup olmadığını hızlı bir şekilde belirlemeye yardımcı olur. Özellikle havadaki mikroplastik liflerin incelenmesinde, görsel incelemenin yeterli olmadığı bilinmektedir [Kaya et al., 2018]. Bu nedenlerle, mikroplastik incelemelerinde farklı tekniklerin karşılaştırmalı olarak kullanılması gerekebilir. Bu bağlamda, ATR-FT-IR, Raman analizleri ve NK ile boyama yöntemiyle floresan mikroskop altında yapılan incelemeler, doğru sonuçlara ulaşmada etkili olacaktır.

2.6.4.1. Mikroplastik Ayırma İşlemleri

Yapılan herhangi bir örnekleme yönteminin ardından toplanmış parçacıklar sadece mikroplastik olmayıp organik veya inorganik başka materyalleri de içerebilmektedir. Bu nedenle mikroplastikleri ayırmak için bir ön ayırma ya da ekstraksiyon işlemi uygulamak gerekmektedir. Sırasıyla elekten geçirme, oksidasyon ve yoğunluk ayırımı işlemlerinin ardından örnekler analize hazır hale gelir.

Mikroplastikler 0,038 ila 4,75 mm arasında değişen gözenek boyutlarına sahip eleklerden geçirilerek küçük makroplastiklerden ayrılmış aynı zamanda da mikroplastiklerin boyutlarına göre bir kategorizasyon yapılmış olur [Debraj and Lavanya 2023].

Örneklerin ayırma işlemleri aşağıdaki gibi sıralanmıştır [Abbasi and Turner., 2021], [Prata et al., 2020]. Örnekleme yapılan filtreler ve cam petri kabı çeker ocak altından saf su ile ters yıkama yapılır. Bu işlemle filtre ve petri üzerindeki parçacıklar tüp içine alınmış olur. Üzeri kapatılan tüpler uygun sıcaklıktaki su banyosunda tutularak su uzaklaştırılıp hacim azaltılmış olur. Tüplerdeki kalan su miktarı kadar %35'lik H_2O_2 üzerine eklenir. Ardından 8 gün boyunca oda sıcaklığında bekletilerek organik maddelerin oksidasyonu gerçekleştirilir. Daha sonra tüpe $1,6 \text{ g/cm}^3$ yoğunluklu Sodyum iyodür (NaI) çözeltisinden 30 ml ilave edilir ve 350 rpm'de 5 dk

çalkalanır ardından 90 dk bekletilir. Filtrasyon düzeneğine konulan yeni filtreden süzülür. Tüm mikroplastikleri alabilmek adına bu işlem birkaç kez tekrarlanır. Son olarak filtrenin üzeri kapatılarak oda sıcaklığında kurutulur ve mikroskop altında incelemeye hazır hale gelmiş olur.

2.6.4.2. Program Yardımıyla Boyut inceleme ve Sayım

Mikroplastiklerin mikroskopik incelemelerinde, genellikle mikroskop altında doğrudan sayım yapmak yaygın bir yöntemdir. Fakat mikroplastik konsantrasyonu yüksek olduğu hava numuneleri gibi örneklerde sayım işlemi zorlaşabilir. Bu sebeplerden dolayı özel sayım yazılım programları geliştirilmiştir. Bu programlar, klasik yöntemlere kıyasla daha pratik ve hızlıdır. Doğrudan boyut incelemesi ve sayım işlemlerinde gözlerin aşırı yorulması sorunu bulunmaktadır fakat bilgisayar programlarıyla yapılan boyutlandırma ve sayım işlemleri ise otomatik olarak gerçekleştirildiği için böyle bir sorun ortaya çıkmamaktadır. Gözle yapılan incelemelerde herhangi bir hata yapmamak için, başlanılan numunenin incelenmesi tamamlanmadan ara verilmemesi önerilmektedir. Öte yandan, bilgisayarlarla yapılan sayım ve boyutlandırma çalışmaları istenilen zamanda ve şekilde gerçekleştirilebilir, ayrıca kaydedilebilir ve gerektiğinde işlemin tekrarı pratik bir şekilde yapılabilir. Gözle yapılan incelemede, inceleme yapan kişinin tecrübesi büyük önem taşır ve bu nedenle kişiden kişiye değişebilen subjektif sonuçlar elde edilebilir. Bununla birlikte, bilgisayar yazılımıyla yapılan incelemelerde standart bir değerlendirme söz konusudur ve otomatik karakterizasyonda hata yapmamak için örneklerin ve görüntülerin belirli bir standartta ve kalitede olması gerekmektedir. Işık odaklaması, netlik ve parçacık dağılımı iyi yapılarak örneklerin birbirini örtmemesi önemlidir.

2.6.4.3. Optik Teknikler

Optik algılama, mikroplastiklerin fiziksel özelliklerine (renk, şekil ve boyut) göre yapısal tanımlaması için bir araç olarak yaygın şekilde uygulanan basit yaklaşımlardan biridir. En fazla kullanılan ekipmanlar ise stereoskopik ve floresans mikroskopidir [Kalaronis et al., 2022].

Stereoskopik mikroskopi, gözlemlenmekte olan numunenin üç boyutlu bir görünümünü sağlayan bir mikroskopi türüdür. Geleneksel bileşik mikroskoplar altında yeterince görüntülenemeyen daha büyük numuneleri veya nesneleri incelemek için yaygın olarak kullanılır. Tespit limitleri en yaygın olarak 50 µm boyutuna kadar olan parçacıklar ayrıca, şeffaf ve/veya farklı bir şekle sahip olan özellikle 100 µm'den daha küçük parçacıkların karakterizasyonlarında zorluklar ortaya çıkarmaktadır [de Frond et al., 2022].

Floresan mikroskobu, floresan sergileyen numuneleri gözlemlemek ve analiz etmek için kullanılan güçlü bir görüntüleme tekniğidir. Bu teknik, belirli bileşiklerin ışığı belirli bir dalga boyunda emme ve floresan olarak bilinen daha uzun bir dalga boyunda ışık yayma özelliğini kullanır. Floresan mikroskobu, µ-Raman veya µ-FTIR gibi yaygın olarak kullanılan spektroskopik tekniklerle birleştirildiğinde, plastik parçacıkların saptanması için uygun maliyetli ve daha az zaman alan bir araç olarak da iyi bilinir [Scircle et al., 2020]. Floresan mikroskobunun sayısız avantajına rağmen, yanlış hesaplamalara neden olabilecek Mikroplastiklerin tanımlanması sırasında bazı önemli sınırlamalar gözlemlenmiştir; Organik maddenin filtreler üzerindeki akıbeti, biyolojik malzemenin birlikte boyanması ve polimerik parçacıkların yansımalarının engellenmesi nedeniyle polimerik parçacıkların tanımlanmasına izin vermeyebilir [Valine et al., 2020].

2.6.4.4. Nil Kırmızısı ile Boyama Tekniği ile Mikroplastik İnceleme

Lipofilik NK (9-diethylamino-5H-benzo[α]phenoxazine-5-one) boyası ile mikroplastik belirleme işlemi, ucuz ve kolay bir işlemdir. NK, plastiğin hidrofobik özelliklerinden yararlanan ve boyandıktan sonra belirli dalga boylarıyla uyarıldığında floresan olabilen lipofilik bir boyadır [Nalbone et al., 2021]. NK ile boyamanın tek dezavantajı örneklerde bulunan organik maddelerinde mikroplastiklerle birlikte boyanması sonucu muhtemel mikroplastik sayısından daha fazla bulunmasıdır [Shim et al., 2016]. Boyanın yüksek floresans yoğunluğu nedeniyle daha küçük mikroplastik partikülleri (≥ 3 µm) kolayca tespit edilebilir ve görselleştirilebilir olması ise en büyük avantajlarından birisidir [de Guzman et al., 2022]. NK floresan yoğunluğu, polar (nylon, PET) ve hidrofobik (PE, PP, PS) polimer grupları arasında belirgin bir fark sergilemiştir. Ayrıca, mikroplastiklerin floresansı, yüzey morfolojisine (örneğin, ham veya yıpranmış), şekle, renge ve polimer yoğunluğuna bağlı olarak önemli ölçüde

değişiklik göstermiştir [Maes et al., 2017], [Shim et al., 2016], [Erni-Cassola et al., 2017], [Prata et al., 2019]. Bunun yanı sıra, emisyon floresansı için kullanılan filtrelerin türüne bağlı olarak, NK floresansının renginin polimer türleri arasında farklılık gösterdiği gözlemlenmiştir [Maes et al., 2017]. Ancak, çevresel mikroplastik numunelerinin polimer türü hakkında net bir fikir sağlamak için yeterli veri bulunmamaktadır. Bu durumun temel nedeni, saha çalışmalarının genellikle mikroplastiklerin miktarını belirlemekle sınırlı olması ve dolayısıyla uyarma ve emisyon sonrası polimer türlerinin NK floresans rengini analiz ve raporlamada başarısız olmasıdır. Gelecekte, çevresel örneklerden izole edilen farklı polimer türlerinin NK floresan rengine ilişkin verilerin kaydedilmesi oldukça yararlı olacaktır. Mevcut durumda, etkili bir polimer türü tanımlaması için emisyon floresansı konusunu araştırmak zorlaşmaktadır, çünkü kanıtlar eksiktir [Shruti et al., 2022].

NK, hekzanla karşılaştırıldığında daha yavaş çözünen bir maddedir, bu nedenle önce azar azar aseton içinde çözülerek (0.05 gr/L), daha sonra hekzan eklenerek stok çözeltisi hazırlanır. Daha sonra incelemeler için hekzanla 10 kat kadar seyreltilerek 5 mg/L'lik bir standart çözelti kullanılmıştır [Shim et al., 2016]. İncelenecek numunelere damlatılarak boyama işlemi gerçekleştirilmiş, ardından 30 dakika boyunca 60 °C'de karanlık bir etüet ale bekletilmiş ve floresan mikroskopuyla incelenmiştir. Çözelti, koyu renkli amber bir şişeye konularak buzdolabında (4 °C'de) saklanmıştır.

2.6.4.5. Rose Bengal (RB) boyama tekniği ile Mikroplastik inceleme

Rose Bengal boyama tekniğinde, mikroplastikler NK boyamadaki gibi lekelenmez, aksine boyanmayan cisimler olarak kabul edilir. Rose Bengal, toksik olmayan bir boya olup, plastik dışındaki malzemeleri lekelediği için pratik bir kullanıma sahiptir. Bu özelliği sayesinde Rose Bengal boyama yöntemi, mikroplastiklerin rengini değerlendirmeye olanak sağlayan görsel bir ayırım yöntemidir [Lares et al., 2019]. Bu yöntemle 25 µm'ye kadar olan mikroplastiklerin incelenmesi pratik bir şekilde gerçekleştirilebilir [Liebezeit and Liebezeit, 2014], [Ziajahromi et al., 2017], [Raju et al., 2020].

Rose Bengal (4,5,6,7-tetrakloro-2,4,5,7-tetraiyodofluorescein) boyası doğal organik lif ve partikülleri boyama özelliğine sahiptir. Doğal organik partikülleri boyamak için filtreye 200 mg/L konsantrasyonda 2 mL Rose Bengal boyası çözeltisi

eklenmiştir. Ayrıca farklı boya konsantrasyonlarıyla denemeler yapılmıştır. Boyama işleminden sonra 5 dakika süreyle emdirilmiş ve ardından üstü kapalı bir cam petri kabında 15 dakika boyunca 60 °C'de etüv ile kurutulmuştur. Daha sonra optik mikroskop altında incelenmiştir.

2.6.4.6. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, kızılötesi ışıyla etkileşimine dayalı olarak bir numunenin moleküler bileşimi hakkında bilgi elde etmek için kullanılan güçlü bir analitik tekniktir. Moleküllerin, kimyasal bağlarının titreşim modlarına karşılık gelen belirli frekanslarda kızılötesi radyasyonu absorbe etmesi prensibine dayanır. FTIR, çeşitli numunelerin analiz gereksinimlerini karşılamak için yansıma, iletim ve ATR modları arasında serbestçe geçiş yapabilir [Fan et al., 2023]. ATR-FTIR, 200 µm'den büyük mikroplastiklerin doğrudan ve hızlı test edilmesine izin verir [Fuller and Gautam, 2016]. Mikroplastiklerin ön sınıflandırılmaması, görselleştirilmesi, zaman tasarrufu, otomatik tanımlanması ve kantitatif tayini için en yaygın kullanılan yöntem haline gelmiş ve mikroplastik algılama yöntemi standartlarının oluşturulmasının temelini atmıştır [Shim et al., 2016]. Bu yöntemin dezavantajı, hedef olmayan maddelerin (organikler vb.) çoğunun uzaklaştırılması gerekliliğidir.

Bilinen tüm yöntemler arasında mikro-Fourier dönüşümü kızılötesi (µ-FTIR) spektroskopisi ve ATR, mikroplastikleri tanımlamak için en yaygın kullanılan tahribatsız kimyasal tekniklerdir [Bläsing and Amelung, 2018], [Kumar et al., 2020]. µ-FTIR, bir Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometreye bir mikroskobun bağlandığı bir yöntemdir. Bu teknik, 10 µm'den büyük mikroplastik parçacıkları tanımlayabilir [Wang et al., 2020]. FTIR'a benzer şekilde, µ-FTIR mikroplastiklerin morfolojik bilgilerini elde edemez ve diğer tekniklerle birleştirilmesi gerekir. FTIR, çeşitli numunelerin analiz gereksinimlerini karşılamak için yansıma, ATR modları arasında serbestçe geçiş yapabilir. ATR-FTIR, 200 µm'den büyük mikroplastiklerin doğrudan ve hızlı test edilmesine izin verir [Fuller and Gautam, 2016].

2.6.4.7. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisinde, bir numune üzerine lazer ışığı gönderilir ve numuneden saçılan ışığın dalga boyu değişiklikleri ölçülür. Bu dalga boyu değişiklikleri, numunedeki moleküler titreşim ve rotasyon modlarından kaynaklanır. Numuneden saçılan ışığın dalga boyu değişimi, Raman spektrumu olarak adlandırılır ve bu spektrum, numunenin kimyasal yapısı hakkında bilgi sağlar.

Plastik polimerler karakteristik Raman spektrumlarına sahip olduğundan, teknik, referans spektrumları ile karşılaştırılarak dakikalar içinde plastik polimerleri tanımlamak için uygulanabilir. Raman spektroskopisi bir "yüzey tekniği"dir, bu nedenle büyük, görsel olarak sıralanmış mikropolitik parçacıklar analiz edilebilir ve teknik ayrıca mikroskopi ile birleştirilebilir [Löder and Gerdt, 2015].

Mikro-Raman spektroskopisi, 1 μm 'nin altındaki çok küçük plastik parçacıklara kadar geniş bir boyut sınıfları aralığının tanımlanmasına izin verir [Cole et al., 2013]. Mikro-Raman görüntüleme teorik olarak tüm membran filtrelerinin 1 μm 'nin altındaki uzamsal çözünürlükte spektral analizine izin verir. Bu, çevresel örneklerdeki en küçük mikropolitik parçacıkların bile tespit edilmesini kolaylaştıracaktır, ancak mikropolitik araştırma için uygulanabilirliği henüz kanıtlanmamıştır [Löder and Gerdt, 2015]. Raman spektroskopisinin bir dezavantajı, lazer tarafından uyarılan flüoresan numunelerin (ör. numunelerden alınan biyolojik kaynaklı kalıntılar), yorumlanabilir Raman spektrumlarının oluşumunu önledikleri için ölçülememesidir.

2.6.4.8. Piroliz Gazı Kromatografisi (Pyr-Gc-MS) Spektrometresi

Organik maddelerin analizinde kullanılan bir analitik tekniktir. Bu yöntemde, bir örnek yüksek sıcaklıkta pirolize edilir ve ardından piroliz gazı kromatografisi (Pyro-GC) ile ayrıştırılır ve kütle spektrometresi (MS) ile karakterize edilir. Örneğin, polimerlerin, reçinelerin, plastiklerin ve organik kaplamaların analizinde yaygın olarak kullanılır. Ayrıca, biyokütle örneklerinin yanı sıra petrokimya ürünleri, gıda örnekleri ve çevresel örnekler gibi birçok farklı materyal üzerinde uygulanabilir. Kütle spektrometresi (MS) ile piroliz-gazkromatografi (GC), termal bozunma ürünlerini analiz ederek potansiyel mikropolitik parçacıkların kimyasal bileşimini değerlendirmek için kullanılmaktadır [Fries et al., 2013]. Plastik polimerlerin pirolizi,

polimer tipinin tanımlanmasını kolaylaştıran karakteristik pirogramlarla sonuçlanır. Piroliz-GC/MS yaklaşımı, potansiyel mikroplastiklerin polimer tipine nispeten iyi bir şekilde atanmasına izin vermesine rağmen, parçacıkların piroliz tüpüne manuel olarak yerleştirilmesi dezavantajına sahiptir. Yalnızca belirli bir minimum boyuttaki parçacıklar manuel olarak manipüle edilebildiğinden, bu, analiz edilebilecek parçacıkların daha düşük bir boyut sınırlamasına neden olur [Löder and Gerdts, 2015].

2.7. Mikroplastiklerle ilgili Literatür Çalışmaları

Literatürde, hava numuneleri üzerinde bildirilen değişken mikroplastik inceleme adımları ve sonuçları vardır. Bu varyasyonlar genellikle numune alma, ön işlem ve analiz aşamalarında kullanılan teknik veya materyallerdeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle örnekleme yerleri benzer görünse de aralarında doğrudan karşılaştırma yapmak zordur. Aktif örnekleme ile atmosferdeki mikroplastik düzeylerinin belirlenmesi konusunda literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Tablo 2.7). Bu çalışmada elde edilen mikroplastik sonuçları, muhtemelen örnekleme sahasının yoğun endüstriyel faaliyetler, yoğun trafik ve şehirleşmenin etkisi altında olması nedeniyle literatürde bildirilenlerden daha yüksek bulunmuştur.

Tablo 2.7: Aktif örnekleme ile atmosferdeki mikroplastik konsantrasyonu belirleyen literatür çalışmaları.

Tanımlama Yöntemleri/Teknikleri	Şekil	Boyut	Renk	Kimyasal Karakterizasyon	Polimer Türü	Konsantrasyon	Referans
Stereomikroskop	Lif	>50 µm	N/A	ATR, FT-IR	N/A	0.3- 1.5 adet/m ³	Dris et al., 2017
Binoküler mikroskopi, polarize ışık mikroskopisi, floresan mikroskopisi	Film ve Küre	2 - 100 µm	Beyaz-Şeffaf, Sarı- Turuncu, Kırmızı- Pembe, Mavi-Yeşil veya Siyah-Gri	N/A	N/A	1 MP/m ³	Abbasi et al., 2019
SEM (EDX)	Lif	5–200 µm	N/A	N/A	N/A	16.7 × 10–3 Lif/ml at 1.5 m , 14.1 × 10–3 Lif/ml at 18 m	Li et al., 2020
Stereomikroskop	Lif, Parçacık ve Film	>20 µm	Mavi ve Yeşil	µFTIR	PET, PMMA, EVA, PE	0.39 adet/100 m ³	Wang et al., 2021
Stereomikroskop	Lif, Parçacık ve Granül	>20 µm	Mavi, Siyah, Kırmızı, Şeffaf, Kahverengi, Yeşil, Sarı, Gri	µ-FT-IR	PET, EVA, PE, PES, PAN, PAA, RY, EP AND ALK	1.42 ± 1.42 adet/m ³	Liu et al., 2019
Dürbün mikroskobu, , floresan mikroskopisi	Lif, Parçacık ve Film	1–100 µm	Beyaz, Siyah, Kırmızı, Gri, Turuncu	The Micro- Raman	PET, PE, Naylon, PS, and PP	0 to 14.2 adet/m ³	Akhbarizadeh et al., 2021
Stereomikroskop	Lif ve Parçacık	3–500 µm	Beyaz, Siyah, Yeşil, Kırmızı	FT-IR	Polyester, Akrilik, Poliamid, Poliüretan	1.5- 13.9 MPs/m ³	González- Pleiter, et al., 2021

Tablo 2.7: Devam.

Dijital Mikroskop	Lif ve Parçacık	5–1350 μm	N/A	Micro-Raman spectroscopy	Polivinil klorür, Polyester, Polistiren	0.02- 1.1 MP/m^3	Chandrakanthan et al., 2023
Nil Kırmızısı, floresan stereo mikroskop	Fibers, Fragments	30–100 μm	N/A	μ -FTIR	Polyester, PA, PS, PE, PP and PS	$224 \pm 70 \text{ n/m}^3$	Liao et al., 2021
Dijital Mikroskop	N/A	N/A	N/A	FT-IR	Polietilen tereftalat (PET), Polyester ve Selofan	68.36- 174.97 partikül/m^3	Syafei et al., 2019

Dris ve arkadaşlarının 2017’de yaptığı çalışmada iç ve dış ortamdan alınan örneklerde antropojenik liflerin varlığı araştırılmıştır. Paralel olarak iç ve dış ortamlardan örnekler alınmış ve incelenmiştir. Liflerin birikme hızı ve elektrikli süpürge ile çekilen çökmüş tozların konsantrasyonları hesaplanmıştır. Stereomikroskop ile ölçülen sonuçlarda iç ortam konsantrasyonları 1,0-60,0 lif/m³, dış ortam konsantrasyonları 0,3-1-5 lif/m³ arasında değiştiği tespit edilmiştir. İç ortamda daha fazla lif bulunduğu tespit edilmiştir. Bulunan liflerin %67’si selülozik olmak üzere doğal malzemeden %33’ü ise polipropilen ağırlıklı petrokimyasallar içermektedir.

Abbasi ve arkadaşlarının 2019’da yaptığı çalışmada İran’ın Asaluyeh şehrinden sokak tozu ve asılı partikül maddeler toplanmıştır. Örnekler, kentsel ve endüstriyel ortamlarda potansiyel olarak insanlar tarafından yutulabilen veya solunabilen mikroplastikleri ve mikro kauçukları (MR) ölçmek ve sınıflandırmak için çeşitli mikroskopik tekniklerle (floresan, polarize ışık, SEM) karakterize edilmiştir. 15 bölgeden alınan <5 mm sokak tozunda, 15 g numune başına ortalama 900 MP ve 250 MR bulunmuştur ve mikroplastikler bir dizi renk ve boyut (<100- >1000µm) sergilemiştir. Sokak tozu numunelerinin çoğunda küresel ve film benzeri parçacıklar tespit edilmiş ve büyük ölçüde farklı boyutlarda siyah parçalardan ve lifli parçacıklardan oluşan MR’ler bulunmuştur. İki yerde sekiz günlük süre boyunca günlük olarak toplanan havadaki toz, yaklaşık 2µm ila 100µm arasında değişen boyutlarda lifli mikroplastiklerin her yerde bulunduğunu ve m³ başına yaklaşık 1 lif olduğu tespit edilmiştir.

Li ve arkadaşlarının 2020’de yaptığı çalışmada lif parçacıkları, Pekin’de yüzeye yakın hava, yüzeyde biriken toz ve inşaat malzemelerinden toplanmıştır. Analitik taramalı elektron mikroskobu kullanılarak mikroplastikler incelenmiştir. Parçacıklar başlangıçta iki organik ve inorganik olmak üzere iki kategoriye ayrılmıştır. Organik lifler, mikroplastik ve doğal organik lif parçacıklarından oluşmaktadır. İnorganik lifler esas olarak insan kaynaklı mineral lifler (MMMF’ler), asbest (krizotil ile temsil edilir), kalsiyum sülfat ve metal lif parçacıklarından oluşmaktadır. Mikroplastik ve MMMFs lifleri toplamda sırasıyla %34,6 ve %40,3 ile en bol miktarda bulunurken, bunu asbest (%7,8), kalsiyum sülfat (%7,2), metal lifler (%5,6) ve doğal organik lif parçacıkları (%4,5) izlemiştir. Bu parçacıkların sayı konsantrasyonu yerden 1,5 m yükseklikte yaklaşık 16,7 x 10⁻³ lif/ml ve yaklaşık 18 m yükseklikte yaklaşık 14,1 x 10⁻³ lif/ml’dir. Havadaki lifin yaklaşık %80’inin 20 µm’den daha küçük olduğu gözlemlenmiştir.

Wang ve arkadaşlarının 2021’de yaptığı çalışmada atmosferik mikroplastiklerin muson ile taşınımı araştırılmıştır. Doğu Asya yaz musonu’nun (EASM) atmosferik mikroplastikleri 212,977–213,433 kg/EASM/yıl’a varan bir akışla kıtaya geri taşıdığını bulmuşlardır. Geriye doğru yörünge ve rüzgar alanı sonuçları, EASM’nin Vietnam, Filipinler ve Malezya’dan güneydoğu Çin’e etkili bir mikroplastik taşıma yolu sağladığını göstermektedir. EASM sezonu boyunca örnekleme alanı üzerindeki atmosferik mikroplastiklerin ortalama bolluğu 0,39 parçacık/100 m³ (0,39 ± 0,43 parçacık/100 m³) ve örnekleme bölgeleri arasında yüksek değişkenlik göstermektedir. Bu çalışma, atmosferik mikroplastiklerin deniz veya karasal ekosistemlere katkılarını ölçmeye yardımcı olabilecek niteliktedir.

Liu ve arkadaşlarının 2019’da yaptığı çalışmada aktif bir asılı partikül örnekleme cihazı kullanarak Mayıs 2018’de Şangay’daki asılı atmosferik mikroplastiklerin (SAMP) potansiyel kaynağını ve mekansal dağılımını araştırmışlardır. Filtrelenmiş havadan SAMP konsantrasyonu 0-4,18 parçacık/m³ arasında değişmektedir. Mikro elyaflar, tüm SAMP’lerin %67’sini, ardından SAMP’lerin sırasıyla %30 ve %3’ünü içeren fragmanlar ve granüller izlemektedir. μ -FT-IR analizi, SAMP’lerin polietilen tereftalat (PET), polietilen (PE), polyester (PES), poliakrilonitril (PAN), poli(N-metil akrilamid) (PAA), suni ipek (RY), etilenden oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. Vinil asetat (EVA), epoksi reçine (EP) ve alkid reçine (ALK). PET, PE, PES, PAN, PAA ve RY mikroplastiklerin %91’ini oluşturan sentetik bileşikler, gözlemlenen parçacıkların %54’ünü oluşturmaktadır. Ön değerlendirmelerine göre tekstil giysilerin muhtemelen havadaki mikroplastiklerin ana kaynağı olduğunu göstermektedir. Modelleme, yılda yaklaşık 120,7 kg SAMP’nin Şanghay hava yoluyla taşındığını tahmin edilmektedir.

Akhbarizadeh ve arkadaşlarının 2021’de yaptığı çalışmada PM2.5, mikroplastikler ve PAHlar arasındaki olası ilişkiler, Basra Körfezi’nin kuzeyindeki Bushehr limanının bir kentsel alanında analiz edilmiştir. Hem normal hem de tozlu günlerde mikroplastiklerin ve PAHların varlığı, kaynakları ve sağlık riskleri de araştırılmıştır. PM2.5 ve Σ PAHların medyanı sırasıyla 52.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ve 14.1 ng/m³ olup, özellikle tozlu günlerde yüksek kirlilik seviyelerine işaret etmektedir. Kentsel asılı PM2.5’teki ortalama mikroplastik seviyesi 5.2 parçacık/m³ olarak bulunmuştur. Polietilen tereftalat (PET), Bushehr limanının kentsel tozunda en plastik türdür. Sonuçlar, PM2.5 ve mikroplastiklerin sırasıyla havadaki mikroplastikler ve PAHlar için muhtemelen bir taşıyıcı görevi görebileceğini ortaya koymuştur. Ek olarak, mikroplastikler, rüzgar hızı ve rüzgar yönü arasındaki önemli pozitif ilişkiler,

mikroplastiklerin taşınmasının atmosferik koşullar tarafından büyük ölçüde kontrol edildiğini doğrulanmıştır.

González-Pleiter ve arkadaşlarının 2021'de yaptığı çalışmada gezegen sınır tabakasının (PBL) içinde ve üzerinde uçan uçak örnekleme girişimlerinin mikroplastiklerin oluşumunu, kimyasal bileşimini, şeklini ve boyutunu araştırmıştır. Sonuçlar, mikroplastiklerin kırsal alanların 1,5 MP/m³ üzerinde ve kentsel alanların 13,9 MP/m³ üzerinde değişen konsantrasyonlarda bulunduğunu göstermiştir. Mikroplastikler, toplanan toplam mikropartikül miktarının neredeyse üçte birini temsil etmektedir. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi ile kentsel alanlara karşılık gelen en yüksek çeşitliliğe sahip yedi tip mikroplastikin tanımlanması gerçekleştirilmiştir. Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) modeli kullanılarak atmosferik taşıma ve biriktirme simülasyonları yapılmıştır. Hava kütlesi yörünge analizleri, mikroplastiklerin depolanmadan önce 1000 km'den fazla taşınabileceğini göstermiştir. Bu öncü çalışma, PBL üzerindeki mikroplastik varlığının ve salınma noktalarından uzak sınırlardan bile potansiyel uzun menzilli taşınmalarının ilk kanıtı olarak kabul edilebilir.

Chandranathan ve arkadaşlarının 2023'te yaptığı çalışmada Arizona'nın bir banliyösü olan Tempe'de asılı partikül maddede mikroplastiklerin oluşumuna ilişkin sonuçları araştırılmıştır. 28 Ekim 2020'den 1 Kasım 2021'e kadar yüksek hacimli hava örnekleme için kullanılan kuvars fiber filtrelerde örnekler toplanmış ve atmosferdeki varlıkları ve dağılımları hakkında nicel bilgi elde etmek için optik mikroskop altında mikroplastikler sayılmıştır. Mikroplastikler 5–5000 µm boyut aralığında, 0,02 ve 1,1 MP/m³ (ortalama konsantrasyon 0,2 MP/m³) arasında değişen tüm asılı partikül numunelerinde bulunmuştur. Tüm numunelerde havada asılı kalan mikroplastiklerin büyük bir çoğunluğunu ($\geq 82\%$) oluşturan lifli mikroplastikler yaygın olarak bulunmuştur. Mevcut mikroplastiklerin türünü karakterize etmek ve mikroplastiklerin kimyasal bileşimini belirlemek için mikro-Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Kimyasal karakterizasyon sonuçları, havadaki mikroplastikler için bir dizi polimer ortaya çıkarmıştır. Tanımlanan en fazla polimer polivinil klorürdür (%19). Bununla birlikte birçok mikro-Raman spektrumunda karakteristik pikler yoktur. Bu da kimyasal tanımlama sürecini daha zorlu hale getirmiştir. Mikroplastiklerin ayrışma süreçleri altında nasıl değiştiğini anlamak için mikroplastiklerin ayrışmasını simüle eden laboratuvar deneyleri yapılmıştır ve bu deneyler mikroplastiklerin Raman spektrumlarının hava koşullarına bağlı olarak zamanla değiştiğini ortaya çıkarmıştır.

Liao ve arkadaşlarının 2021’de yaptığı çalışmada doğu Çin'deki bir kıyı kentinin kentsel ve kırsal alanlarından iç ve dış ortamlarda havadaki mikroplastikler araştırılmıştır. İç havadaki mikroplastik konsantrasyonları (ortalama $\pm$ SS) (1583 ± 1180 n/m³), dış havadaki (189 ± 85 n/m³) ve kentsel alanlardaki havadaki mikroplastik konsantrasyonlarından (224 ± 70 n/m³) çok daha yüksektir. 100 μ m'den küçük havadaki mikroplastikler baskın şekli liflerin aksine parçalardır. Daha büyük mikroplastik boyut fraksiyonları daha yüksek oranda lif içerirken, daha küçük boyutlu fraksiyonlar neredeyse tamamen fragmanlardan oluşmaktadır. Havadaki mikroplastiklerin maksimum yıllık dış mekan maruziyeti yılda 1 milyona ulaşabilirken, iç mekan havadaki mikroplastik konsantrasyonlarının daha yüksek olması nedeniyle iç mekan maruziyeti daha da yüksek olabilmektedir.

3. MATERİYAL VE METOD

3.1. Örneklemeye

Bu tez kapsamında soluduğumuz hava içerisinde bulunan kirleticilerin varlığının, miktarının ve birbirleriyle ilişkisinin tespiti için aktif hava örneklemeye yöntemlerinden biri olan yüksek hacimli hava örneklemeye cihazı ile örnekler toplanmıştır.

Literatür incelendiğinde örneklemeye yönteminin kirletici sonuçlarına etkisi ile ilgili olumsuz bir bilgi yoktur bununla birlikte özellikle mikroplastikler için ortak belirlenmiş bir standart örnek alma yöntemi bulunmamaktadır.

3.1.1. Örneklemeye Bölgesi

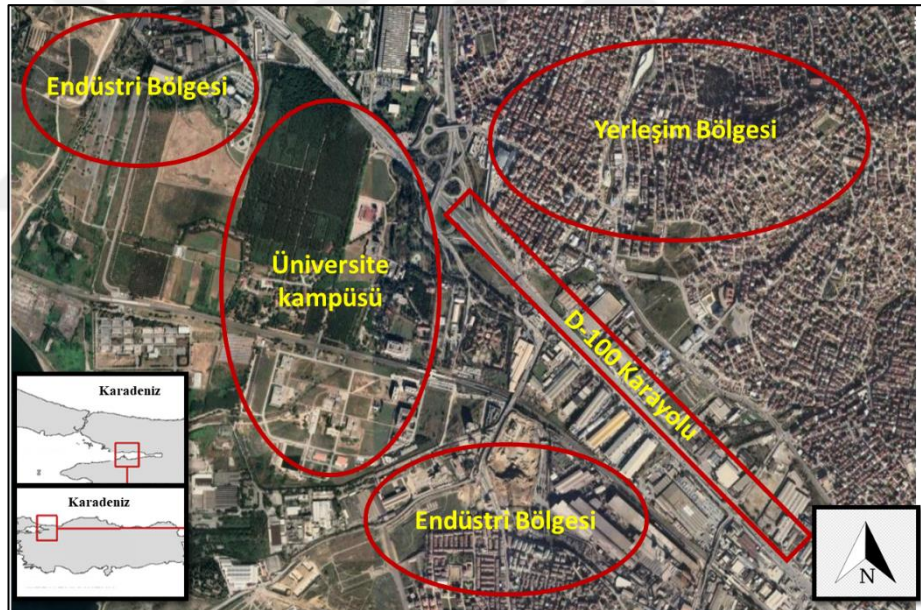
Kocaeli ili, Marmara Bölgesi'nin doğusunda yer alır ve 29° 22' - 30° 21' doğu boylamı ile 40° 31' - 41° 13' kuzey enlemi arasında uzanır. Şehir, yaklaşık 2 milyon nüfusa sahiptir ve İstanbul'dan sonra Türkiye'nin en büyük sanayi ve ticaret merkezidir. Kocaeli, Avrupa'yı Asya'ya bağlayan önemli demiryolu ve karayolu güzergâhlarının kesiştiği bir yol kavşağında bulunmaktadır. İlin yüzölçümü 3,397 km²'dir ve ülkemizin en küçük altıncı ilidir. Kocaeli'nin güneyinde Bursa, doğu ve güneydoğusunda Sakarya, batısında Yalova, İzmit Körfezi, Marmara Denizi ve İstanbul, kuzeyinde ise Karadeniz ile çevrilidir. İlin coğrafi konumu, tarihi yapısı ve iklimi, sanayi merkezi olmasının yanı sıra önemli turistik yerlere ev sahipliği yapmasını sağlar.

Kocaeli İli, Karadeniz ve körfez kıyılarından etkilenen bir iklim yapısına sahiptir. İl merkezi, ılıman iklimin etkisi altında olup, yüksek rakımlı bölgelerde daha sert bir iklim görülür. Hâkim rüzgar yönü genellikle güneydoğu ve doğudan eserken, ikinci derecede hâkim rüzgar yönü batıdandır. Bu iklim özellikleri, Kocaeli'nin tarım, sanayi ve turizm gibi sektörlerinde etkili olur ve çeşitli faaliyetlerin yapılmasını sağlar.

Kocaeli'nin toplam yüzölçümü 342.000 hektardır ve bu alanın %21,2'si tarım arazisi olarak kullanılmaktadır. Tarım arazilerinin genişliği, çeşitli ürünlerin yetiştirilmesi için önemli bir potansiyel sunar. İl genelinde hububat, sebzeler, meyveler, süt ürünleri, et ve hayvancılık gibi tarımsal faaliyetler yoğun olarak

gerçekleştirilir. Kocaeli ili, sanayi sektöründe üretim ve katma değer açısından ulusal ve uluslararası düzeyde önemli bir konuma sahiptir. Kocaeli'nin endüstri sektörü, petrokimya tesisleri, tehlikeli ve tıbbi atık yakma ve depolama tesisleri, tekstil endüstrisi gibi çeşitli sektörleri içermektedir. Kocaeli ili, çeşitli turizm olanaklarına sahip olduğu için alternatif turizme imkanlar sunan bir yapıya sahiptir.

Örnekleme noktası (40,80°K, 29,36°D) Kocaeli'nin bir ilçesi olan Gebze'nin doğusunda yer alan Gebze Teknik Üniversitesi kampüsü içindedir. Kocaeli, Türkiye'nin kuzeybatısında, Marmara Denizi kıyı şeridinde yer alan ve boya, ahşap, cam, demir çelik ve kimya sanayileri gibi farklı sektörlerde faaliyet gösteren çok sayıda sanayi tesisini barındıran yoğun sanayileşmiş bir bölgedir. Kampüs ayrıca yoğun trafik yükü olan karayoluna yakın bir konumdadır (Şekil 3.1). Bu nokta; sanayi, trafik ve kentsel alanın bir arada bulunması sebebiyle örnekleme alanı olarak seçilmiştir.



Şekil 3.1: Üniversite kampüsünde bulunan örnekleme istasyonunun konumu.

3.1.2. Yüksek Hacimli Hava Örnekleme Cihazı ile Örnekleme

Tisch marka yüksek hacimli örnekleme cihazı, GTÜ kampüsünde kullanılmak üzere tasarlanmış bir kabin üzerine yerden 2 metre yüksekliğe kurulmuştur. Bu cihaz, belirli bir örnekleme süresi boyunca 1,13- 1,7 m³/dk arasında değişen bir debiyle partikül toplamak için kullanılmaktadır. Cihaz, toplam asılı partiküllerin

konsantrasyonunu belirlemek veya partiküllerin kimliğini saptamak amacıyla kullanılmaktadır. Tisch örnekleyici, çatılı bir tavan düzeneğine sahip alüminyum bir dış mekân barınağından oluşur (Şekil 3.2). Cihazın çalışması için sırasıyla gerekli olan bileşenler verilmiştir; Zamanlama Cihazı: Cihazın açılıp kapatılmasını kontrol etmek için bir zamanlama cihazı bulunur. Bu cihaz, belirli bir örnekleme süresini ayarlayarak cihazın çalışmasını başlatır veya durdurur. Filtre Tutucu: Filtre ortamını yerinde tutmak için bir filtre tutucu mekanizması vardır. Bu tutucu, filtrelenen partiküllerin biriktirilmesini sağlar. Vakum Motoru: Partiküllerin toplanması için bir vakum motoru kullanılır. Vakum motoru, filtre üzerinden hava akışını sağlar ve partikülleri tutucuya çeker. Akış Kontrol Cihazı: Cihazın akışını kontrol etmek için bir akış kontrol cihazı bulunur. Bu cihaz, örnekleme süresince sabit bir debi sağlamak için hava akışını düzenler. Basınç Kaydedici: Debiyi kaydetmek için bir basınç kaydedici mekanizması vardır. Bu kaydedici, hava akışındaki basıncı ölçer ve debiyi kaydeder. Zaman Göstergesi: Örnekleme zamanını saymak için bir zaman göstergesi bulunur. Bu gösterge, cihazın çalışma süresini takip eder ve örnekleme süresinin ne kadar geçtiğini gösterir.

Cihazın kullanımı şu şekildedir; filtre ortamına uygun bir filtre takılır. Ardından, istenilen zaman aralığında vakum motoru yardımıyla numune toplanır. Toplanan numune sonrasında filtre alınarak analiz veya değerlendirme için kullanılabilir. Tisch örnekleyici, hava kalitesi izleme çalışmaları, partikül madde analizi ve atmosferik araştırmalar gibi birçok uygulamada kullanılan güvenilir bir cihazdır.



Şekil 3.2: Üniversite kampüsünde bulunan örnekleme istasyonu.

Yüksek hacimli örnekleyici örnekleme işlemine başlamadan önce arazide kalibrasyonu yapılmıştır (Şekil 3.3). Bunun için filtrenin tıkanıp kapanma şartlarını simüle eden vana gibi çalışan bir kalibratör kullanılmıştır. Kalibratör filtre giriş kısmına takılmış, kalibratöre ise U tipi manometre, gaz çıkış kısmına saha tipi manometre takılmıştır. Kalibratörün en açık olduğu durumla en kapalı olduğu durum arasındaki basınç değişimine bakılarak kalibrasyon gerçekleştirilmiştir. Bunun için 7 noktada vana kademeli olarak kapatılarak her noktaya karşılık gelen basınç değerleri not edilmiş, basınç değerleri vasıtasıyla kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Bu eğriden çalışılmak istenen debi değerine karşılık gelen basınç değeri okunarak kütleli akış ölçer ile ayarlama yapılmıştır. Her gün motor çıkış basıncının değişip değişmediği manometre aracılığıyla kontrol edilmiş, örnekleme sırasındaki motor çıkış basıncı, dış hava sıcaklık ve basınç değerleri kullanılarak günlük örnek debisi hesaplanmıştır.



Şekil 3.3: Yüksek Hacimli Örnekleyici.

3.1.3. Örneklem Sistematiği

Örneklem cihazı için uygun filtreler; Whatman marka yaklaşık A4 kâğıdı boyutunda quartz malzemeden yapılmıştır (20x25cm). Filtrelerin organik kirliliklerden arındırılması için örneklemeden önce bir kül fırınında 550°C'de 4 saat boyunca yakılmıştır.

Daha sonra, yeni tasarlanan cam malzemelerle üretilen ve içerisinde silika jel bulunan bir şartlandırma kabininde filtreler sabit bir tartıma ulaşana kadar 24 saat bekletilmiştir. Bu işlem, filtrelerin dengeye gelmesi ve örnekleme sürecinde istikrarlı bir şekilde kullanılması için yapılmıştır. Her örnekleme öncesi, filtreler tartılmış ve steril bir kap içerisinde saklanmış ardından örnekleme yapılacak günlerde cihaza yerleştirilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: Örnekleyici cihaza uygun olarak seçilen filtreler.

Çalışma kapsamında örnekleme her mevsimi temsil etmesi için Temmuz 2019- Haziran 2020 tarihleri arasında bir yıl kadar bir sürede birer aylık sürelerle örnekleme yapılmıştır. Yüksek hacimli örnekleme ile yaz mevsiminde 34 adet, sonbahar mevsiminde 31 adet, kış mevsiminde 32 adet, ilkbahar mevsiminde ise 30 adet örnek toplanmıştır. İlkbahar örnekleme sürecinden dolayı Mayıs ayında başlanmıştır fakat hafta sonları sokağa çıkma yasaklarının olması nedeniyle her gün düzenli numune alınamamıştır. Sonuçların daha doğru yorumlanabilmesi ve tüm verilerin birbiri ile korelasyonu için her mevsim 30 adet örnek toplanması gerektiğinden Haziran ayı hava sıcaklığının, ilkbahar mevsimi ile benzerlik gösterdiği için örnekleme süreci Haziran ayında da devam edilmiştir.

Her mevsim toplanan otuzun üzerindeki örnekler cihazdan alındıktan hemen sonra tartılmış ardından ek bir kirlilik getirmemesi için dezenfekte edilmiş teflon bıçak yardımıyla ahşap bir yüzey üzerinde eşit parçalara bölünüp ayrı ayrı yeniden tartılmış ve not edilmiştir. Parçalar uygun cam petri kaplarına teker teker konularak analiz edilene kadar olası bir kirliliği ve partikül kaybını engellemek için buzdolabında saklanmıştır. Kalan parçalar olası bir aksilik durumunda yeniden kullanmak için yine cam petri kaplara alınarak muhafaza edilmiştir.

3.2. Meteorolojik Verilerin Ölçülmesi

GTÜ kampüsünde gerçekleştirilen yüksek hacimli hava örnekleme çalışmalarına paralel olarak GTÜ kampüsünde bir meteoroloji istasyonu kurulmuştur. Meteorolojik parametreler, Davis Vantage Vue marka meteoroloji direği kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 3.5). Meteoroloji direği, yüksek hacimli örnekleme cihazının yakınına aynı yükseklikte kurulmuştur. Ölçülen meteorolojik parametreler arasında rüzgâr hızı, rüzgâr yönü, basınç, sıcaklık ve nem değerleri bulunmaktadır. Bu parametreler, bir dakika aralıklarla kaydedilmiştir. Kaydedilen veriler cihaza bağlı bir bilgisayara aktarılmış ve tüm parametreler her mevsim için günlük olarak alınmıştır. Daha sonra, günlük verilerin ortalamaları alınarak tablolar halinde düzenlenmiş ve bulgular bölümünde bir araya getirilmiştir. Bu, meteorolojik parametrelerin mevsimlere göre günlük ortalamalarının analiz edilebilmesi ve hava kalitesi çalışmalarıyla ilişkilendirilebilmesi için yapılmıştır. Bu şekilde toplanan meteoroloji verileri, yüksek hacimli hava örnekleme çalışmalarının sonuçlarıyla birlikte analiz edilerek hava

kalitesi ve meteorolojik faktörler arasındaki ilişkilerin incelenmesine yardımcı olacaktır.



Şekil 3.5: Meteoroloji ölçümleri.

3.3. Örneklerin Analize Hazırlanması ve Analizlenmesi

Yüksek hacimli örnekleyici ile toplanan örnekler laboratuvarında uygun koşullarda saklandıktan sonra analiz öncesi çıkarılıp aşağıda anlatılacağı üzere farklı kirleticiler için farklı ekstraksiyon ve okuma yöntemleri uygulanarak hazırlanmış ve analiz edilmiştir.

3.3.1. Organik Kirleticilerin Analizleri

GTÜ kampüsünde toplanan filtreler PAH, PCB, PBDE ve Ftalat analizi için cihazda okumaya hazırlık safhasına geçilmiştir. Bunun için 30 mL aseton:hekzan (1:1) karışımı ile filtreler bir gece bekletilerek 60 dakika süre ile ultrasonik banyoda ekstrakte edilmiştir. Ultrasonik banyonun sıcaklığı oda sıcaklığında tutulmuş, frekansı 40 KHz ve zamanı 60 dakikaya ayarlanmıştır. Tüm örneklerle ekstraksiyon işleminden önce geri dönüşüm verimini bulmak için Surrogate Standard eklenmiştir. Bu amaçla PAHlar için naftalen D-18, asenaften D-10, fenantren D-10, krisen D-12 ve perilen D-12; PCBler için PCB-14, -65 ve -166 PBDEler için BDE-77 ve C¹³-BDE-209; Ftalat içinse dibenzil ftalat, difenil izoFtalat, difenil ftalat kullanılmıştır. KK/KG açısından örneklerle aynı işlemlere tabi tutulan şahit (blank) her bir mevsim için 3 adet şahit

filtre yine örnekleme noktasından laboratuvara götürülerek örnekler ile aynı işleme tabi tutulmuştur. Ekstrakte edilen örnekler Heidolph marka döner buharlaştırıcıda 40°C su sıcaklığında ve 100 rpm dönüş hızına ayarlanarak hacmi 5 ml'ye azaltılmış ve hekzan ilave edilerek solvent değişimi yapılmıştır. Daha sonra hacim yüksek saflıkta azot gazı kullanılarak 2 ml'ye düşürülmüştür.

Hacim azaltma işlemin ardından fraksiyonların ayırma işlemi için katı faz ekstraksiyonu kartuşları kullanılmıştır. Numuneler, ticari olarak elde edilen bir SPE kolonu (Agilent Bond Elute SI) üzerinde temizlenmiştir. Bond Elut SI, çok polar bir sorbenttir ve özellikle çok benzer bir yapıya sahip bileşiklerin ayrılmasında etkilidir. Analitleri polar olmayan bir çözücü içine uygular, daha sonra THF veya etil asetat gibi bir polar değiştiricinin konsantrasyonunu artırarak çözücü polaritesini arttırmak ve etkili ayırmalar sağlar. SPE kolon her bir numune için 12'li kartuş standına yerleştirilmiş ve 3 inHg basınç altında 10-15 ml heksan ile şartlandırılmış ardından azot ile 2 ml'ye düşürülen numune SPE kolona dökülmüştür. Önce 20 ml heksan ile daha sonra 30 ml aseton ile yıkanmıştır. Temizlenen numuneler kolon standının altına yerleştirilen viallere alınmıştır. Numuneler tekrardan önce döner buharlaştırıcıda 5 ml'ye sonra azot gazı kullanılarak 1 ml'ye konsantre edilmiş ve GC/MS (Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi) cihazında okumaya hazır hale getirilmiştir.

PAHlar, PCBler ve PBDElerin analizleri GTÜ Çevre Mühendisliği bölümünde bulunan Agilent (6890N) GC/MS (5973 inert MSD) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PAHlar ve PCBlerin analizinde HP5-MS (30 m, 0,25 mm, 0,25 µm) kolon kullanılmıştır. Cihaz, Elektron Etki (EI) modunda çalıştırılmış ve taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. Analiz öncesinde cihazın kalibrasyonu, 6 farklı konsantrasyonda hazırlanan Accustandard marka standartlarla yapılmıştır. Analiz sırasında kalibrasyonun doğruluğu her 12 saatte bir, analizlenen orta değerdeki standartla teyit edilmiştir. Yüzde 10'dan fazla sapmalarda cihaz yeniden kalibre edilmiştir. Analiz sırasında enjektör, iyon kaynağı ve kuadropol sıcaklıkları sırasıyla 295, 300 ve 180°C olarak ayarlanmıştır. PAHlar için fırın başlangıçta 50°C'de bir dakika bekletilmiş, ardından fırın sıcaklığı 25°C/dakika hızla 200°C'ye, daha sonra 8°C/dakika hızla 300°C'ye çıkarılmış ve 5,5 dakika boyunca bu sıcaklıkta bekletilmiştir. PCBler için ise fırın sıcaklığı 2 dakika 70°C'de tutulmuş ve sırasıyla 25°C/dk ile 150°C'ye, ardından ve 8°C/dk ile 200°C, 3°C/dk ile 280°C'ye getirilmiş ve 10 dakika bu sıcaklıkta tutulmuştur. Analiz sırasında enjektör, iyon kaynağı ve kuadropol sıcaklıkları sırasıyla 250, 230 ve 150°C olarak ayarlanmıştır.

PBDElerin analizinde ise DB5-MS kolon (15 m, 0.25 mm, 0.1 µm) kullanılmış olup cihaz Negatif Kimyasal İyonizasyon (NCI) modunda çalıştırılmış ve reaksiyon gazı olarak metan kullanılmıştır. Fırın başlangıçta 90°C'de bir dakika bekletilmiş, ardından fırın sıcaklığı 20°C/dakika hızla 340°C'de 2 dakika tutulmuştur. Enjektör, iyon kaynağı ve kuadropol sıcaklıkları sırasıyla 280, 230 ve 150 °C'dir.

Ftalat analizleri Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde bulunan Agilent (6890N) marka gaz kromatografisi/kütle spektrometrisi (5973 inert MSD) (GC/MS) cihazı kullanılarak ftalat analizleri yapılmıştır. Analizde HP5-ms (30 m, 0.25 mm, 0.25 µm) kolon kullanılmıştır. Cihaz EI modunda çalıştırılmış ve taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. GC/MS cihazının kalibrasyonu analize başlamadan önce 1-100 ng/mL konsantrasyon aralığında beş farklı standart kullanılarak yapılmıştır. Kalibrasyonun doğruluğu her 12 saatte bir analizlenen orta değerdeki standartla teyit edilmiştir. Yüzde 10'dan fazla sapma olduğunda cihaz yeniden kalibre edilmiştir. Kalibrasyon sırasında Accustandard marka kalibrasyon standartları kullanılmıştır. Analiz sırasında enjektör, iyon kaynağı ve kuadropol sıcaklıkları sırasıyla 250, 230 ve 150 derece olarak ayarlanmıştır. Ftalatlar için fırın sıcaklığı ise 60°C'de 1 dakika bekletilmiş, ardından 25°C/dakika hızla 150°C'ye, sonra 3°C/dakika hızla 200°C'ye ve 8°C/dakika hızla 280°C'ye çıkarılmış ve 10 dakika boyunca bu sıcaklıkta bekletilmiştir.

3.3.2. GC/MS Parametrelerinin Düzenlenmesi

Çalışma sırasında kontaminasyonu ve sistem doğruluğunu kontrol etmek için bir kalite güvence/kalite kontrol prosedürü izlenmiştir. GC/MS cihazının tepkisi, her kullanımda otomatik ayar kontrolünden sonra kalibrasyon karışımı (50 ng/mL konsantrasyon) ile test edilmiştir.

Bu çalışmada EPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 16 PAH incelenmiştir. Bunlar; NAP, ACY, ACT, FLN, PHE, ANT, FL, PY, BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, BghiP'dir. Analitik geri kazanım verimleri yaz mevsimi için %74,0 ± 7,0 (naftalin D-8), %80,6 ± 7,4 (asenaften D-10), %88,8 ± 7,7 (fenantren D10), %88,1 ± 7,9 (krisen D-12) ve 87,1± 7,4 (perilen D-12) olarak, sonbahar mevsimi için ise %90,4 ± 8,8 (naftalin D-8), %94,48 ± 5,85 (asenaften D-10), %103,3 ± 6,6 (fenantren D-10), %96,9 ± 8,1 (krisen D-12) ve %93,3 ± 9,9 (perilen D-12) olarak bulunmuştur. Kış mevsimi için %73,7 ± 16,6 (naftalin D-8), %82,6 ± 15,4 (asenaften D-10), %89,0 ±

20,6 (fenantren D10), $89,1 \pm 20,5$ (krisen D-12) ve $88,3 \pm 21,0$ (perilen D-12) geri kazanım verimleri elde edilmiş olup, ilkbahar mevsimi için $69,9 \pm 19,0$ (naftalin D-8), $80,62 \pm 12,5$ (asenaften D-10), $84,0 \pm 21,6$ (fenantren D-10), $84,2 \pm 18,0$ (krisen D-12) ve $81,6 \pm 18,0$ (perilen D-12) değerleri elde edilmiştir.

PCBler, kimyasal yapılarına bağlı olarak farklı kongenerler veya izomerler içerebilir. Kongenerler, PCBlerin farklı yapısal varyantlarıdır. PCBler 209 farklı kongener içerir. Her bir kongener, klor atomlarının pozisyonlarına ve sayılarına bağlı olarak farklı özelliklere sahip olabilir. Bu çalışmada önem derecesi yüksek olan 39 farklı PCB incelenmiştir. Analitik geri kazanım verimleri yaz mevsimi için $103,6 \pm 9,6$ (PCB-14), $105,6 \pm 7,5$ (PCB-65) ve $88,1 \pm 8,8$ (PCB-166) olarak, sonbahar mevsimi için ise $97,9 \pm 4,2$ (PCB-14), $100,6 \pm 3,4$ (PCB-65) ve $97,4 \pm 5,3$ (PCB-166) olarak bulunmuştur. Kış mevsimi için $89,0 \pm 3,7$ (PCB-14), $95,1 \pm 4,1$ (PCB-65) ve $87,0 \pm 15,4$ (PCB-166) geri kazanım verimi elde edilirken, ilkbahar mevsimi için $106,2 \pm 4,4$ (PCB-14), $110,5 \pm 3,6$ (PCB-65) ve $113,7 \pm 9,6$ (PCB-166) değerleri elde edilmiştir.

PBDEler, klor atomlarının yerini brom atomlarının aldığı kimyasal bileşiklerdir. PBDEler, brom atomlarının pozisyonlarına ve sayılarına bağlı olarak farklı kongenerler veya izomerler içerebilir. PBDElerin farklı kongenerlerinin sayısı 209'dur. PBDElerin spesifik yapıları ve miktarları, üretim yöntemlerine, ticari karışımlara ve üreticilere bağlı olarak değişebilir. Bu çalışmada çevresel ortamlarda sıkça rastlanan 8 farklı PBDE incelenmiştir. Analitik geri kazanımlar sonbahar mevsimi için $77,6 \pm 33,6$ (BDE-77), $63,2 \pm 40,2$ (13C-BDE-209) olarak, kış mevsimi için ise $81,3 \pm 29,1$ (BDE-77), $107,6 \pm 30,6$ (13C-BDE-209) olarak bulunmuştur. İlkbahar mevsimi için $82,4 \pm 8,3$ (BDE-77), $85,9 \pm 18,4$ (13C-BDE-209), yaz mevsimi için $64,0 \pm 50,2$ (BDE-77), $62,6 \pm 24,4$ (13C-BDE-209) geri kazanım verimleri elde edilmiştir.

Atmosferde sıklıkla bulunan ftalatlardan; DMP, DEP, DIBP, DNBP, DEEP, DMEP, DPP, DHP, BBP, DBEP, DEHP, incelenmiştir. Analitik geri kazanımlar yaz mevsimi için $141,1 \pm 14,6$ (DPP), $103,6 \pm 12,2$ (DPiP) ve $119,9 \pm 18,4$ (DBzP) olarak, sonbahar mevsimi için $65,8 \pm 22,4$ (DPP), $83,9 \pm 28,4$ (DPiP) ve $60,7 \pm 33,5$ (DBzP) olarak bulunmuştur. Kış mevsimi için $48,0 \pm 13,3$ (DPP), $66,7 \pm 19,4$ (DPiP) ve $58,7 \pm 17,1$ (DBzP) geri kazanım verimleri elde edilirken, ilkbahar mevsimi için $47,1 \pm 7,9$ (DPP), $67,1 \pm 10,9$ (DPP) ve $55,6 \pm 11,7$ (DPP) değerleri elde edilmiştir.

3.3.3. Mikroplastik Analizleri

Çalışmada, mikroplastiklerin tanımlanması ve miktarının belirlenmesi için lipofilik NK boyası kullanılmıştır. Mikroplastikler ekonomik ve pratik bir prosedür ve küçük mikroplastiklerin tanımlanması ve miktarının belirlenmesi için etkili bir yöntem olduğu için lipofilik NK boyası kullanılmıştır [Shruti et al., 2022] NK (9-dietilamino-5H-benzo[a]fenoksazin-5-on) (Acros) bir aseton (1 mg/mL) içinde çözülerek ve ardından heksan (0,05 mg/mL) ilave edilerek bir stok solüsyon hazırlanmıştır. Daha sonra 5 mg/L standart solüsyon hekzan ile 10 kat seyreltilerek kullanıldı [Shim et al., 2016]. Örneklerin üzerine damlatılarak boyama sağlanmıştır. 60 °C'deki etüv ile 30 dakika karanlıkta tutulmuş ve floresan mikroskobu (UV, mavi ve yeşil filtre küpleri) ile incelenmiştir. Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde bulunan MikroATR-FTIR spektrometrisi (ATR-FTIR, zayıflatılmış toplam yansıma/Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi), numunelerdeki mikroplastik tipini tespit etmek için de kullanılmıştır. Analizler, sıvı nitrojen soğutmalı fotoiletken bir MCT detektörü ile donatılmış bir Bruker (Lumos) mikroskobu ile bir ATR FTIR cihazı ile gerçekleştirilmiştir. ATR-FTIR Polimer Kitaplığı (ATR-LibPolymers+), polimerlerin, monomerlerin, polimer başlatıcıların, katkı maddelerinin, plastikleştiricilerin, dolgu maddelerinin, katkı maddelerinin, kozmetiklerin, kaplamaların, yağlayıcıların, proteinlerin, lipidlerin, boyaların, liflerin ve yüzey aktif maddelerin (>10.000 ATR) ATR spektrumlarını içerir (FTIRSpecs; OPUS 7.2 veya üstü gerektirir). Cihaz, elde edilen spektrumları ATR-FTIR kütüphanesi ile karşılaştırır ve % olarak en yakın polimer, elde edilen spektrumlara göre kütüphaneden otomatik olarak bulunur. Görüntü alma ve sayısallaştırma, bir ışık mikroskobuna (BX51; Olympus) (4x ve 10x büyütme) bağlı bir dijital kamera (DP72; Olympus, Tokyo, Japonya) ile gerçekleştirilmiştir. Floresan çalışmalarında, incelenen numunelerin NK boyaması sonrası etüv ile bekletildikten sonra mikroskobik görüntüleri, kamera donanımlı floresan mikroskop (BAB araştırma mikroskobu, Türkiye) (4x ve 10x büyütme) yardımıyla elde edilmiştir. NK boyama sonrası parlama nedeniyle, filmler ve pullar gibi plastikler parçacık olarak algılanmıştır. Bu çalışmada mikroplastik sonuçları NK boyama ile elde edildiğinden, NK boyama sonrası film ve küre olanlar fragmanlar halinde gruplandırılmıştır. Literatürde NK boyama-mikroplastik inceleme sonuçları da fragmanlar ve lifler olarak sunulmuştur [Shruti et al., 2022]. Mikroskop altında doğrudan mikroplastik sayımı yaygın bir yöntemdir ancak mikroplastik

konsantrasyonu çok yüksekse sayma zorlaşmaktadır. Bu nedenle bazı özel yazılımlar ile sayım ve karakterizasyon yapılabilir. Bu çalışmalarda Fiji programı ImageJ2 (sürüm: 2.3.0/1.53f) kullanılmıştır. Hücre sayımı ve hücre boyutu tayini için sıklıkla kullanılan Fiji (imagej) programı, son zamanlarda mikroplastik incelemelerinde partikül sayıları ve şekil tanımlama, fiber ve fiber olmayan partikül şekli, partikül boyutunun belirlenmesi için kullanılan bir programdır [Allen et al., 2021], [Nguyen et al., 2021], [Chen et al, 2021]. Numunelerin bulunduğu filtreler üzerinden yapılan sayım işlemlerinde, görüntü analizi programı için rastgele seçilen mikroskopik görüntüler aracılığıyla sayı ve büyüklük verileri elde edilerek ilgili tablolar oluşturulmuştur. Filtrelerde farklı noktalardan çekilen görüntüler üzerindeki 458267,266552430592 mikrometrekaredeki imagej sonuçları alınmıştır. Her bir filtre için en az 40 noktanın mikrografi çekilmiştir. Her bir kare, belirli bir mikroskopik yüzeyin ölçümünü temsil edecek şekilde örnek olarak işaretlenmiştir.

Mikroplastik analizlerinde oluşabilecek herhangi bir arka plan kontaminasyonunu önlemek için kullanılan tüm materyaller alkol ile temizlenmiş, sadece pamuklu laboratuvar önlüğü ve nitril eldiven giyilmiş ve tüm çalışma boyunca plastik laboratuvar gereçlerinden kaçınılmıştır. Tüm numuneler cam petri ve alüminyum folyo kullanılarak kapatılmıştır. NK boyama solüsyonları yeni üretilmiş ve kullanılmadan önce 0.45 gözenek boyutlu steril membran filtrelerden filtre edilmiştir. NK işleme sırasında kontaminasyonu değerlendirmek için hava örneklerinin yanında boş filtreler de bulundurulmuştur. NK floresans analizlerinden elde edilen mikrograflarda herhangi bir renk bozulmasını önlemek için karanlık laboratuvar ortamında çalışmalar yapılmıştır.

3.3.4. Mikroplastiklerin Organik Kirleticilerle İlişkinin Değerlendirilmesi

Bu çalışmada, toplanan örnekleme filtrelerdeki mikroplastiklerin diğer kirleticilerle olan ilişkisini incelemek amacıyla SPSS (versiyon 16.0) yazılımı kullanılmıştır. SPSS, istatistiksel analizlerin gerçekleştirilmesi için sıkça kullanılan bir yazılımdır. Bu analiz, mikroplastiklerin diğer kirleticilerle ilişkisini anlamak ve olası kaynakları belirlemek için yapılmıştır. Çoklu regresyon analizleri kullanılarak, filtrelerde toplanan mikroplastiklerin diğer kirleticiler ve meteorolojik parametrelerle (sıcaklık, nem, rüzgar vb.) ilişkisi incelenmiştir. Bu analizler, mikroplastik kirliliğini

etkileyen faktörleri belirlemek ve mikroplastik konsantrasyonunu tahmin etmek için yapılmış olabilir. Bu analizlerin amacı, mikroplastik kirliliğinin kaynaklarını, miktarını ve etkisini anlamak ve bu kirliliği kontrol etmek için uygun önlemler almak için temel bilgiler sağlamaktır. SPSS yazılımı ve diğer istatistiksel analiz yöntemleri, verilerin analiz edilmesi ve sonuçların istatistiksel olarak değerlendirilmesi için yaygın olarak kullanılan araçlardır.

Gebze atmosferindeki ftalatların ve mikroplastiklerin potansiyel kaynaklarını araştırmak için ABD EPA'nın Araştırma ve Geliştirme Ofisi tarafından kurulan Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı Pozitif Matris Faktörizasyonu (EPA PMF) v5.0 ile gerçekleştirilmiştir. Pozitif matris faktörizasyonu (Positive Matrix Factorization- PMF), çok değişkenli veri setlerini düşük boyutlu bileşenlere ayırmak için kullanılan bir matris faktörizasyon yöntemidir. PMF'nin temel amacı, veri matrisini en iyi şekilde yaklaşıktırmaktır. Bunun için genellikle en küçük kareler yöntemi veya gradyan inişi gibi optimizasyon teknikleri kullanılır. Bu optimizasyon süreci, kullanıcı ve ürün matrislerinin güncellenmesiyle gerçekleştirilir.

4. BULGULAR

Atmosferik kirleticilerin tespiti için kullanılan yüksek hacimli hava örnekleme cihazı ile toplanan örnekler her bir farklı tür kirletici için analiz edilmiştir. Organik kirleticiler için gerekli ön işlemlerin ardından GC/MS cihazı ile analiz edilmiştir. Mikroplastikler gerekli ön işlemin ardından Floresan mikroskobu altında farklı filtreler kullanılarak incelenen numuneler, NK ile boyanmış ve kamera ile görüntüleri alınmıştır.

Atmosferik kirleticilerin birbirlerine bağlı olarak bulunabilmesi sebebiyle mikroplastiklerin sayılması ve kimliğinin belirlenmesi konusunda zorluklar yaşanabilmektedir. Bunun için bazı ön işlemler yapılmış ve mikroplastiklerin tespiti gerçekleştirilmiştir.

Tüm kirletici gruplarının konsantrasyon değerleri bulunup yorumlanmasının ardından birbirleriyle olan ilişkisi bu çalışma kapsamında incelenmiştir.

4.1. Meteoroloji Verileri

Yaz mevsimi elde edilen meteoroloji verilerine (Tablo 4.1) göre sıcaklık ortalama değeri 24,5°C, en yüksek sıcaklık değeri 26,9°C ve düşük sıcaklık değeri 19,9°C olarak ölçülmüştür. Ölçülen ortalama basınç değeri 1005,2 mbar'dır. Ölçülen ortalama nem değeri ise %71'dir. Ölçülen ortalama rüzgâr hızı 2,2 m/s olarak kaydedilmiştir. Yaz mevsimi örneklemelelerinde hâkim rüzgâr yönü güney-güneybatı olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.1: Yaz mevsimi meteoroloji verileri.

Örnek	Tarih	Sıcaklık (°C)	Basınç (mbar)	Nem (%)	Rüzgar Hızı (m/s)	Rüzgar Yönü
1	01.07.2019	24	1010	66	2	GGB
2	02.07.2019	24	1006	71	2	BGB
3	03.07.2019	26	1007	70	2	GB
4	04.07.2019	27	1009	67	2	GB
5	05.07.2019	24	1006	70	3	GB
6	06.07.2019	25	1005	69	2	GGB
7	07.07.2019	26	1002	57	2	GGB
8	08.07.2019	27	1005	63	2	G
9	09.07.2019	27	1003	67	2	GGB
10	10.07.2019	23	1001	77	3	B
11	12.07.2019	21	1006	72	1	G
12	13.07.2019	23	1003	59	2	GGB
13	14.07.2019	20	1000	81	1	GGB
14	15.07.2019	20	1004	82	2	G
15	16.07.2019	23	1002	70	2	GGB
16	17.07.2019	22	1002	80	2	GGB
17	18.07.2019	24	1007	70	2	GGB
18	19.07.2019	25	1009	67	2	GGB
19	20.07.2019	25	1011	71	3	GB
20	21.07.2019	25	1012	66	3	GGB
21	22.07.2019	25	1009	69	3	GGB
22	23.07.2019	24	1005	72	2	GB
23	24.07.2019	21	1008	84	2	G
24	25.07.2019	24	1009	74	2	GGB
25	26.07.2019	25	1004	68	2	GGB
26	27.07.2019	25	1001	70	2	BGB
27	28.07.2019	25	1006	75	2	GB
28	29.07.2019	26	1005	76	2	GGB
29	30.07.2019	26	1002	77	2	GB
30	31.07.2019	27	1003	67	2	GGB

Sonbahar mevsiminde elde edilen meteoroloji verilerine (Tablo 4.2) göre sıcaklık ortalama değeri 17,3°C, en yüksek sıcaklık değeri 20,8°C ve en düşük sıcaklık değeri 12,6°C olarak ölçülmüştür. Ölçülen ortalama basınç değeri 1012,5 mbar'dır. Ölçülen ortalama nem değeri ise %75,2'dir. Ölçülen ortalama rüzgâr hızı 1,6 m/s olarak kaydedilmiştir. Sonbahar mevsimi örneklemelerinde hâkim rüzgâr güney yönlü olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.2: Sonbahar mevsimi meteoroloji verileri.

Örnek	Tarih	Sıcaklık (°C)	Basınç (mbar)	Nem (%)	Rüzgar Hızı (m/s)	Rüzgar Yönü
1	21.10.2019	19	1023	76	2	GGB
2	22.10.2019	18	1016	83	3	BKB
3	23.10.2019	18	1015	73	2	BKB
4	24.10.2019	18	1013	77	2	GGB
5	25.10.2019	18	1014	77	2	GGD
6	26.10.2019	18	1016	75	2	BGB
7	27.10.2019	17	1011	79	2	GB
8	28.10.2019	17	1009	87	1	G
9	29.10.2019	16	1012	85	2	GGB
10	30.10.2019	17	1014	84	2	GGB
11	31.10.2019	16	1011	89	2	GB
12	01.11.2019	13	1016	76	2	BKB
13	02.11.2019	13	1013	68	1	GD
14	03.11.2019	17	1011	67	2	G
15	04.11.2019	21	1007	61	2	GD
16	05.11.2019	20	1009	70	2	GD
17	06.11.2019	19	1008	74	1	GGD
18	07.11.2019	21	1008	60	2	GD
19	08.11.2019	20	1011	60	1	G
20	09.11.2019	18	1011	68	1	GGD
21	10.11.2019	18	1011	70	1	G
22	11.11.2019	18	1013	75	1	G
23	12.11.2019	18	1010	70	1	GGD
24	13.11.2019	18	1006	75	1	GD
25	14.11.2019	17	1009	82	1	GD
26	15.11.2019	16	1016	77	1	G
27	16.11.2019	17	1015	82	2	GGB
28	17.11.2019	17	1015	82	2	GGD
29	18.11.2019	16	1018	80	2	GGB
30	19.11.2019	15	1017	80	1	G

Kış mevsiminde elde edilen meteoroloji verilerine (Tablo 4.3) göre sıcaklık ortalama değeri 7,9°C, en yüksek sıcaklık değeri 11°C ve en düşük sıcaklık değeri 5°C olarak ölçülmüştür. Ölçülen ortalama basınç değeri 1001,8 mbar'dır. Ölçülen ortalama nem değeri ise %77,7'dir. Ölçülen ortalama rüzgâr hızı 1,8 m/s olarak kaydedilmiştir. Kış mevsimi örneklemelerinde hâkim rüzgâr güney doğu yönlü olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.3: Kış mevsimi meteoroloji verileri.

Örnek	Tarih	Sıcaklık (°C)	Basınç (mbar)	Nem (%)	Rüzgar Hızı (m/s)	Rüzgar Yönü
1	14.01.2020	8	1030	87	1	GD
2	15.01.2020	8	1030	78	2	G
3	16.01.2020	8	976	78	1	GD
4	17.01.2020	8	978	82	1	GD
5	18.01.2020	8	976	77	1	GD
6	19.01.2020	7	978	77	2	GB
7	20.01.2020	8	1033	84	3	BKB
8	21.01.2020	10	1032	85	1	GB
9	22.01.2020	9	1020	81	1	G
10	23.01.2020	10	1027	73	3	GB
11	24.01.2020	7	1026	76	1	GD
12	25.01.2020	7	1021	69	2	GGD
13	26.01.2020	6	1019	72	2	D
14	27.01.2020	5	1010	57	2	D
15	28.01.2020	5	1009	92	2	GGD
16	29.01.2020	6	1007	78	2	GGD
17	30.01.2020	5	1014	89	2	GB
18	31.01.2020	6	1011	64	2	G
19	01.02.2020	7	1013	78	2	GGD
20	02.02.2020	7	1012	77	2	GGB
21	03.02.2020	10	1008	82	2	GB
22	04.02.2020	11	995	70	2	GGD
23	05.02.2020	10	992	78	3	GD
24	06.02.2020	10	1010	86	2	GD
25	07.02.2020	10	974	74	1	GD
26	08.02.2020	9	972	76	2	G
27	09.02.2020	7	974	81	1	K
28	10.02.2020	7	975	83	2	KD
29	11.02.2020	8	975	78	2	D
30	12.02.2020	9	975	77	2	GD

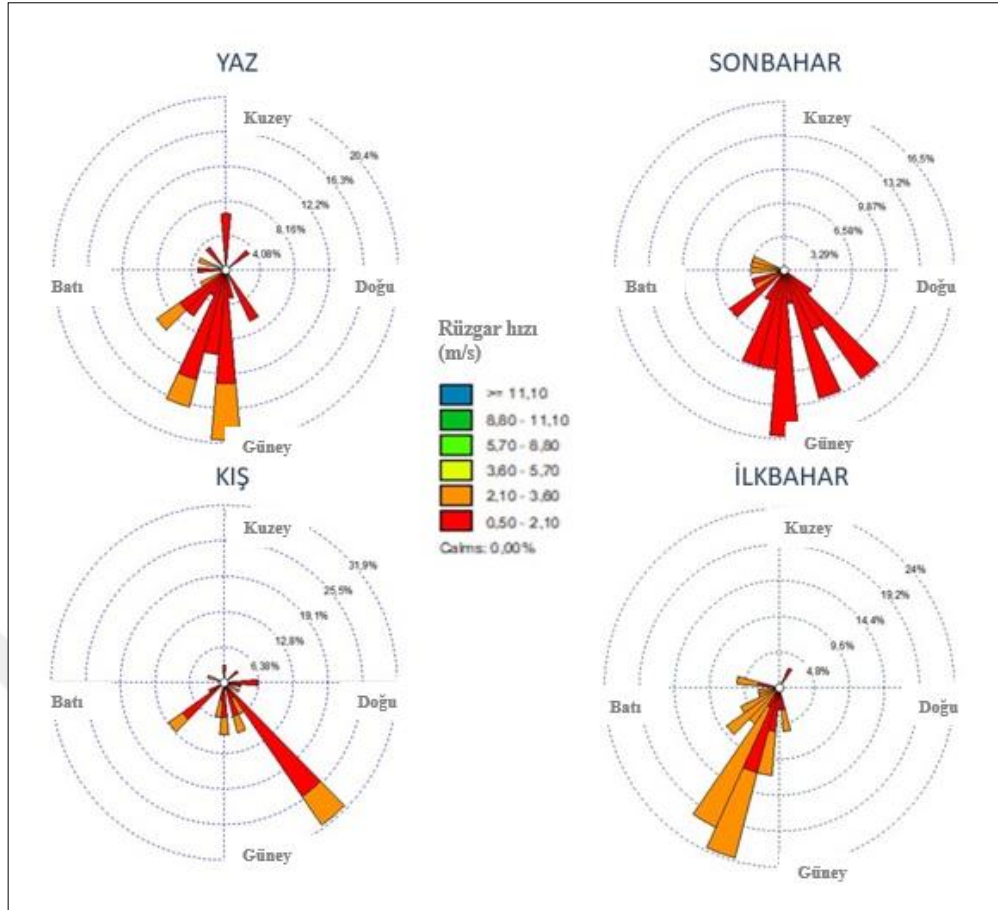
İlkbahar mevsiminde elde edilen meteoroloji verilerine (Tablo 4.4) göre sıcaklık ortalama değeri 22°C, en yüksek sıcaklık değeri 25,4°C ve en düşük sıcaklık değeri 16,3°C olarak ölçülmüştür. Ölçülen ortalama basınç değeri 995,8 mbar'dır. Ölçülen ortalama nem değeri ise %72,5'dir. Ölçülen ortalama rüzgâr hızı 1,7 m/s olarak kaydedilmiştir. İlkbahar mevsimi örneklemelerinde hâkim rüzgâr güney batı yönlü olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.4: İlkbahar mevsimi meteoroloji verileri.

Örnek	Tarih	Sıcaklık (°C)	Basınç (mbar)	Nem (%)	Rüzgar Hızı (m/s)	Rüzgar Yönü
1	12.05.2020	22	972	60	1	B
2	13.05.2020	22	971	61	1	GB
3	14.05.2020	22	972	55	2	GB
4	20.05.2020	23	1000	74	2	GGB
5	21.05.2020	16	1005	87	3	BKB
6	27.05.2020	21	1011	88	2	G
7	28.05.2020	22	1010	85	1	GB
8	01.06.2020	17	1004	82	1	GB
9	02.06.2020	17	1003	79	1	G
10	03.06.2020	23	972	60	1	KD
11	04.06.2020	23	972	62	1	KB
12	05.06.2020	23	972	64	1	K
13	06.06.2020	23	972	63	1	K
14	07.06.2020	21	1003	69	2	GGB
15	08.06.2020	22	1004	75	2	GGB
16	09.06.2020	24	1003	58	2	G
17	10.06.2020	24	1002	73	2	BGB
18	11.06.2020	23	1001	72	2	GGB
19	12.06.2020	21	1001	70	2	G
20	13.06.2020	22	1000	76	2	GGB
21	14.06.2020	23	1001	76	2	G
22	15.06.2020	24	1002	73	2	GGB
23	16.06.2020	25	1001	69	2	GGB
24	17.06.2020	24	1001	73	2	G
25	18.06.2020	22	1004	78	2	GGD
26	19.06.2020	21	1005	90	2	GGD
27	20.06.2020	24	1002	69	2	GGB
28	21.06.2020	22	1001	76	3	G
29	22.06.2020	24	1002	76	2	GGD
30	23.06.2020	22	1007	80	3	GB

Bir yıl boyunca her mevsim toplanan meteoroloji verileri kullanılarak elde edilen rüzgar gülü

Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Mevsimsel olarak rüzgar gülü incelendiğinde rüzgar yönleri; ilkbahar mevsiminde güney-batı, yaz mevsiminde güney ve güney-batı, sonbahar mevsiminde güney, güney-doğu ve güney-batı ve son olarak kış mevsiminde güney doğu şeklinde bulunmuştur.



Şekil 4.1: Meteoroloji verilerinden elde edilen rüzgar gülü.

4.2. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Konsantrasyon Değerleri

Bu tez çalışması kapsamında dört farklı mevsimde birer ay boyunca sabit bir örnekleme noktasında Yüksek Hacimli Hava Örnekleme Cihazı kullanılarak aktif örnekleme yapılmıştır. Toplamda 120 adet örnekte EPA'nın öncelikli PAH kirleticileri listesinde bulunan 16 PAH türünün konsantrasyon değerleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara bakıldığında ortalama PAH konsantrasyonu $2,59 - 118,79 \text{ ng/m}^3$ arasında değişirken ortalama değeri $14,81 \text{ ng/m}^3$ ve standart sapması $8,65 \text{ ng/m}^3$ olarak bulunmuştur. PHE, FLN ve PY toplam PAH konsantrasyonunun ana bileşenlerini oluşturmaktadır. Elde edilen PAH konsantrasyonları mevsimlere göre oldukça değişkenlik göstermektedir. Bu değişkenlik, örnekleme bölgesinde bu organik kirleticiler için mevcut kaynakları göstermektedir. Örnekleme bölgesinde demir-çelik ve kimya fabrikaları da dahil olmak üzere çeşitli sanayi kuruluşlarının bulunması,

trafik ve evsel ısınmaya ek olarak bu kaynaklardan muhtemelen PAHların salındığını göstermektedir.

Yaz mevsimi örnekleme sonucu elde edilen PAH konsantrasyonları Tablo 4.5'te sunulmuştur. Toplam PAH konsantrasyonu ($\sum_{16}\text{PAH}$) 3,60 ile 18,29 ng/m³ aralığında değişmektedir (ORT $\pm$ SS; 8,09 $\pm$ 3,19 ng/m³). Yaz mevsiminde PHE en fazla elde edilen PAH türü olurken, bunu FL ve PY izlemektedir. Toplam PAH konsantrasyonunun %32'sini PHE, %15'ini FL ve %10'unu ise PY oluşturmaktadır. PHE, FL ve PY kaynaklarının odun ve kömür yanması olduğu daha önceleri rapor edilmiştir [Aydın et al., 2014]. Bu durumda elde edilen sonuçlar endüstriyel kaynaklardan biyokütle ve kömür yakma emisyonlarının baskın olduğu şeklinde yorumlanabilmektedir.

Tablo 4.5: Yaz örnekleme ile elde edilen PAH konsantrasyonları (ng/m³).

	Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
NAP	0,41	0,18	0,12	0,93
ACY	0,08	0,02	0,03	0,12
ACT	0,15	0,05	0,07	0,23
FLN	0,21	0,08	0,10	0,41
PHE	2,65	1,26	1,19	5,71
ANT	0,12	0,05	0,04	0,21
FL	1,25	0,43	0,53	2,13
PY	0,83	0,28	0,40	1,49
BaA	0,24	0,14	0,11	0,87
CHR	0,33	0,19	0,14	1,17
BbF	0,39	0,30	0,14	1,70
BkF	0,32	0,29	0,09	1,67
BaP	0,27	0,29	0,08	1,69
IcdP	0,33	0,31	0,09	1,85
DahA	0,08	0,05	0,02	0,29
BghiP	0,43	0,34	0,13	1,94
$\sum_{16}\text{PAH}$	8,09	3,19	3,60	18,29

Sonbahar mevsimi örnekleme sonucu elde edilen PAH konsantrasyonları Tablo 4.6’da sunulmuştur. Toplam PAH konsantrasyonu ($\sum_{16}\text{PAH}$) 4,57 ile 63,43 ng/m³ aralığında değişmektedir (ORT $\pm$ SS; 13,23 $\pm$ 6,99 ng/m³). BbF en fazla elde edilen PAH türü olurken, bunu BghiP ve BaP izlemektedir. Sonbahar mevsiminde tüm PAHlar içinde BbF ve BghiP %11, IcdP %10, BbF ve BaP %9,5 oranına sahiptirler. Bu PAHlar yüksek molekül ağırlıklıdır ve dizel-benzin egsoz emisyonlarından kaynaklandığı rapor edilmiştir [Tian et al., 2013], [Cristale et al., 2012].

Tablo 4.6: Sonbahar örnekleme ile elde edilen PAH konsantrasyonları (ng/m³)

	Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
NAP	0,86	0,39	0,40	2,52
ACY	0,17	0,04	0,10	0,30
ACT	0,10	0,04	0,05	0,18
FLN	0,17	0,08	0,09	0,48
PHE	1,12	0,66	0,44	3,80
ANT	0,10	0,03	0,05	0,19
FL	0,79	0,29	0,07	1,61
PY	0,75	0,34	0,33	1,90
BaA	0,80	0,69	0,05	3,53
CHR	1,17	0,98	0,10	4,85
BbF	1,53	1,09	0,30	5,01
BkF	1,27	0,91	0,12	3,68
BaP	1,27	0,95	0,21	4,30
IcdP	1,35	0,93	0,28	3,90
DahA	0,28	0,20	0,04	0,97
BghiP	1,50	1,06	0,12	4,42
$\sum_{16}\text{PAH}$	13,23	6,99	4,57	36,43

Kış örnekleme sonucu elde edilen PAH konsantrasyonları Tablo 4.7’de sunulmuştur. Toplam PAH konsantrasyonu ($\sum_{16}\text{PAH}$) 7,36 ile 118,79 ng/m³ aralığında değişmektedir (ORT $\pm$ SS; 31,91 $\pm$ 23,86 ng/m³). CHR fazla elde edilen PAH türü olurken, bunu BbF ve BaP izlemektedir. Elde edilen PAH konsantrasyonları oldukça

değişkenlik göstermektedirler. En düşük ve en yüksek elde edilen konsantrasyonlar arasında yaklaşık 17 kat fark vardır.

Kış mevsimi örneklerinde tüm PAHlar arasında CHR %11, BbF %10, BaA ve BaP %9, IcdP ve BkF %8 oranlarına sahiptirler. Kışın, evsel ısıtma ve trafiğin yanı sıra, daha düşük karışım yüksekliği ve termal enverziyona bağlı olarak dağılımın azalması ile karakterize atmosferik koşulların etkileri, artan PAH emisyonlarına katkıda bulunmaktadır [Manoli et al., 2016]. Bu sezonda yüksek miktarda bulunan CHR'nin biyokütle/kömür yanma kaynaklı olması ısınma ve endüstriyel kaynaklı kullanıldığını akıllara getirmektedir [Cao et al., 2011]. Aynı zamanda sonbahar sezonu ile benzer şekilde BbF, BaP, IcdP gibi PAH çeşitlerinin fazla olması araç emisyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.7: Kış örnekleme ile elde edilen PAH konsantrasyonları (ng/m³)

	Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
NAP	1,23	0,70	0,26	2,52
ACY	0,47	0,20	0,18	0,88
ACT	0,20	0,21	0,10	1,30
FLN	0,51	0,23	0,21	0,94
PHE	2,59	1,20	0,97	5,28
ANT	0,26	0,10	0,11	0,50
FL	2,51	1,97	0,62	10,20
PY	2,61	2,29	0,54	11,23
BaA	2,98	3,17	0,32	15,59
CHR	3,71	3,59	0,45	17,50
BbF	3,31	2,73	0,44	11,90
BkF	2,77	2,34	0,41	11,26
BaP	2,92	2,94	0,36	13,84
IcdP	2,75	2,32	0,45	10,69
DahA	0,60	0,50	0,12	2,22
BghiP	2,49	1,97	0,38	8,87
Σ₁₆PAH	31,91	23,86	7,36	118,79

İlkbahar örnekleme sonucu elde edilen PAH konsantrasyonları Tablo 4.8’de sunulmuştur. Toplam PAH konsantrasyonu ($\sum_{16}\text{PAH}$) 2,59 ile 11,6 ng/m³ aralığında değişmektedir (ORT $\pm$ SS; 6,02 $\pm$ 2,6 ng/m³). PHE en fazla elde edilen PAH türü olurken, bunu NAP izlemektedir.

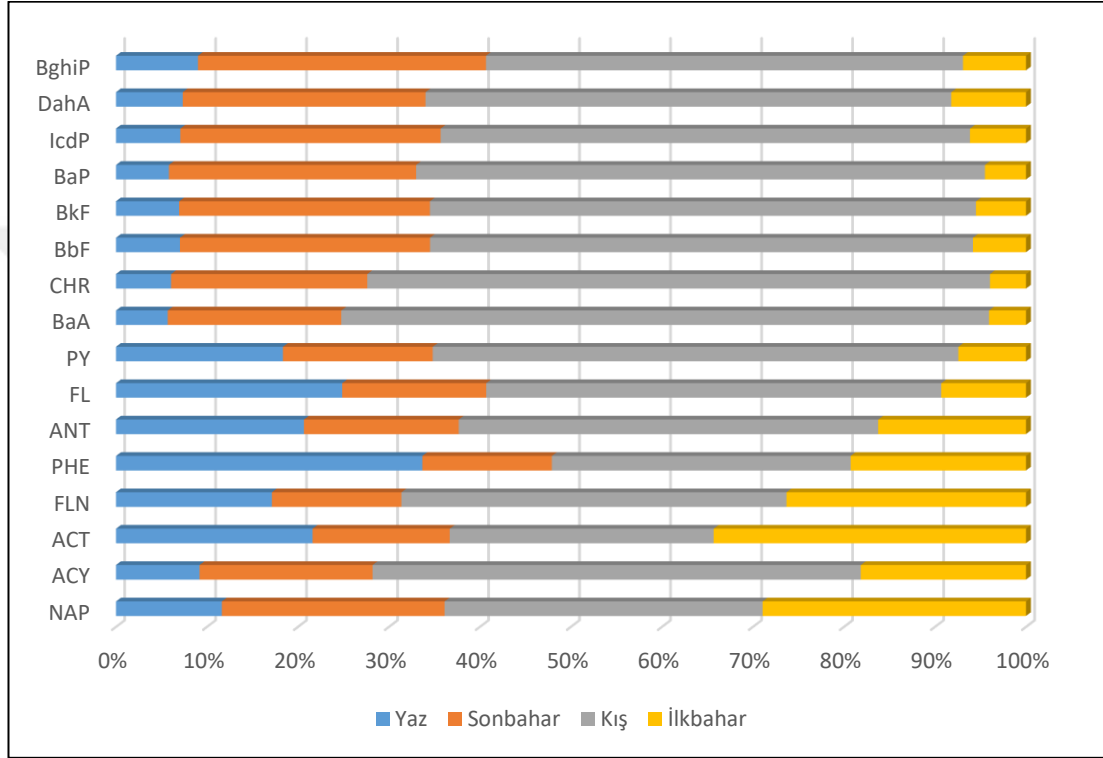
İlkbahar mevsiminde PAH seviyeleri en fazla olan %25 PHE ve %17 NAP ölçülmüştür. Pişirme aerosollerinde ve taşıt emisyonlarında sırasıyla NAPler ve PHElerin baskın olduğu bulunmuştur [Chen et al., 2022].

Tablo 4.8: İlkbahar örnekleme ile elde edilen PAH konsantrasyonları (ng/m³)

	Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
NAP	1,02	1,07	0,20	5,79
ACY	0,16	0,09	0,03	0,35
ACT	0,24	0,08	0,12	0,47
FLN	0,32	0,15	0,14	0,58
PHE	1,52	0,76	0,65	2,78
ANT	0,09	0,04	0,04	0,23
FL	0,47	0,17	0,24	0,82
PY	0,34	0,11	0,18	0,60
BaA	0,17	0,07	0,09	0,39
CHR	0,21	0,10	0,07	0,48
BbF	0,32	0,16	0,07	0,86
BkF	0,25	0,14	0,05	0,70
BaP	0,21	0,14	0,04	0,70
IcdP	0,29	0,16	0,07	0,80
DahA	0,08	0,06	0,02	0,36
BghiP	0,33	0,18	0,05	0,86
$\sum_{16}\text{PAH}$	6,02	2,60	2,59	11,60

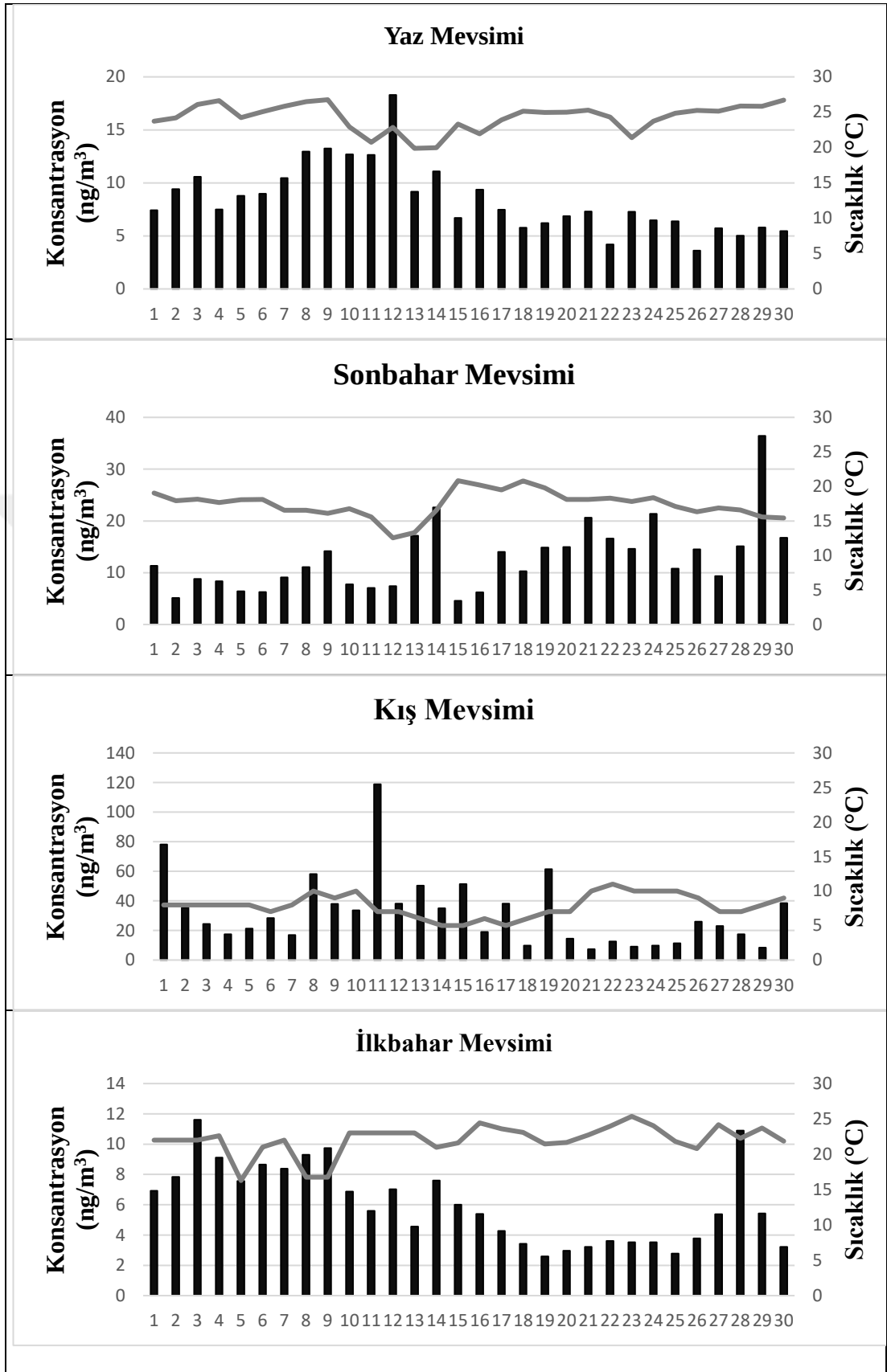
Genel olarak yaz ve ilkbahar aylarında PHE başta olmak üzere daha hafif PAHlar baskın iken evsel ısınmanın daha etkili olduğu kış aylarında daha çok partikül fazda olma eğilimi gösteren ağır PAHlar (molekül ağırlığı yüksek PAHlar) daha yüksek değerlerde bulunmuştur (Şekil 4.2). Yaz aylarında, tüm günlerde nispeten düşük PAH konsantrasyonları elde edilirken kışın daha yüksek PAH konsantrasyonları

görülmüştür ve bu sonuçlar benzer bölgelerde yapılan çalışmalarla uyumludur [Cetin et al., 2017]. Sıcaklık, PAHların oluşumu, dönüşümü ve davranışı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. PAHlar genellikle yüksek sıcaklıklarda oluşur ve bu nedenle yanma süreçlerinde veya endüstriyel işlemlerde sıcaklık arttıkça PAHlar daha fazla oluşabilir. Bununla birlikte, sıcaklık PAHların kimyasal kararlılığı ve dönüşümü üzerinde de etkilidir.



Şekil 4.2: Tüm mevsimlerdeki PAH türlerinin konsantrasyon değerleri.

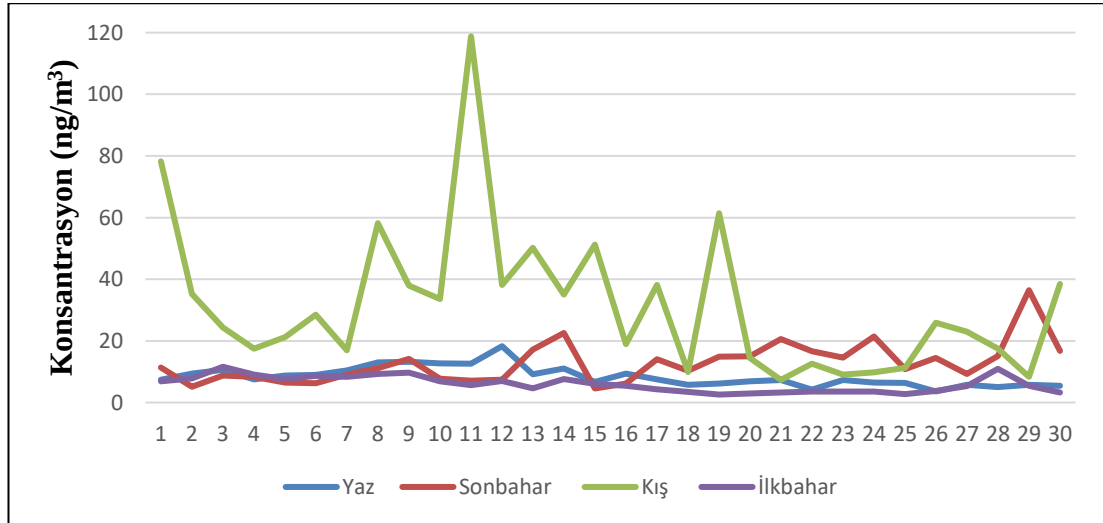
Şekil 4.3'te alınan örneklerin günlük toplam PAH konsantrasyonunun dört mevsimde alınan örneklerin günlük sıcaklık değerleri ile karşılaştırılması verilmektedir. Meteorolojik veriler ile PAH konsantrasyonları arasında yapılan korelasyon sonucuna göre PAHlar ile sadece sıcaklık arasında %99 güven aralığında negatif korelasyon bulunmuştur ($p < 0,01$). Bu sonuç şekil 4.2'yi destekler niteliktedir ki PAH konsantrasyonları sıcaklık azalmasıyla birlikte artmıştır. Basınç, nem ve rüzgar hızı gibi meteorolojik verilerle herhangi bir korelasyon bulunamamıştır.



Şekil 4.3: Mevsimsel örneklemlerin toplam PAH konsantrasyonu ve sıcaklık karşılaştırılması.

Düşük sıcaklıklarda, PAHlar genellikle kararlıdır ve çevrede uzun süreli olarak varlıklarını sürdürebilirler. Ancak yüksek sıcaklıklarda, PAHlar termal olarak ayrışabilir ve daha basit bileşiklere dönüşebilir. Bu nedenle, yüksek sıcaklıklar PAHların azalmasına ve daha küçük, daha az karmaşık bileşiklerin oluşumuna neden olabilir. Ayrıca, PAHların bazı formları, özellikle BaP gibi bazı PAHlar, yüksek sıcaklıklarda daha da zararlı olan diğer bileşiklere dönüşebilir. Sonuç olarak, sıcaklık PAHların oluşumu, dönüşümü, kararlılığı ve zararlılık potansiyeli üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [Wen et al., 2016].

PAH konsantrasyonlarının, numune alma periyotları boyunca azalan sıcaklıkla birlikte arttığı açıkça görülmektedir. Yani mevsimsel değişimleri göz önüne alınırsa, kıştan yaz doğru gözle görülür bir düşüş söz konusudur. İlkbahar ve sonbahar mevsimleri geçiş mevsimleri olarak ifade edilmektedir. Bu mevsimlerde elde edilen değerler birbirine yakındır. Yazın ise nispeten düşük konsantrasyonlar elde edilmiştir. Kış mevsimi toplam ortalama PAH konsantrasyonu ile yaz mevsimi değeri arasında yaklaşık 6 kat fark mevcuttur. Kış aylarında endüstriyel faaliyetler, evsel ısınma ve trafiğe ek olarak, kışın meydana gelen düşük karışma yüksekliği ve enverziyon gibi ardışık etkilerde bu artışa destek olmaktadır. Şekil 4.4'te açıkça görüldüğü üzere kış mevsimi ve diğer mevsimler arasında ciddi konsantrasyon farkı bulunmaktadır.



Şekil 4.4: Mevsimsel örneklemelerin toplam PAH konsantrasyonu karşılaştırılması.

Literatür incelendiğinde PAHlar için genel olarak beş farklı kaynaktan bahsedilmektedir; biyokütle yanması (odun ve mahsul sapları dahil), kömür yanması (konut ve endüstriyel), demir-çelik üretimi, yanmamış ham petrol ve petrol ürünleri,

dizel ve benzin egzoz emisyonları. Örnekleme alanı çevresinde bulunan fabrikalar, sanayi kuruluşları, trafiğin yoğun olduğu ana yol ve evsel ısınmadan kaynaklanan sonuçlar PAH seviyelerini belirlemiştir. Aynı zamanda gemi emisyonlarının yüksek PAH konsantrasyonları üzerindeki etkisi de mevcuttur [Gregoris et al., 2014], [Zhao et al., 2013]. Örnekleme alanının yoğun gemi trafiğinin bulunduğu İzmit Körfezi'ne yakın olması, gemilerden kaynaklı emisyonların da elde edilen PAH konsantrasyonuna katkı sağladığı düşüncesini güçlendirmektedir.

Şimdiye kadar PAH'ların atmosferik seviyeleriyle ilgili benzer örnekleme alanı karakterine sahip çalışmalar bulunmaktadır. Kaya ve arkadaşlarının 2012'de yaptığı çalışmada; Türkiye'deki bir başka ağır sanayi bölgesi olan Aliğa'da (İzmir) dört mevsim boyunca ortam havasında pasif örnekleme ile bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada, Σ_{16} PAH konsantrasyonlarının 1,62 ile 838 ng/m³ arasında oldukça değişken konsantrasyonlar ve bu çalışmaya kıyasla daha yüksek değerler elde edilmiştir. Yine Aliğa'da, Bozlaker ve arkadaşlarının 2008'de yaptığı çalışmada partikül+gaz fazında Σ_{16} PAH konsantrasyonu 7.3- 44.8 ng/m³ aralığında değişmektedir.

Evcı ve arkadaşları 2016'da yaptığı çalışmada; Bursa'da pasif örnekleyiciler kullanarak PAHlar üzerine bir çalışma yapmış ve ortalama Σ_{16} PAH konsantrasyonlarını sırasıyla kış; 141 ± 73 ilkbahar; 74 ± 59 , yaz; $7,0 \pm 0,6$ ve sonbahar; 840 ± 170 ng/m³ olarak bulmuşlardır. Bursa'nın yoğun trafik ve sanayi tesislerinin etkisi altındaki bir metropol olduğu göz önüne alındığında, yaz sezonu için elde edilen değer bu çalışmada elde edilen değerlere benzerken, kış, ilkbahar ve sonbahar sezonunda daha yüksek PAH konsantrasyonları elde edilmiştir. Yine Bursa'da Sanli ve arkadaşlarının 2023 yılında yaptığı çalışmada Σ_{16} PAH konsantrasyonunun 4.03- 64.6 ng/m³ aralığında değiştiği görülmüştür. Bursa ilinde yine aktif örnekleme ile yapılan çalışmada ise ısıtma mevsimi olan kış aylarında ortalama 1249 ng/m³, bunun dışında kalan aylarda ise ortalama 153 ng/m³ PAH konsantrasyonları elde edilmiştir [Esen et al., 2008].

Dumanoğlu ve arkadaşlarının 2017'de yaptığı çalışmada Seyitömer ve Tunçbilek Termik santrallerinin bulunduğu Kütahya ilinde atmosferik PAH konsantrasyonları incelenmiştir. Yaz için Σ_{16} PAH (karbazol dahil) konsantrasyonu 240 ± 312 ng/m³ kış için ise $18,7 \pm 24,9$ ng/m³ konsantrasyonları bulunmuştur. Bu çalışma ile kıyaslandığında kış sezonu daha az bulunurken yaz sezonunda daha fazla PAH konsantrasyonu elde edildiği görülmektedir. Çetin ve arkadaşlarının 2017'de

İstanbul'da pasif örnekleme ile yaptığı çalışmada ise ortalama $\sum_{15}\text{PAH}$ konsantrasyonu $85.6 \pm 68.3 \text{ ng/m}^3$ olarak bulunmuştur. Yapılan çalışma sonuçlarının farklılık göstermesi örnekleme yöntemlerinin değişiklik göstermesinden kaynaklanabilmektedir.

Türkiye'deki çalışmaların aksine, dünyada birçok çalışma pasif örnekleme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örneğin, Şili'de yapılan çalışma da kırsal, kentsel ve endüstriyel bölgeleri temsil etmesine rağmen $26\text{-}225 \text{ ng/m}^3$ arasında değişen PAH değerleri elde edilmiştir [Pozo et al., 2012]. Superior Gölü çevresinde yapılan başka bir pasif örnekleme çalışmasında ise $0,13\text{-}140 \text{ ng/m}^3$ arasında PAH değerleri elde edilmiştir [Ruge et al., 2015]. Kuzey Çin bölgesinde yapılan başka bir çalışmada $29\text{-}531 \text{ ng/m}^3$ arasında PAH değerleri elde edilmiştir [Wang et al., 2011]. Khairy ve Lohmann'ın 2013'te Mısır'da aktif örnekleme ile yaptığı çalışmada $\sum_{44}$ (gaz+partikül) PAH $170\text{-}1770 \text{ ng/m}^3$ arasında bulmuştur. Yunanistan'da kentsel bir alanda 2005'te aktif örnekleme ile yapılan bir başka çalışmada $44.3\text{-}129.2 \text{ ng/m}^3$ PAH konsantrasyonu bulunmuştur [Tsapakis and Stephanou, 2005]. En yüksek konsantrasyonlar endüstriyel bölgelerde ve yoğun gemi trafiğinin olduğu bölgelerde kaydedilmiştir.

4.3. Poliklorlu Bifenil Konsantrasyon Değerleri

Bu çalışma kapsamında $\sum_{39}\text{PCB}$ konsantrasyonu $76,55 - 664,20 \text{ pg/m}^3$ arasında değişirken ortalama değeri $178,21 \text{ pg/m}^3$ ve standart sapması $33,34 \text{ pg/m}^3$ olarak bulunmuştur. Kuzu ve arkadaşları 2013'te PCBlerin endüstriyel bölgelerden salınımı üzerine bir çalışma gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada Türkiye genelinde tahmini olarak 92 kg PCB emisyonunun salındığı belirlenmiştir. Bu emisyonun %94'ünün demir-çelik ve bakır sanayilerinden kaynaklandığı ve bu emisyonlardan sorumlu olan iki ana bölgenin Dilovası ve Aliğa olduğu yorumlanmıştır. Uygulanan modele göre, endüstriyel bölgelerin Dilovası için potansiyel katkısı ortalama 244 pg/m^3 olarak bulunmuş, Aliğa için 126 pg/m^3 olarak tahmin edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen ortalama PCB değeri, uygulanan modele göre ortaya çıkan değere yakın olduğu görülmektedir [Kuzu et al., 2013].

Yaz mevsiminde toplanan örneklerde toplam PCB'ye oranla; en yüksek %9 ile PCB-28 tespit edilirken, yaklaşık olarak %6 oranlarıyla PCB-18, PCB-31, PCB-33,

PCB-44, PCB-49, PCB-52 ve PCB-70 takip etmektedir. Sıralanan PCB çeşitleri moleküler ağırlığı düşük türdeş PCBlerdir. Daha önceden yapılan çalışmalarda demir çelik fabrikası emisyonlarına düşük moleküler ağırlıklı PCBlerin hakim olduğu ve PCB -18, -28, -31 ve -33'ün demir ve çelik üretimi için izleyiciler olduğu bildirilmiştir. Bu PCBlerin özellikle yaz mevsiminde yüksek bulunması demir çelik üretimine bağlanmıştır [Cetin et al., 2018]. Örnekleme periyodunda, PAHlardan farklı olarak, genellikle yaz aylarında daha yüksek PCB değerleri elde edilmiş ve sıcaklık artışıyla birlikte konsantrasyonlarda artış gözlenmiştir. Aydın ve arkadaşlarının 2014'te yaptıkları çalışmada Aliğa için benzer bir eğilim elde etmişler ve bunu yaz aylarında sıcaklığın yükselmesiyle kaynaktan buharlaşmanın artmasına bağlamışlardır. Stockholm Sözleşmesi'nin kalıcı organik kirleticileri yasaklamasına rağmen, insineratörler (yakma fırınları), endüstriyel faaliyetler ve su yüzeyi veya topraktan buharlaşma gibi çeşitli kaynaklardan PCBlerin önemli miktarlarda atmosfere salındığı daha önceki birçok çalışmada rapor edilmiştir [Cetin et al., 2007], [Min et al., 2013], [Simcik et al., 1999]. Dolayısıyla, yaz aylarında elde edilen daha yüksek PCB konsantrasyonu, yüksek sıcaklıklarda PCBlerin kaynaklarından buharlaşmasına bağlanmıştır.

Yaz örnekleme sonucu elde edilen PCB konsantrasyonları Tablo 4.9'da sunulmuştur. Toplam PCB konsantrasyonu ($\sum_{39} \text{PCB}$) 113,0 ile 334,6 pg/m³ aralığında değişmektedir (ORT $\pm$ SS; 210,3 $\pm$ 60,8 pg/m³). PCB-28 en fazla elde edilen türü olurken, bunu PCB-44 ve PCB-49 izlemektedir. En düşük ve en yüksek elde edilen konsantrasyonlar arasında yaklaşık 3 kat fark vardır.

Tablo 4.9: Yaz örnekleme ile elde edilen PCB konsantrasyonları (pg/m³).

	Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
PCB-18	11,70	8,34	2,86	31,82
PCB-17	4,25	4,52	0,61	16,49
PCB-31	11,72	5,92	2,53	24,77
PCB-28	18,64	10,51	3,16	47,59
PCB-33	12,62	7,28	1,72	29,36
PCB-52	12,26	6,01	3,05	24,43
PCB-49	13,35	12,80	2,47	71,13
PCB-44	15,25	3,94	9,03	24,67
PCB-74	7,43	4,65	1,23	22,62
PCB-70	12,24	6,77	1,93	30,74
PCB-95	6,13	3,13	2,06	13,00
PCB-101	8,89	3,15	2,60	15,69
PCB-99	2,59	1,06	0,83	5,15
PCB-87	3,92	2,18	1,13	11,59
PCB-110	5,74	3,24	1,67	14,28
PCB-82	2,76	1,76	0,68	8,15
PCB-151	1,58	0,65	0,38	3,16
PCB-149	3,54	1,47	0,61	6,30
PCB-153	3,90	2,14	0,68	11,51
PCB-132	3,25	1,72	0,30	7,38
PCB-105	4,05	2,50	0,75	9,66
PCB-138	5,22	3,56	0,38	16,88
PCB-158	1,63	0,74	0,30	3,48
PCB-187	3,25	1,68	0,83	7,77
PCB-183	1,54	0,68	0,55	2,97
PCB-128	2,97	2,05	0,62	8,20
PCB-177	1,09	0,61	0,38	3,24
PCB-171	1,20	0,52	0,32	2,38
PCB-156	2,81	1,61	0,45	6,98
PCB-180	2,01	1,20	0,53	5,54
PCB-191	2,21	1,43	0,38	6,03
PCB-169	4,79	2,43	1,36	10,21
PCB-170	2,44	1,07	0,61	5,49
PCB-208	1,01	0,64	0,24	3,18
PCB-195	1,67	0,77	0,37	3,76
PCB-194	4,36	4,61	0,88	27,81
PCB-205	3,31	2,63	0,74	12,92
PCB-206	1,85	0,93	0,23	3,72
PCB-209	1,12	0,63	0,23	3,01
Σ₃₉PCB	210,3	60,8	113,0	334,6

Sonbahar mevsiminde toplam PCB türlerinin içerisinde %9 ile PCB-44 ilk sırada ve ardından %6 ile PCB-28 ve PCB-18 gelmektedir. %5 oranında PCB-49, PCB-52 ve PCB-70 bulunmaktadır. Yaz mevsiminden farklı olarak %6 oranla PCB-138 ve %4 oranlarıyla PCB-156 ve PCB-169 bulunmaktadır. PCB-18, PCB-28 ve PCB-44 demir-çelik üretiminden kaynaklandığına değinilmiştir. Bunlara ek olarak PCB-138, PCB-156 ve PCB-169 çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılan teknik PCB karışımları ile ilişkili olduğu bulunmuştur [Yurdakul et al., 2019]. PCB-138, PCB-156 ve PCB-169 ağır molekül ağırlıklı PCB çeşitleridir.

Sonbahar örnekleme sonucu elde edilen PCB konsantrasyonları Tablo 4.10'da sunulmuştur. Toplam PCB konsantrasyonu ($\sum_{39} \text{PCB}$) 112,0 ile 278,2 pg/m³ aralığında değişmektedir (ORT $\pm$ SS; 187,7 $\pm$ 40,2 ng/m³). PCB-28 ve PCB-44 baskın PCB türleridir.

Tablo 4.10: Sonbahar örnekleme ile elde edilen PCB konsantrasyonları (pg/m³).

	Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
PCB-18	9,57	3,34	2,28	16,23
PCB-17	1,59	1,16	0,44	5,30
PCB-31	6,47	4,28	1,12	16,53
PCB-28	10,51	5,63	3,11	31,78
PCB-33	6,55	3,92	2,40	18,58
PCB-52	8,91	4,94	1,01	17,55
PCB-49	7,95	5,15	1,66	24,96
PCB-44	16,57	4,45	9,80	26,39
PCB-74	4,29	3,17	1,35	18,12
PCB-70	7,98	6,36	1,41	31,48
PCB-95	4,62	2,67	0,96	12,73
PCB-101	7,39	3,46	2,27	16,83
PCB-99	2,32	1,25	0,67	5,57
PCB-87	3,50	1,71	1,05	8,38
PCB-110	4,79	4,63	1,21	25,07
PCB-82	2,96	1,43	0,68	6,44
PCB-151	1,94	1,10	0,52	5,46
PCB-149	3,99	2,01	0,67	11,80
PCB-153	5,27	4,21	1,14	22,23
PCB-132	4,19	2,85	1,06	13,79
PCB-105	4,10	3,98	0,96	22,67
PCB-138	9,97	6,33	1,49	30,98
PCB-158	1,80	0,89	0,14	3,79
PCB-187	3,02	1,87	0,52	8,69
PCB-183	1,35	1,13	0,43	6,14
PCB-128	3,82	2,48	0,82	13,13
PCB-177	1,35	0,76	0,15	2,87
PCB-171	1,19	0,59	0,42	2,66
PCB-156	8,02	7,74	1,01	28,18
PCB-180	3,60	2,24	0,60	9,54
PCB-191	4,54	1,69	1,96	8,68
PCB-169	6,83	6,31	1,41	30,53
PCB-170	3,33	2,64	0,87	10,75
PCB-208	1,10	0,54	0,37	2,31
PCB-195	2,38	1,60	0,38	5,90
PCB-194	3,27	1,40	1,21	6,38
PCB-205	3,28	1,64	1,05	8,84
PCB-206	2,45	1,62	0,82	7,01
PCB-209	0,95	0,35	0,15	1,60
Σ₃₉PCB	187,7	40,2	112,0	278,2

Kış örnekleme sonucu elde edilen PCB konsantrasyonları Tablo 4.11’de sunulmuştur. Toplam PCB konsantrasyonu ($\sum_{39}\text{PCB}$) 76,6 ile 664,2 pg/m^3 aralığında değişmektedir ($\text{ORT} \pm \text{SS}$; $174,7 \pm 108,8 \text{ pg/m}^3$). PCB-44, PCB-28 ve PCB-18 baskın PCB türleridir. Elde edilen PCB konsantrasyonları değişkenlik göstermektedirler. En düşük ve en yüksek elde edilen konsantrasyonlar arasında yaklaşık 9 kat fark vardır. Kış mevsimi toplam PCB sonuçları incelendiğinde; %9 PCB-44 mevcutken %5 ile PCB-18, PCB-28 ve PCB-52 bulunmaktadır.



Tablo 4.11: Kış örnekleme ile elde edilen PCB konsantrasyonları (pg/m³).

	Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
PCB-18	9,47	5,52	3,88	28,75
PCB-17	1,40	1,14	0,29	4,39
PCB-31	5,41	5,15	0,81	23,04
PCB-28	9,65	7,81	2,09	26,49
PCB-33	6,89	5,13	1,18	20,72
PCB-52	8,42	5,44	1,49	21,49
PCB-49	5,88	4,17	0,64	19,50
PCB-44	16,63	6,56	5,23	36,92
PCB-74	3,60	2,43	0,67	10,90
PCB-70	6,69	6,22	1,57	24,06
PCB-95	5,08	5,04	1,14	30,14
PCB-101	5,07	3,43	1,15	13,54
PCB-99	2,84	1,60	0,52	7,19
PCB-87	3,59	2,59	0,96	13,32
PCB-110	4,06	2,69	0,30	10,69
PCB-82	3,96	3,05	1,30	17,56
PCB-151	1,85	1,41	0,37	6,21
PCB-149	3,89	2,39	0,61	10,75
PCB-153	3,94	2,14	0,72	8,85
PCB-132	4,12	2,18	0,82	9,58
PCB-105	3,75	3,11	0,78	16,70
PCB-138	5,43	3,66	0,97	15,71
PCB-158	1,85	0,83	0,78	3,84
PCB-187	2,80	1,59	0,50	9,22
PCB-183	0,95	0,85	0,28	5,19
PCB-128	7,51	23,31	0,53	134,04
PCB-177	1,68	3,00	0,42	17,78
PCB-171	1,29	1,26	0,28	7,24
PCB-156	3,99	6,37	0,53	36,22
PCB-180	4,64	11,90	0,45	69,51
PCB-191	4,77	4,24	1,36	25,68
PCB-169	6,26	11,54	0,43	66,29
PCB-170	4,05	10,24	0,68	59,92
PCB-208	0,81	0,55	0,21	2,71
PCB-195	2,78	5,26	0,22	30,66
PCB-194	3,24	2,60	0,89	15,00
PCB-205	2,99	1,92	0,60	8,41
PCB-206	2,68	1,88	0,60	9,34
PCB-209	0,78	0,47	0,22	1,99
Σ₃₉PCB	174,7	108,8	76,6	664,2

İlkbahar mevisiminin toplam PCB sonuçları oranlandığında; %11 PCB-44, %8 PCB-18, %7 PCB 28 ve %6 ile PCB-31, PCB-32 ve PCB-33 bulunmaktadır. Bu PCB çeşitleri kaynakları daha önce belirtildiği gibi demir ve çelik üretimi sonucunda oluşan PCBlerdir.

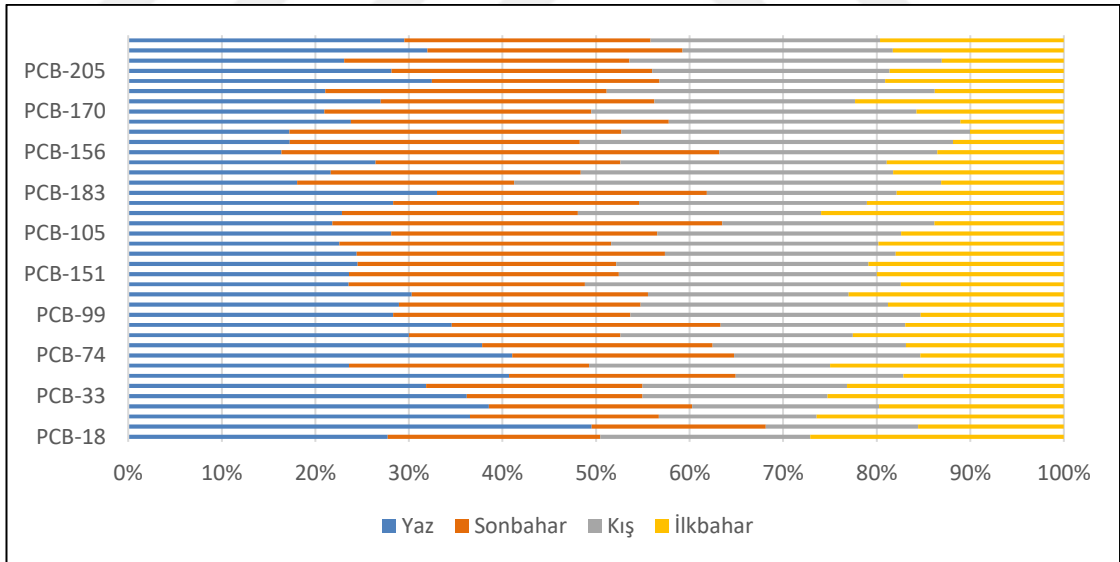
İlkbahar örnekleme sonucu elde edilen PCB konsantrasyonları Tablo 4.12’de sunulmuştur. Toplam PCB konsantrasyonu ($\sum_{39}\text{PCB}$) 108,7 ile 187,7 pg/m^3 aralığında değişmektedir ($\text{ORT} \pm \text{SS}$; $140,2 \pm 18,7 \text{ pg/m}^3$). PCB-44 en fazla elde edilen PCB türü olurken, bunu PCB-28 ve PCB-18 izlemektedir.



Tablo 4.12: İlkbahar örnekleme ile elde edilen PCB konsantrasyonları (pg/m³).

	Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
PCB-18	11,43	4,08	5,04	21,51
PCB-17	1,34	0,58	0,44	3,12
PCB-31	8,47	2,96	1,76	13,66
PCB-28	9,55	5,06	3,10	24,12
PCB-33	8,80	4,04	2,97	21,21
PCB-52	8,93	4,25	3,64	19,16
PCB-49	5,63	2,80	0,76	10,65
PCB-44	16,14	6,77	6,97	37,67
PCB-74	2,78	1,39	0,46	6,12
PCB-70	5,46	3,04	0,89	13,73
PCB-95	4,61	3,28	0,87	12,86
PCB-101	4,36	2,77	0,95	10,25
PCB-99	1,40	0,51	0,44	2,32
PCB-87	2,55	1,54	0,69	6,97
PCB-110	4,36	3,18	0,67	10,80
PCB-82	2,04	1,18	0,82	5,97
PCB-151	1,34	0,76	0,35	3,40
PCB-149	3,01	1,41	0,97	6,74
PCB-153	2,87	1,19	0,81	5,07
PCB-132	2,86	1,78	0,61	6,64
PCB-105	2,50	1,24	0,74	6,23
PCB-138	3,31	1,95	0,92	8,70
PCB-158	1,85	0,75	0,59	3,55
PCB-187	2,41	2,30	0,15	6,90
PCB-183	0,83	0,37	0,22	1,60
PCB-128	2,16	1,46	0,62	9,35
PCB-177	0,92	0,40	0,29	1,72
PCB-171	0,86	0,47	0,28	2,22
PCB-156	2,31	1,43	0,30	5,30
PCB-180	1,38	0,66	0,15	2,87
PCB-191	1,28	0,79	0,23	3,52
PCB-169	2,23	0,99	0,69	5,23
PCB-170	1,84	0,88	0,74	4,40
PCB-208	0,84	0,38	0,30	1,68
PCB-195	1,09	0,64	0,22	2,82
PCB-194	2,56	1,05	0,36	4,89
PCB-205	2,19	0,93	0,74	4,09
PCB-206	1,05	0,54	0,22	2,42
PCB-209	0,64	0,22	0,22	1,07
Σ₃₉PCB	140,2	18,7	108,7	187,7

PCBler biyolojik, kimyasal ve fotolitik bozunmaya karşı dirençleri nedeniyle uzun süreler çevrede bulunabilirler. Bu nedenle de kalıcı organik kirletici grubu içindedirler. Dünya üzerinde bugüne kadar çeşitli uygulamalar için 1,3 milyon ton PCB üretilmiş fakat sonradan üretimleri durdurulmuştur. Hala gözlenen PCB konsantrasyonlarının sebebi toprak ve su kütleleri gibi önceden kirlenmiş rezervualardan atmosfere salınmasıdır [Cetin et al., 2007]. Bunun yanı sıra bazı endüstriyel faaliyetler de PCB emisyonlarına sebep olmaktadır. Özellikle hurda malzemeler, demir-çelik üretimi gibi noktaların PCB kaynağı olduğu rapor edilmiştir [Kuzu et al., 2016]. PCBler hava kütleleriyle birlikte kaynaktan uzak yerlere taşınmaya eğilimlidirler. Kirlenmiş alanlardan yeniden buharlaşabilmeleri için orta derecede uçuculuğa sahiptirler. Sonrasında buharlaşan kirleticiler uzak mesafelere taşınabilir ve soğuk hava koşullarında tekrar birikebilirler [Kuzu et al., 2016]. Bu bilgiler ışığında ölçülen PCB konsantrasyonları, muhtemelen kaynaklarından artan buharlaşma nedeniyle çoğunlukla sıcaklığın artmasıyla birlikte artma eğilimi göstermiştir. Şekil 4.5'te mevsimsel farklılıklarıyla oluşan sıcaklık değişimlerinin toplam PCB konsantrasyon değerine etkileri gösterilmiştir.



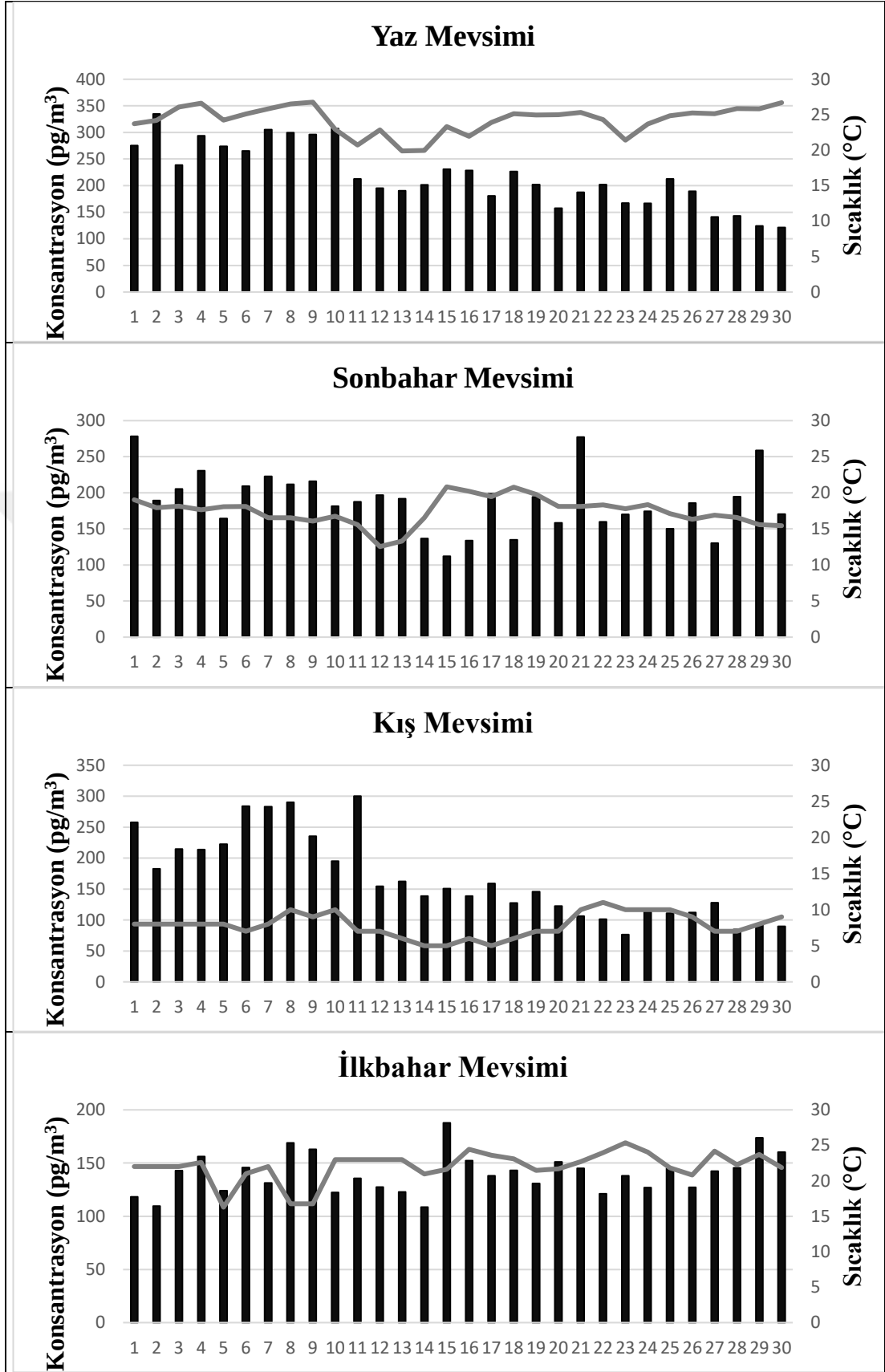
Şekil 4.5: Tüm mevsimlerdeki PCB türlerinin konsantrasyon değerleri.

PAHların aksine, örnekleme periyodunda genellikle yaz aylarında daha yüksek PCB değerleri elde edilmiş olup mevsimlerin değişimi ve sıcaklık artışıyla PCB konsantrasyonlarında da artış gözlenmiştir. PCB konsantrasyonları literatürdeki çalışmalarla tutarlı olarak sıcaklık ile artmıştır [Cetin et al., 2017], [Kaya et al., 2012],

[Min et al., 2013]. Yaz aylarında elde edilen daha yüksek PCB konsantrasyonu, yukarıda bahsedildiği üzere literatürdeki verilerle paralel olarak, yüksek sıcaklıklarda PCBlerin kaynaklarından buharlaşmasına bağlanabilir. İlkbahar mevsiminde pandemi dolayısıyla sokağa çıkma yasaklarının ve birçok endüstriyel ve kişisel aktivitelerde kısıtlamaların olduğu dönemde ve hemen sonrasında alınan örneklerde PCB değerleri diğer tüm mevsimlere göre daha düşük bulunmuştur.

PCBlerin meteorolojik veriler ile olan ilişkisini incelemek için yapılan korelasyonda; PCBler ile sadece sıcaklık arasında %99 güven aralığında pozitif korelasyon bulunmuştur ($p<0,01$). Buda PCB konsantrasyonlarının sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak arttığını kanıtlamıştır. Basınç, nem ve rüzgar hızı gibi meteorolojik verilerle herhangi bir korelasyon bulunamamıştır.

Şekil 4.6’te PCB konsantrasyonlarının mevsimlere göre değişimini içeren grafikler verilmiştir.



Şekil 4.6: Mevsimsel örneklemlerin toplam PCB konsantrasyonu ve sıcaklık karşılaştırılması.

Sıcaklık, PCBlerin davranışı ve kararlılığı üzerinde etkili olabilir. PCBler genellikle termal olarak karardır. Bu özellikleri, PCBleri endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir kılar. Ancak PCBler yüksek sıcaklıklarda termal bozunma ve dönüşüme uğrayabilir. Yüksek sıcaklık koşullarında PCBler ayrışabilir ve daha düşük klorlanmış veya klorlanmamış bileşiklere dönüşebilir. Bazı durumlarda, yüksek sıcaklık ve diğer kimyasal reaksiyonlarla birleştğinde, PCBler daha zararlı ve toksik bileşiklere dönüşebilir. Ayrıca, PCBlerin sıcaklıkla ilgili bir özelliği, PCBlerin yüksek sıcaklıklarda buharlaşma eğilimidir. PCBler, yüksek sıcaklıklarda buharlaşabilir ve atmosfere yayılabilir, bu da çevresel kirlilik kaynaklarına yol açabilir.

PCBlerin birçok kaynağı vardır ve özellikle endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmışlardır. Elektrik transformatörlerinde ve kondansatörlerde dielektrik (yalıtkan) sıvı olarak kullanılmışlardır. Eski elektronik cihazlarda, televizyonlarda, radyolarda, bilgisayarlarda ve diğer elektronik ekipmanlarda bulunabilirler. Bazı endüstriyel yağlar ve boyaların üretiminde kullanılmışlardır. Atık yakma, termal enerji üretimi ve yanıcı malzemelerin yakılması gibi süreçlerde açığa çıkabilirler. Endüstriyel üretim süreçlerinin yan ürünleri olarak atıklarda bulunabilirler. Son olarak da yeraltı depolama tanklarındaki sızıntılar veya dökülmeler sonucu toprak ve su kaynaklarına yayılabilir. Odabaşı ve arkadaşlarının 2009'da yaptıkları çalışmada, demir-çelik fabrikalarının önemli miktarda PCB yaydığını kanıtlamışlardır. Bu nedenle, endüstriyel bölgelerde elde edilen yüksek değerlerin başta demir-çelik fabrikaları olmak üzere endüstrilerden kaynaklandığını söylemek mümkündür. Cetin ve arkadaşlarının 2017'de pasif örnekleyiciler kullanılarak İstanbul'da yaptığı çalışmada, 82-821 pg/m³ aralığında ve ortalama 246 pg/m³ PCB konsantrasyonu elde edilmiştir. Kaya ve arkadaşları 2012'de ağır sanayi bölgesi olan Aliğa'da (İzmir) dört mevsim boyunca ortam havası pasif örnekleme için bir çalışma gerçekleştirmiştir. Yaptıkları çalışmada, $\sum_{41}$ PCB konsantrasyonu 134 ile 230,958 pg/m³ arasında çok değişken değerler elde etmişlerdir. Bursa'da Salihoğlu ve arkadaşlarının 2013'te pasif ve aktif örnekleme birlikt yaptığı çalışmada ortalama PCB konsantrasyonu 346 ± 203 pg/m³ (98 ile 865 pg/m³ aralığında) olarak bulunmuştur. Dumanoglu ve arkadaşlarının 2017'de Seyitömer ve Tunçbilek Termik santrallerinin bulunduğu Kütahya ilinde pasif örnekleme ile yaptığı çalışmada yaz mevsiminde $\sum_{41}$ PCB konsantrasyonu 188 ± 133,5 pg/m³, kış mevsiminde ise 125 ± 33,5 pg/m³ olarak bulunmuştur.

Diğer ülkelerde yapılan atmosferik PCB çalışmaları incelendiğinde; Pozo ve arkadaşlarının 2012’de pasif örnekleme ile yaptığı çalışmada 40-350 pg/m³ aralığında değerler elde edilmiştir. Çin’de endüstriyel bir bölgede yapılan çalışmada literatüre yakın değerler elde edilmiştir [Hogarh et al., 2012]. Yine Çin’de endüstriyel bir bölgede yapılan çalışmada PCB konsantrasyonu 4230-11350 pg/m³ aralığında bulunmuştur olup literatüre kıyasla çok yüksek PCB konsantrasyonları elde edilmiştir [Li et al., 2008]. Elektronik atıkların en büyük PCB kaynakları olduğu ve genellikle Çin gibi uzak doğu ülkelerinde depolandığı düşünüldüğünde, bu bölgelerde yapılan çalışmalarda yüksek değerlerin elde edilmesi beklenen bir durumdur.

4.4. Polibromlu Difenil Eterler Konsantrasyon Değerleri

Bu çalışmada çevresel ortamlarda sıkça rastlanan 8 farklı PBDE türü incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında ortalama PBDE konsantrasyonu 1,28 – 112,82 pg/m³ arasında değişirken ortalama değeri 10,91 pg/m³ ve standart sapması 6,99 pg/m³ olarak bulunmuştur.

Yaz örnekleme sonucu elde edilen PBDE konsantrasyonları Tablo 4.13’de sunulmuştur. Toplam PBDE konsantrasyonu ($\sum_8$ PBDE) 1,28 ile 39,31 pg/m³ aralığında değişmektedir (ORT $\pm$ SS; 8,44 $\pm$ 6,45 pg/m³). BDE-209 en fazla elde edilen türdür. Yaz mevsiminde ölçülen PBDE değerlerine bakıldığında toplam konsantrasyonun %50’sini PBDE-209 oluştururken %12’sini BDE-47 ve %10’unu BDE-99 oluşturmaktadır. Ön ısıtmasız hurda işleyen demir-çelik tesisi emisyonlarında BDE-209’un baskın olduğu, ön ısıtmalı tesis emisyonlarında ise baskın türdeşlerin BDE-47, -28 ve -99 olduğu gösterilmiştir [Odabaşı et al., 2009]. Dolayısıyla her mevsim baskın olan bu PBDE türlerinin yakında bulunan bir demir-çelik endüstrisinden kaynaklanmış olacağı sonucuna varılabilir.

Tablo 4.13: Yaz örnekleme ile elde edilen PBDE konsantrasyonları (pg/m³).

	Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
BDE 28	0,33	0,27	0,00	1,02
BDE 47	1,01	0,90	0,07	4,03
BDE 100	0,46	0,62	0,00	3,09
BDE 99	0,87	1,01	0,04	5,72
BDE 154	0,39	0,29	0,00	1,31
BDE 153	0,81	0,81	0,00	3,81
BDE 183	0,39	0,34	0,00	1,55
BDE 209	4,19	5,31	0,42	29,89
Σ₈ PBDE	8,44	6,45	1,28	39,31

Sonbahar örnekleme sonucu elde edilen PBDE konsantrasyonları Tablo 4.14’de sunulmuştur. Toplam PBDE konsantrasyonu (Σ₈PBDE) 2,64 ile 112,82 pg/m³ aralığında değişmektedir (ORT±SS; 17,84 ± 21,6 pg/m³). BDE-209 en fazla elde edilen türüdür. Sonbahar mevsiminde ölçülen PBDE değerlerine bakıldığında toplam konsantrasyonun %58’ini BDE-209 oluştururken %12’sini BDE-183 ve %10’unu BDE-99 oluşturmaktadır.

Tablo 4.14: Sonbahar örnekleme ile elde edilen PBDE konsantrasyonları (pg/m³).

	Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
BDE 28	0,35	0,47	0,05	2,58
BDE 47	1,38	1,08	0,33	5,18
BDE 100	0,52	0,57	0,07	2,56
BDE 99	1,70	1,28	0,22	6,10
BDE 154	0,45	0,54	0,07	2,78
BDE 153	1,07	1,43	0,15	7,77
BDE 183	2,07	8,05	0,10	45,16
BDE 209	10,30	8,18	1,65	40,70
Σ₈ PBDE	17,84	21,60	2,64	112,82

Kış örnekleme sonucu elde edilen PBDE konsantrasyonları Tablo 4.15’de sunulmuştur. Toplam PBDE konsantrasyonu (Σ₈PBDE) 2,64 ile 29,73 pg/m³ aralığında değişmektedir (ORT±SS; 9,91 ± 6,0 pg/m³). BDE-209 en fazla elde edilen türüdür. Kış mevsiminde ölçülen PBDE değerlerine bakıldığında toplam konsantrasyonun %60’ını PBDE-209 oluştururken %12’sini BDE-99 ve %10’unu BDE-47 oluşturmaktadır.

Tablo 4.15: Kış örnekleme ile elde edilen PBDE konsantrasyonları (pg/m³).

	Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
BDE 28	0,33	0,38	0,05	1,79
BDE 47	0,99	0,67	0,17	2,65
BDE 100	0,32	0,31	0,05	1,10
BDE 99	1,14	1,00	0,16	3,79
BDE 154	0,27	0,24	0,07	0,96
BDE 153	0,49	0,43	0,08	1,67
BDE 183	0,48	0,45	0,07	2,33
BDE 209	5,89	4,64	1,07	20,66
Σ₈ PBDE	9,91	6,00	2,64	29,73

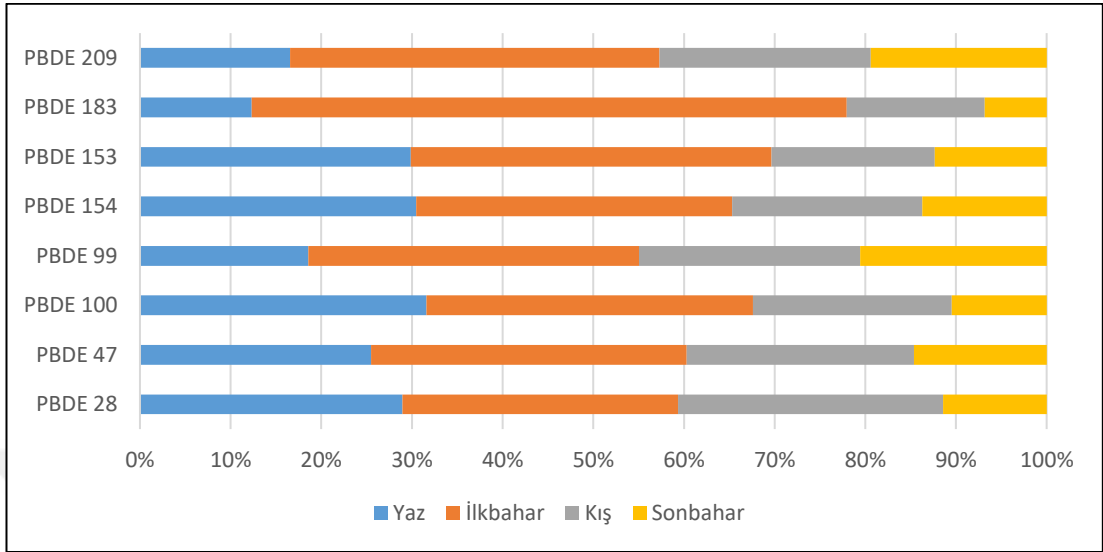
İlkbahar örnekleme sonucu elde edilen PBDE konsantrasyonları Tablo 4.16’de sunulmuştur. Toplam PBDE konsantrasyonu (Σ₈PBDE) 2,94 ile 23,71 pg/m³ aralığında değişmektedir (ORT±SS; 7,45 ± 4,24 pg/m³). BDE-209 en fazla elde edilen türüdür. İlkbahar mevsiminde ölçülen PBDE değerlerine bakıldığında toplam konsantrasyonun %66’sını BDE-209 oluştururken %13’ünü BDE-99 ve %8’ini BDE-47 oluşturmaktadır.

Tablo 4.16: İlkbahar örnekleme ile elde edilen PBDE konsantrasyonları (pg/m³).

	Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
BDE 28	0,13	0,05	0,05	0,25
BDE 47	0,58	0,19	0,12	1,00
BDE 100	0,15	0,08	0,05	0,40
BDE 99	0,96	0,83	0,11	3,91
BDE 154	0,18	0,11	0,02	0,47
BDE 153	0,33	0,18	0,09	0,85
BDE 183	0,22	0,12	0,05	0,64
BDE 209	4,91	3,44	1,29	18,60
Σ₈ PBDE	7,45	4,24	2,94	23,71

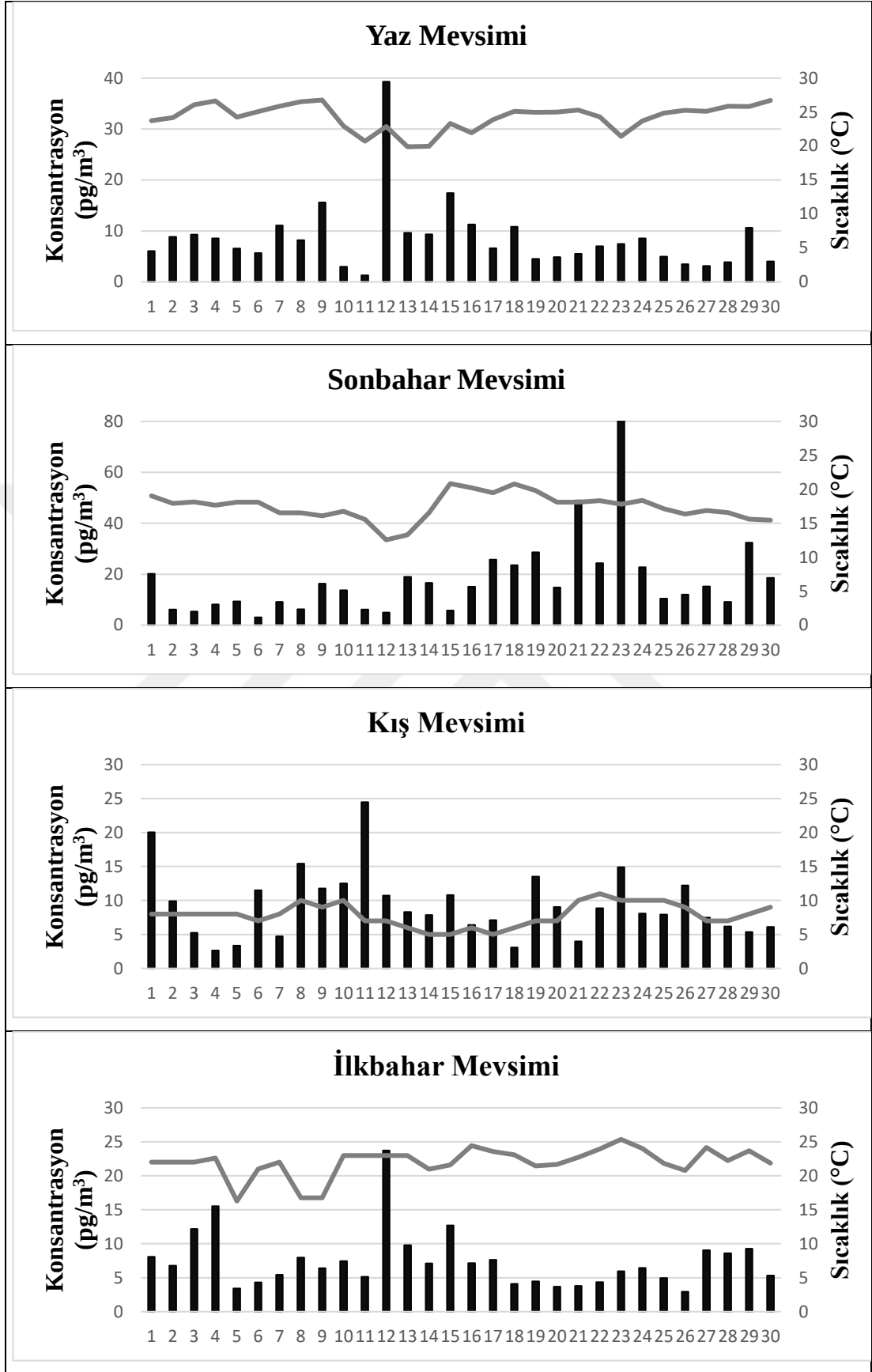
Şekil 4.7’de mevsimsel farklılıklarıyla oluşan sıcaklık değişimlerinin toplam PBDE konsantrasyon değerine etkileri gösterilmiştir. Havanın daha sıcak olduğu ilkbahar ve yaz günlerinde elde edilen sonuçlar havanın daha soğuk olduğu sonbahar ve kış günlerinde elde edilen sonuçlara göre daha yüksektir. Bunun yakındaki

kaynakların artan sıcaklık değerleri nedeniyle buharlaşması ve kaynak arttırması nedeniyle olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.7: Tüm mevsimlerdeki PBDE türlerinin konsantrasyon değerleri.

Şekil 4.8’de alınan örneklerin günlük toplam PBDE konsantrasyonunun dört mevsimde alınan örneklerin günlük sıcaklık değerleri ile karşılaştırılması verilmektedir.



Şekil 4.8: Mevsimsel örneklemelerin toplam PBDE konsantrasyonu ve sıcaklık karşılaştırılması.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde; PBDElerin üretim tesisleri ve e-atık geri dönüşüm tesislerinden üretildiği ve bu noktadaki konsantrasyonlarının fazla olduğu bilinmektedir [Jiang et al., 2019]. İzmir’de aktif örnekleme ile yapılan çalışmada kentsel alanda $\sum_7$ PBDE konsantrasyon değeri 132 ± 92 pg/m³, endüstriyel alanda 206 ± 246 pg/m³ olarak bulunmuştur. Endüstriyel alanda elde edilen değerlerin kırsal alana göre 2 kat daha fazla olması bölgede bulunan işleme demir-çelik tesisleri, gemi söküm faaliyetleri, petrol rafinerisi ve petrokimya tesisi ile olduğu düşünülmektedir [Odabaşı et al., 2015]. Bu tez çalışmasının örnekleme alanının da endüstriyel bölgede olduğu düşünüldüğünde nispeten daha düşük değerler elde edildiği ($\sum_8$ PBDE konsantrasyonları $10,91 \pm 6,99$ pg/m³) görülmektedir. Yine İzmir’de aktif örnekleme ile yapılan çalışmada (gaz+parçacık) $\sum_7$ PBDE 11 ile 149 pg/m³ arasında konsantrasyon değeri bulunmuştur [Cetin ve Odabaşı, 2008]. Sanayileşmiş Dilovası bölgesinde pasif örnekleme ile yapılan çalışmada ($\sum_8$ PBDE) toplam konsantrasyonları 5,73 ile 520 pg/m³ ($94,7 \pm 78,9$; ortalama $\pm$ SS) arasında bulunmuş aynı zamanda yazın elde edilen ortalama PBDE konsantrasyonu ($118,5 \pm 98,7$ pg/m³), kış dönemine göre ($79,7 \pm 59,1$ pg/m³) daha yüksek bulunmuştur [Cetin et al., 2019]. İskenderun bölgesinde pasif örnekleme yöntemi ile yapılan çalışmada toplam 7 PBDE konsantrasyonu 181 ± 196 pg/m³ olarak bulunmuştur. [Odabaşı et al., 2016].

Yunanistan’da, $\sum_{12}$ PBDE (BDE-209 dahil edilmemiş) için aktif hava örnekleme yapılmış ve ortalama $\sum_{12}$ PBDE konsantrasyonları, kış mevsiminde endüstriyel, kentsel trafik ve kentsel arka plan bölgeleri için sırasıyla 43,2, 26,7 ve 8,60 pg/m³ (partikül+gaz) olarak bulunmuştur ve sıcak mevsim için hafif bir artış olduğu bildirilmiştir [Besis et al., 2016]. Çin’in farklı bölgelerinde atmosferdeki PBDE konsantrasyonları birbirleri ile benzer sonuçlar gösterirken, Shanghai’de ortalama $\sum_{15}$ PBDE konsantrasyonu 468 pg/m³, Chaohu Lake’de ortalama $\sum_{15}$ PBDE konsantrasyonu 200 pg/m³, Nanning, Guangxi’de ortalama $\sum_8$ PBDE konsantrasyonu 323 pg/m³, Xi’an, Shanxi’de $\sum_{12}$ PBDE konsantrasyonu 238 pg/m³, Harbin, Jilin’de $\sum_{12}$ PBDE konsantrasyonu 210 pg/m³ olarak bulunmuştur [Jiang et al., 2019]. Pakistan’dan İndus Nehri Havzasında pasif örnekleme ile yapılan çalışmada ortalama $\sum_8$ PBDE konsantrasyonu $10,94 \pm 7,49$ pg/m³ olarak tespit edilmiştir [Ali et al., 2015]. Antarktika’daki King George Adası’nda 2009-2010 yıllarında pasif örnekleme yapılan çalışmada $\sum_{14}$ PBDE konsantrasyonu $0,67-2,98$ pg/m³ olarak bulunmuştur ve BDE-17 ve BDE-28, uzun menzilli atmosferik taşıma süreçleriyle açıklanabilen PBDElerin

baskın türdeşleri olmuştur [Li et al., 2012]. Bu tez çalışması kapsamında aktif örnekleme ile örnekleme yapıldığından sonuçlar literatürle farklılık göstermektedir.

4.5. Ftalat Konsantrasyon Değerleri

Bu tez çalışması kapsamında USEPA'nın 8 öncelikli ftalatı (USEPA 12-03-14) incelenmiş olup; DiBP, DnBP, DBEP ve DEHP her mevsim için en çok tespit edilen bileşikler olarak bulunmuştur. Toplam ftalat konsantrasyonları, $38.08 \pm 7.92 \text{ ng/m}^3$ (Ortalama $\pm$ SD) olarak elde edilirken genel olarak 9.24 ile 115.21 ng/m^3 arasında değişmiştir. Daha önceki çalışmalarda, ftalatların nüfus yoğunluğunun ve insan faaliyetinin yüksek olduğu yerleşim yerlerinde yüksek seviyelerde bulunduğu bildirilmiştir [Lee et al., 2019].

Yaz örnekleme sonucu elde edilen Ftalat konsantrasyonları Tablo 4.17'de sunulmuştur. Toplam Ftalat konsantrasyonu 10,68 ile 69,09 ng/m^3 aralığında değişmektedir (ORT $\pm$ SS; $28,86 \pm 15,63 \text{ ng/m}^3$). Toplam ftalat konsantrasyonunun %44'ünü DEHP, %17'sini DiBP, %15'ini DnBP ve %14'ünü ise DBEP oluşturmaktadır. DnBP mürekkeplerde, yapıştırıcılarda ve en çok kozmetik endüstrisinde kullanılmaktadır [Koch et al., 2012]. Bu sanayilerin genellikle örnekleme alanına yakın olan Gebze ve Dilovası Organize Sanayi bölgelerinde bulunması nedeniyle elde edilen sonuçlar literatürle uyumludur.

Tablo 4.17: Yaz örnekleme ile elde edilen ftalat konsantrasyonları (ng/m^3)

	Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
DMP	0,10	0,06	0,03	0,28
DEP	0,94	0,69	0,33	3,63
DiBP	4,78	2,65	0,98	11,25
DnBP	4,28	2,56	1,28	11,94
DEEP	0,01	0,03	0,00	0,10
DMEP	0,78	0,59	0,00	2,30
DPP	0,04	0,03	0,00	0,10
DHP	0,00	0,00	0,00	0,01
BBP	1,23	0,74	0,28	3,38
DBEP	4,03	4,58	0,00	13,60
DEHP	12,67	5,35	5,36	26,04
DnOP	0,01	0,02	0,00	0,08
Toplam	28,86	15,63	10,68	69,09

Sonbahar örnekleme sonucu elde edilen Ftalat konsantrasyonları Tablo 4.18’de sunulmuştur. Toplam Ftalat konsantrasyonu 18,11 ile 115,21 ng/m³ aralığında değişmektedir (ORT±SS; 48,10 ± 18,18 ng/m³). Toplam ftalat konsantrasyonunun %52’sini DEHP, %19’unu DBEP, %11’ini DnBP ve %8’ini ise DiBP oluşturmaktadır.

Sonbahar mevsimi için nispeten daha yüksek ftalat konsantrasyonları tespit edilmiş olup DEHP ve ardından DiBP, sırasıyla %47.03 ve %14.02 ile tüm örnekleme yerlerinde toplam ftalatlara en fazla katkıda bulunan türlerdir. Bu sonuçlar literatürle uyumludur [Wang et al., 2008], [Teil et al., 2006]. DEHP konsantrasyonunun yüksek olmasının, örnekleme alanının yoğun trafik alanına ve sanayi bölgelerine yakın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [Škrbić et al., 2016].

Tablo 4.18: Sonbahar örnekleme sonucu elde edilen ftalat konsantrasyonları (ng/m³)

	Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
DMP	0,42	0,18	0,21	0,80
DEP	1,71	1,37	0,41	6,98
DiBP	4,04	2,70	1,59	15,54
DnBP	5,19	6,22	0,93	34,75
DEHP	0,09	0,14	0,00	0,48
DMEP	1,13	1,09	0,00	5,15
DPP	0,07	0,05	0,00	0,24
DHP	0,00	0,01	0,00	0,02
BBP	1,25	1,39	0,00	6,21
DBEP	9,02	8,65	0,00	42,20
DEHP	25,18	8,73	7,82	46,88
DnOP	0,00	0,00	0,00	0,00
Toplam	48,10	18,18	18,11	115,21

Kış örnekleme sonucu elde edilen Ftalat konsantrasyonları Tablo 4.19’de sunulmuştur. Bu mevsimde toplam Ftalat konsantrasyonu 9,24 ile 77,00 ng/m³ aralığında değişmektedir (ORT±SS; 36,56 ± 14,93 ng/m³). Toplam ftalat konsantrasyonunun %47’sini DEHP, %21’ini DBEP, %12’sini DiBP ve %10’unu ise DnBP oluşturmaktadır.

Tablo 4.19: Kış örnekleme ile elde edilen ftalat konsantrasyonları (ng/m³)

	Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
DMP	0,39	0,22	0,14	0,84
DEP	1,44	1,29	0,36	5,87
DiBP	4,39	1,78	1,53	8,38
DnBP	3,71	1,80	0,90	6,40
DEEP	0,03	0,06	0,00	0,19
DMEP	0,69	0,78	0,00	2,03
DPP	0,06	0,04	0,00	0,21
DHP	0,00	0,01	0,00	0,05
BBP	1,07	0,85	0,32	5,12
DBEP	7,55	4,72	0,00	17,58
DEHP	17,21	7,44	4,34	38,55
DnOP	0,01	0,04	0,00	0,17
Toplam	36,56	14,93	9,24	77,00

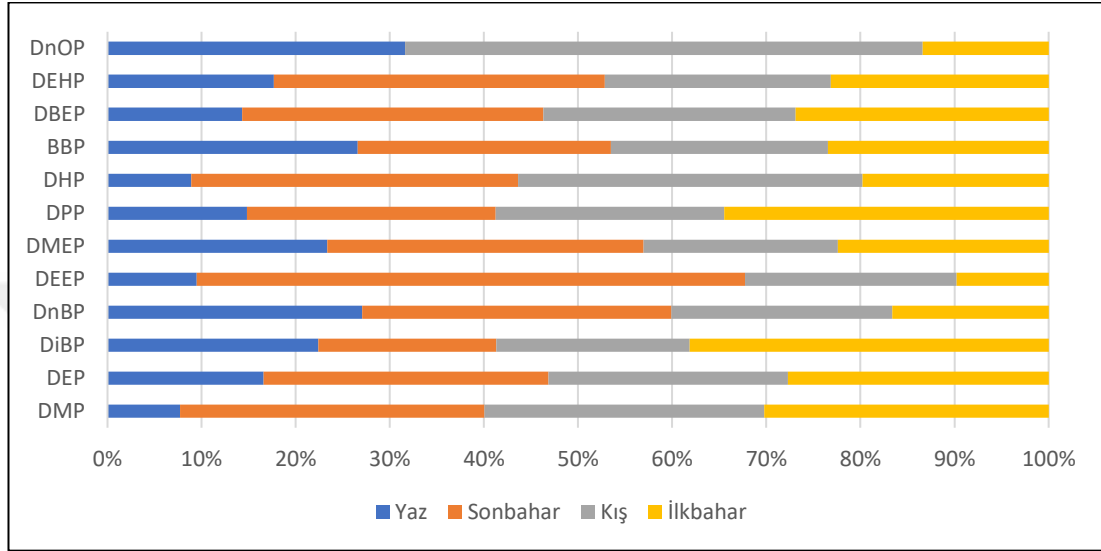
İlkbahar örnekleme sonucu elde edilen Fitalat konsantrasyonları Tablo 4.20’de sunulmuştur. Bu mevsim için toplam fitalat konsantrasyonu 26,43 ile 68,33 ng/m³ aralığında değişmektedir (ORT±SS; 38,81 ± 9,47 ng/m³). Toplam konsantrasyonun %43’ünü DEHP, %21’ini DiBP, %19’unu DBEP ve %7’sini ise DnBP oluşturmaktadır. DiBP, boyalar, vernikler, matbaa mürekkebi, kağıt hamuru ve kağıt, halı, beton, oje ve kozmetik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [Ouyang et al., 2019].

Tablo 4.20: İlkbahar örnekleme ile elde edilen ftalat konsantrasyonları (ng/m³)

	Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
DMP	0,39	0,12	0,22	0,69
DEP	1,56	0,55	0,78	2,61
DiBP	8,14	5,81	1,98	24,95
DnBP	2,63	0,80	1,75	4,75
DEEP	0,01	0,04	0,00	0,17
DMEP	0,75	0,68	0,00	1,84
DPP	0,09	0,02	0,04	0,14
DHP	0,00	0,00	0,00	0,01
BBP	1,09	0,29	0,00	1,52
DBEP	7,57	2,19	0,00	13,67
DEHP	16,57	4,85	9,99	37,11
DnOP	0,00	0,02	0,00	0,09
Toplam	38,81	9,47	26,43	68,33

Tüm mevsimlerde DEHP en fazla elde edilen türdür. Literatüre bakıldığında da bu türün yapılan diğer çalışmalarda da yüksek olduğu görülmektedir [Wang et al., 2008], [Teil et al., 2006].

Şekil 4.9’da mevsimsel farklılıklarıyla oluşan sıcaklık değişimlerinin toplam ftalat konsantrasyon değerine etkileri gösterilmiştir.



Şekil 4.9: Tüm mevsimlerdeki ftalat türlerinin konsantrasyon değerleri.

Literatür incelendiğinde Fransa’da art arda 2 yıl boyunca iki iklim döneminde (sıcak/soğuk) üç bölgede (kentsel, banliyö ve orman) ortam havasındaki 55 endokrin bozucu kimyasalın (EDC) mekansal ve zamansal modellerini araştırıldığı çalışmada ftalatlar 10 ila 100 ng/m³ arasında değişen toplam konsantrasyonlarla en bol bulunan kimyasallar olduğu rapor edilmiştir [Teil et al., 2016]. Bu çalışmada ise toplam 12 ftalatın konsantrasyon değeri 9,24 ile 115,21 ng/m³ (partikül+gaz) arasında değişmektedir. Çin’in Tianjin kentinde aktif örnekleme ile yapılan çalışmada ortam havasındaki ftalat konsantrasyonları, kaynakları ve riskleri incelenmiştir. DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP ve DOP ortalama konsantrasyonları PM10’da sırasıyla 0,18, 0,08, 2,24, 0,02, 10,79 ve 0,10 ng/m³; PM2.5’te ortalama konsantrasyonlar sırasıyla 0.14, 0.07, 1.93, 0.02, 6.26 ve 0. ng/m³ olarak bulunmuştur. DEHP ve DBP tanımlanan baskın bileşiklerdir ve yaz aylarındaki ftalat konsantrasyonları kış aylarındakinden önemli ölçüde daha yüksektir [Zhu et al., 2016].

Dünya çapında, dış havadaki aktif örnekleme ile en yüksek altı ftalat konsantrasyonu, Yeni Delhi, Hindistan’daki bir sanayi bölgesinde (Okhla) 30,14 µg/m³

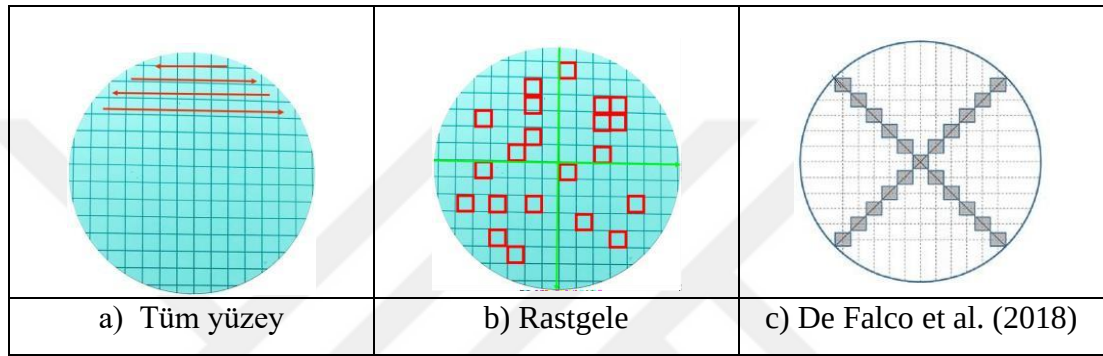
olarak bulunmuştur [Das et al., 2014]. Ardından Çin'in Hangzhou kentinde dış havada $27,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gelmektedir [Zeng et al., 2010]. Asya'daki diğer ülkeler için aralık $0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Vietnam) (pasif örnekleme) [Tran et al., 2017] ile $6,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (aktif örnekleme) (Japonya) [Takeuchi et al., 2014] arasında değişmektedir. Avrupa ve Kuzey Amerika gibi gelişmiş bölgeler için nispeten daha düşük ftalat seviyeleri rapor edilmiştir. Avrupa ülkeleri arasında İsveç'in iç mekân havasında yüksek bir ftalat yüküne sahip olduğu bulunmuştur ($2,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (aktif örnekleme) [Bergh et al., 2011], $0,01$ ila $0,32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişmektedir (Fransa) [Blanchard et al., 2014]. Kuzey Amerika'dan nispeten daha az çalışma bildirilmiştir ve ftalat konsantrasyonları $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ABD) [Rudel et al., 2010] ile $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ABD) [Gaspar et al., 2014] arasında değişmektedir.

4.6. Mikroplastik Konsantrasyon Değerleri

Örnekleme sonrasında her bir filtre üzerine alınan numuneler OLYMPUS BX51 (Olympus, Tokyo, Japan) mikroskop yardımıyla incelenmiş ve mikroskoba bağlı bir kamera (DP72; Olympus, Tokyo, Japan) ile görüntüler alınmıştır. Yapılan incelemelerde mikroplastik olduğu düşünülen maddeler şekillerine, renklerine ve boyutlarına göre sınıflandırılmışlardır. Öncelikle bu çalışmada mikroskop altında görüntüleme ile görsel incelemeler yapılmıştır. Görsel yöntemler görülmesi zor (örneğin saydam) parçacıkların gözden kaçmasına sebep olduğu gibi, minik parçacıkların plastik kaynaklı bir polimer olduğunun anlaşılmasını da güçleştirmektedir. Mikroplastik sayımı otomatik sayım ile yapıldığında her tür parçacık otomatik olarak sonuca dahil edilmekteyken, gözle sayım yöntemi çok zaman alıcı olmasının yanında insan kaynaklı hatalara da çok müsaittir. Genel olarak sayma işlemi özellikle örnekleme süresi ve örneklenen miktarı kontrol edilebilir numuneler için pratik şekilde yapılabilmektedir. Örnekleme süresi fazla tutulursa, örneklenen ortamda kirletici konsantrasyonu fazla miktarlardaysa veya mikroskop altında bile incelemeye-saymaya imkan sağlamayan bir numune varsa belli bölgelerden kesitleri alıp onlar üzerinde inceleme yapmak iyi bir seçenek olacaktır.

Genelde yukarıdaki şartlar sıkıntı yaratmadığında, filtre üzerine alınan numunelerin tüm yüzeyde belli bir yol izlenerek sayımı (Şekil 4.10a) pratik şekilde yapılabilmektedir. Ancak, örnekleme süresi ve dolayısıyla bir filtre yüzeyi başına düşen mikroplastik sayısı fazla ise bu mikroplastiklerin birbirinin üzerini kapatması

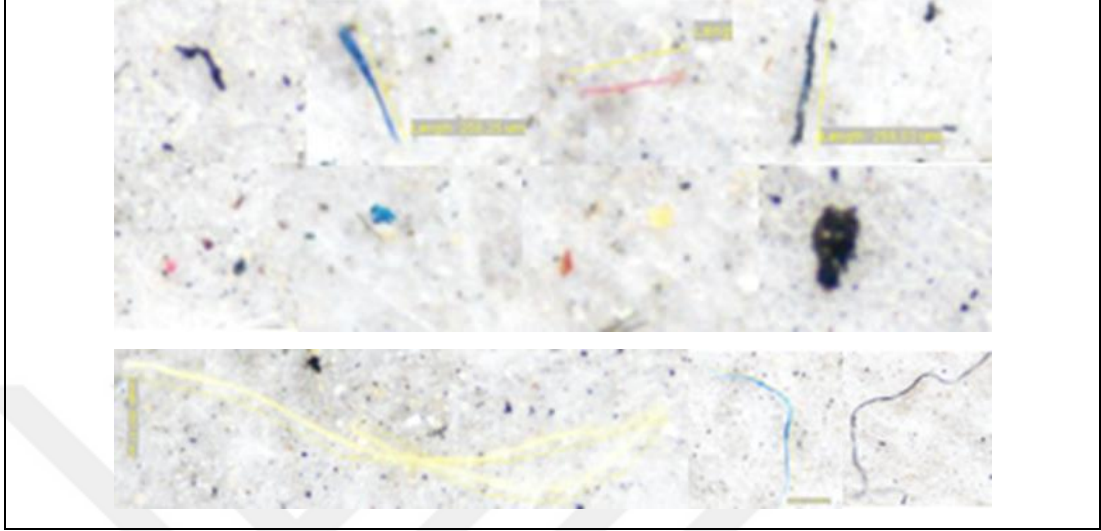
veya düğüm haline gelmiş lifler gibi zorluklar söz konusu olabilmektedir. Bu çalışmada yapılan ön denemelerle örnekleme süresi belirlenmiştir. Ancak toplanan örneklerde çok küçük boyuttaki ve çok fazla sayıdaki mikroplastiklerin bulunması sebebiyle De Falco ve arkadaşlarının 2018’de yaptığı çalışmadaki gibi belli kesitler incelenerek sonuçlara ulaşılmaya çalışılmıştır. Burada De Falco ve arkadaşlarının (2018) çalışmasından (Şekil 4.10c) farklı olarak sıralı değil rastgele alınan kesit incelemeleri daha pratik olmaktadır (Şekil 4.10b). Şekil 4.10b ve c basit bir filtre yüzeyinde sayım işlemini ifade edebilmek amacıyla örnek olarak verilmiştir.



Şekil 4.10: Mikroplastik inceleme ve sayım.

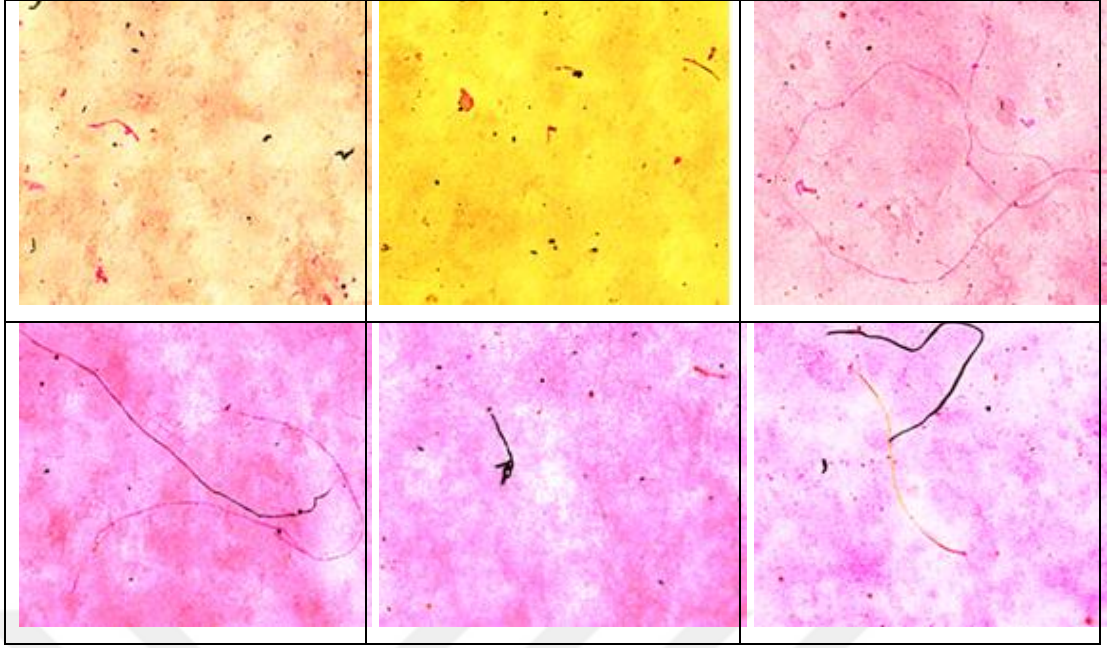
İncelemelerde rastlanan bazı tipik mikroplastik görüntüleri aşağıdaki Şekil 4.11’de verilmiştir. Genellikle incelenen mikrolif boyutu 250 mikrondan küçüktür. Mikroplastikler büyüklüklerine göre; küçük ($1\ \mu\text{m}$ - $1000\ \mu\text{m}$) ve büyük ($1000\ \mu\text{m}$ - $5000\ \mu\text{m}$) mikroplastikler olarak iki grupta sınıflandırılmaktadır [Erni- Cassola et al., 2017]. Bu sebeple hava numunelerinde genel olarak rastladığımız mikroplastikleri “küçük mikroplastikler” olarak ifade edebiliriz. Ancak bunun yanı sıra örnek olarak Şekil 4.10’da görüldüğü gibi bazı uzun ($>1\text{mm}$) sarı, mavi ve siyah lifler de mevcuttur. Numunelerde rastlanan liflerin çoğunluğunun keskin uçlu olması dikkat çekicidir. Numunelerde rastladığımız lifsi yapıdaki döküntülerin genellikle keskin yapıda olması bu plastiklerin kaynakları veya üretim süreçleri ile ilgili olabilir. Bu konuda belirsizlik bulunmakla beraber havada da yüksek oranlarda bulunan mikroplastik lifler [Brahney et al., 2020], üretimde kullanılan liflerin iplik (kesik ip mi-sürekli ip mi?) ve örgü (nonwoven, örgü, dokunmuş) yapısına, tekstil üretim tipine, kullanılan polimerin geri dönüştürülmüş ya da ham ürün olup olmadığına, evlerde kullanılan tekstil malzemelerinin türlerine (ve miktarına) [Zhang et al., 2020], kullanılan çamaşır makinası tipine ve detarjan-yumuşatıcı kullanım durumuna bağlı olarak da değişebilir.

[De Falco et al., 2019a], [De Falco et al., 2019b]. Ancak çalışma sonuçlarımız, üretim süreçleri hakkında genel bir değerlendirme yapabilmek için henüz yeterli görülmemektedir.



Şekil 4.11: Seçili örneklerdeki mikroplastiklerin ışık mikroskobu görüntüleri.

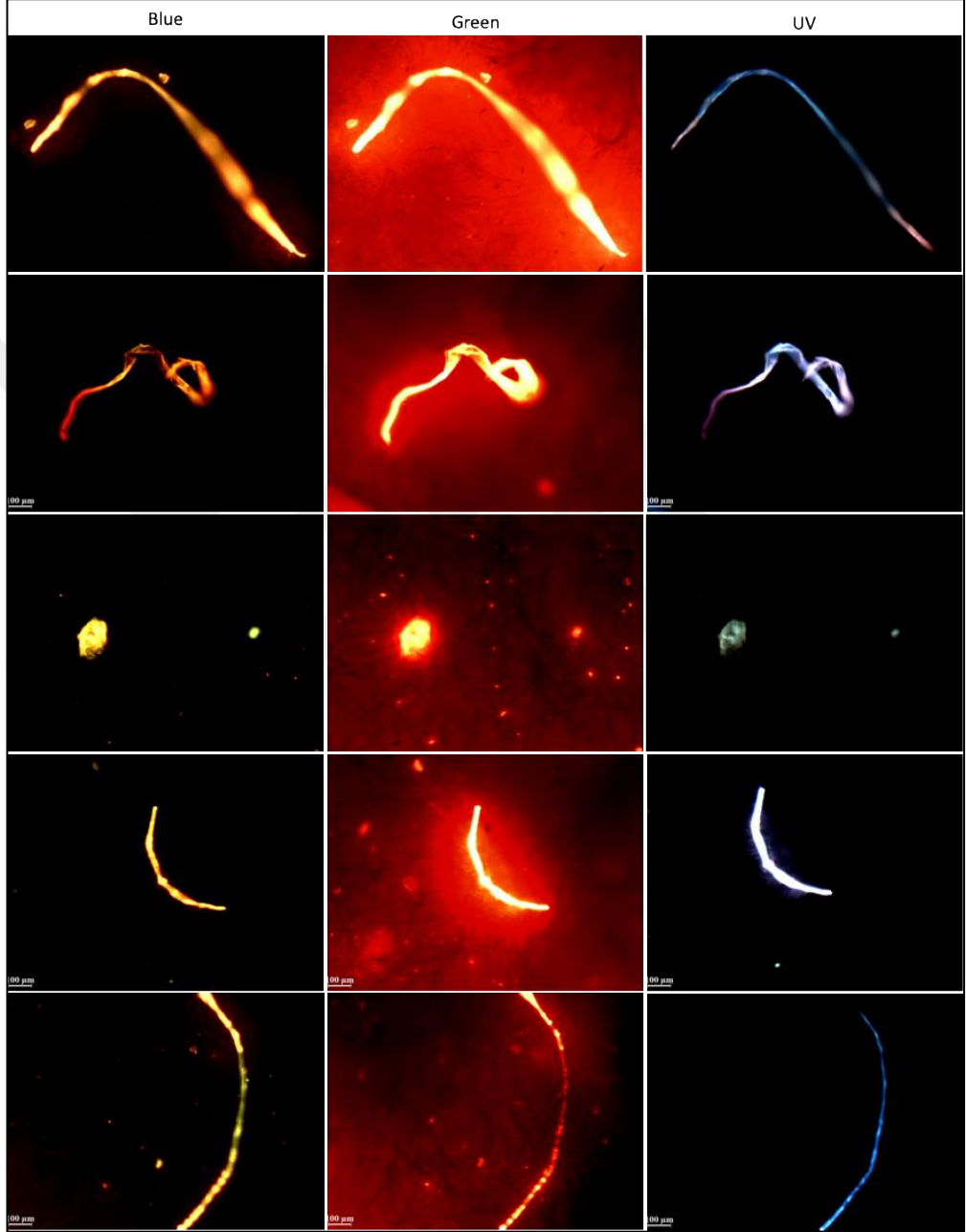
Bu çalışmada, mikroplastik incelemelerinde şüpheli mikroplastiklerin fazlaca tahmin edilmesini en aza indirmek amacıyla kullanılan ve giderek yaygınlaşan Rose-Bengal (RB) boyama tekniği de denenmiştir [Liebezeit and Liebezeit, 2014], [Ziajahromi et al., 2017], [Raju et al., 2020], [Makhdoumi et al., 2021], [Lam et al., 2020]. Ön denemelerde nişasta, pamuk, yün, polyester, akrilik gibi doğal ve sentetik malzemeler RB ile boyanarak incelenmiş ve doğal maddelerin RB boyasını emerek pembe renkli olduğu gözlenmiştir. RB boyama tekniği ile hava örnekleri üzerinde elde edilen bazı mikroskop görüntüleri Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12: Rose Bengal boyama ile mikroplastik inceleme görüntüleri.

FT-IR mikroskopla ölçülebilen boyut konusunda genellikle 10 μm 'ye kadar analizin mümkün olduğu bilinir, ancak bu ölçüm yöntemine ve örneğin tipine ve durumuna bağlıdır. Bu cihaz hassasiyeti, ışık seviyesi ve dalga boyu ile ilgilidir. Örneğin, diyafram açıklığı 10 μm 'ye ayarlandığında yapılan ölçümler, hayalet bantlara veya 10 μm veya üzerinde bant genişlemesine (1000 cm^{-1} 'e kadar) neden olabilir. Özellikle de havadan alınan örneklerde malzemelerin yıpranmışlığından veya maruz kalmış olduğu şartlardan dolayı gürültü fazla olmakla beraber korelasyon değerleri de düşük olabilmektedir. Sentetik, yarı sentetik ve doğal malzemeleri yalnızca mikroskop ile inceleyip mikroplastik olduğuna karar verebilmek imkansızdır. Bu sebeple detaylı FT-IR incelemeleri yapılmaktadır. Bunun yanı sıra oksidasyon vb. gibi işlemlerle bile sindirilemeyen yarı sentetik ve doğal selülozları da spektroskopik yöntemle bile net bir şekilde ayırt etmek zor olabilmektedir. Aynı zamanda ön deneme incelemeleri sonucu kirlilik konsantrasyonunun çok yüksek olması ve partiküllerin küçük boyutlu olması nedeniyle görsel olarak saymanın mümkün olmadığı görülmüştür. Bu gibi sebeplerde dolayı hava numunesi gibi son derece kompleks bir matriks üzerinde yapmaya çalıştığımız mikroskop incelemeleri ve ATR-FT-IR analizleri yanında, bazı numuneler üzerinde ilave ve daha detaylı ve kıyaslamalı sonuçlar elde edebilmek amacıyla NK (Acros %99, 1 g) ile Sakarya Üniversitesi Biyoloji bölümünde bulunan OLYMPUS CX41 floresan ataçmanlı Binoküler Floresan mikroskopu kullanılarak UV ve mavi dalga boyu altında incelemeler yapılmıştır.

Öncelikle NK ile boyama yapılan numuneler floresan mikroskobu altında farklı filtreler kullanılarak incelenmiş ve kamera aracılığıyla görüntüleri alınmıştır. Floresan mikroskobu ile incelenerek tespit edilen mikroplastiklere ait bazı görüntüler Şekil 4.13'te gösterilmiştir.



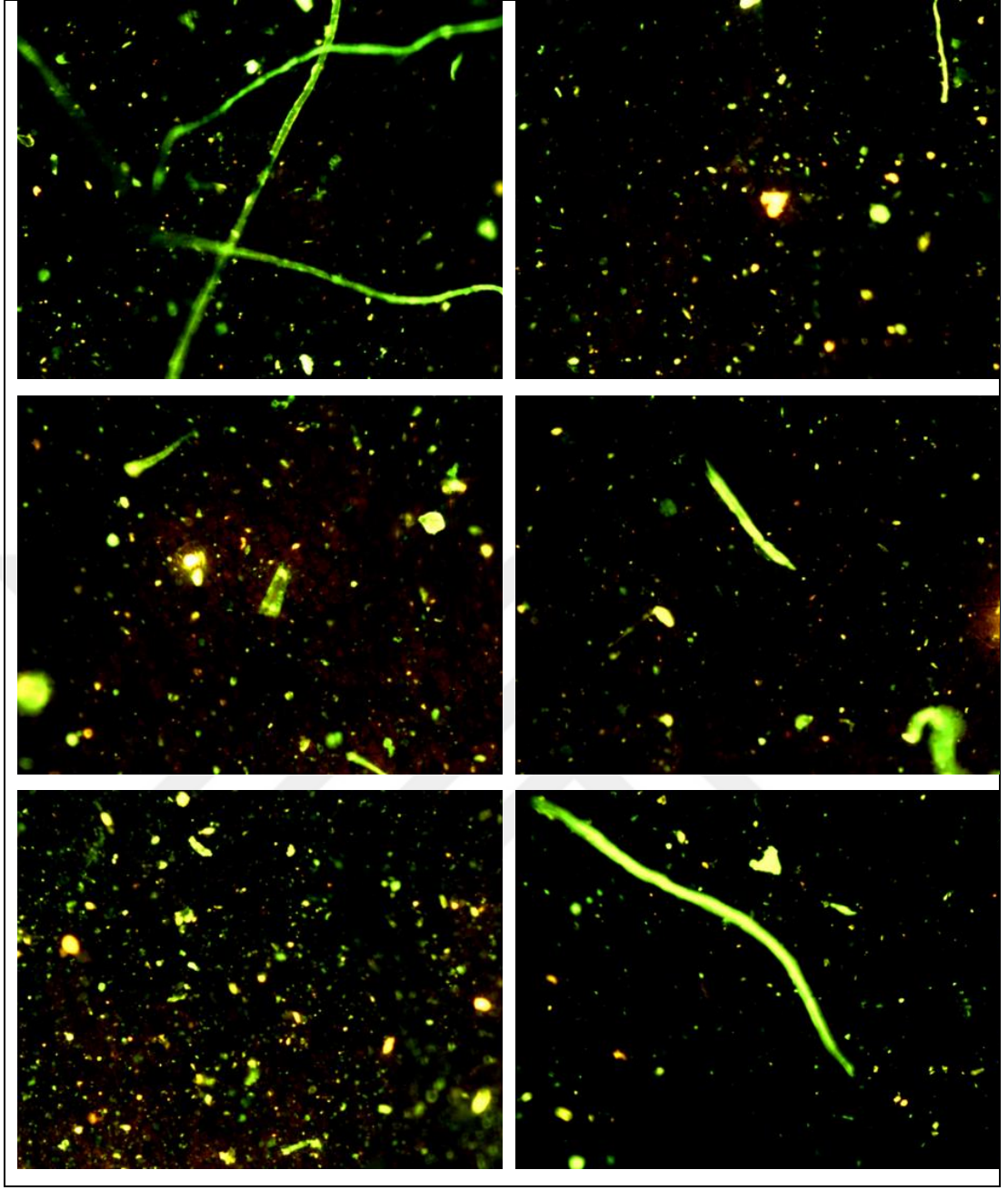
Şekil 4.13: Nil kırmızısı boyama ile floresan mikroskobu inceleme görüntüleri.

NK ile boyama metoduyla yapılan mikroplastik inceleme çalışmaları gün geçtikçe artmaktadır. Havada aşırı bulunduğu kaydedilen ve aşağıda verilen Prata ve arkadaşlarının çalışmasında da ifade edildiği gibi sentetik lifler (yani mikrolifler) geniş

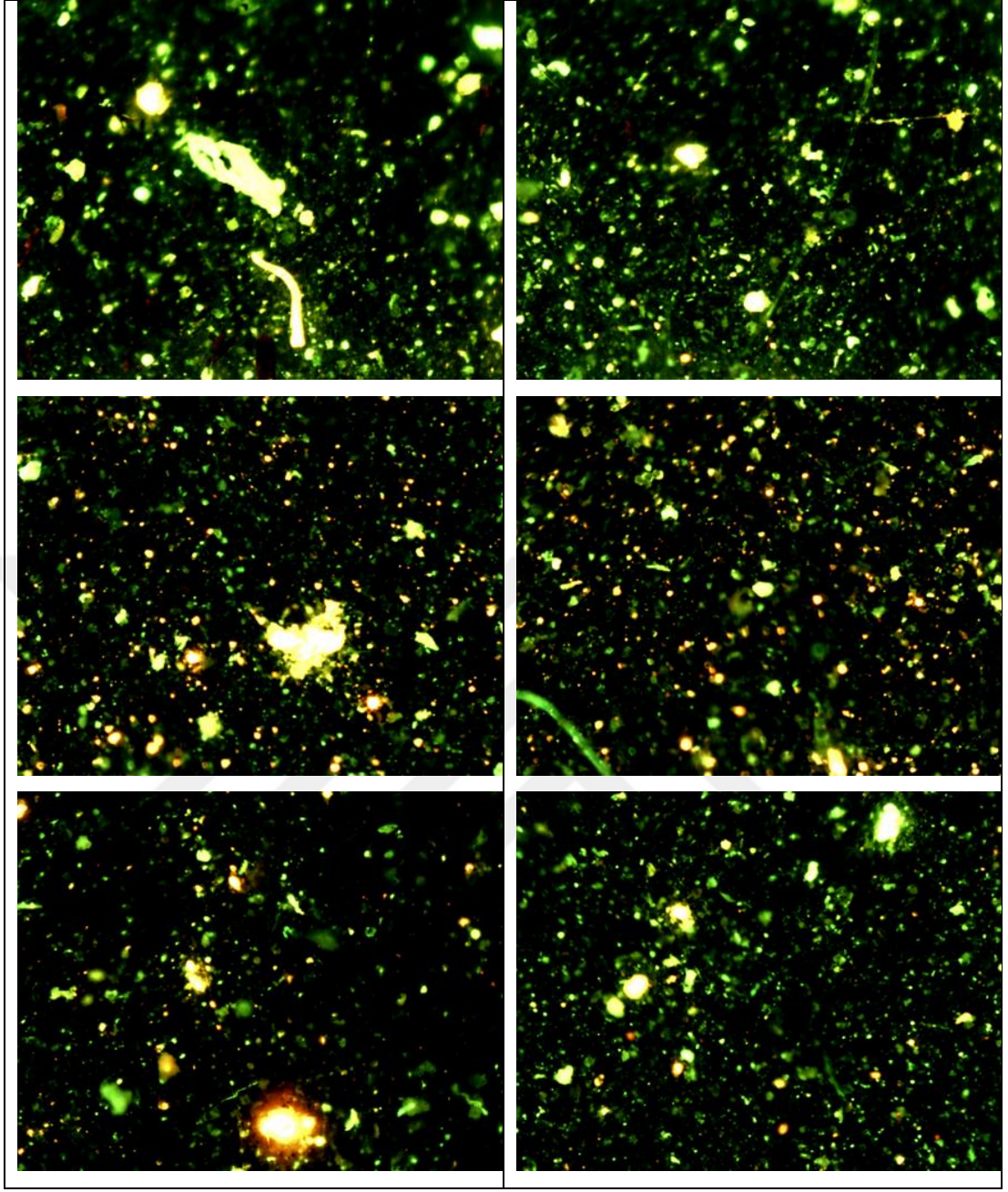
bir çevrede bulunmalarına yol açan yaygın kullanıma sahiptir. NK ile boyama, 254 nm dalga boyu, polimer parçalarında olduğu gibi, tekstil elyafları için de en iyi sonuçları vermiştir. Bu dalga boyunun altında, NK ile boyanmış dokular için keten, poliamid ve suni ipek için güçlü floresan gözlenirken, viskon, naylon ve polyester için loş ışıma gözlenmiştir. Aynı tip olarak bilinen polimerler (örneğin naylon ve polyamid gibi), kimyaları veya yüzeylerindeki farklılıklar nedeniyle farklı floresan ışımlar yapabilir [Prata et al., 2019]. Bu koşullar altında, incelenecek tekstil polyester ve pamuk karışımı olduğunda, polyesterin floresansı düşük olabilir. Prata ve arkadaşlarının yaptığı pamuk ve yün gibi doğal malzemeler NK boyamadan sanra hiç floresan ışıma göstermemiştir. Yün, tüm işlemlerde kırmızı floresan sunmuştur, ancak bu, kullanılan yünün zaten orijinal kırmızı rengine atfedilir. Beyaz-mavimsi floresan beyaz kumaşlarda da gözlenmiş, bu da NK ile boyamaya atfedilmemiştir.

Genel olarak, 254 ve 470 nm, sentetik malzemeleri tanımlamak için en iyi dalga boyları olarak kabul edilebilir. Bu dalga boylarında yaygın olarak bulunan ışıkların (ve 470 nm için turuncu bir filtrenin) NK boyama işleminden sonra floresan mikroskobu altında mikropplastik tanımlama için oldukça uygun olduğu görülmüştür, bu durum da basit bir boyama işlemiyle yapılacak ucuz bir tanımlama yöntemine olanak tanımaktadır. 470 nm, PS, naylon, aşınmış PE ve tüm tekstillerin (naylon hariç) floresansını açığa çıkarma avantajına sahiptir. Ayrıca, nemli numuneler genellikle 1 saat boyunca 75 ° C'de kurutulan numunelere kıyasla daha düşük floresan yoğunluğu yani ışıma sunduğundan dolayı, 470 nm'nin altında PVC ve PET'in tanımlanmasını iyileştiren bir prosedür olduğundan, numuneler incelenmeden önce her zaman kurutulmalıdır [Prata et al., 2019].

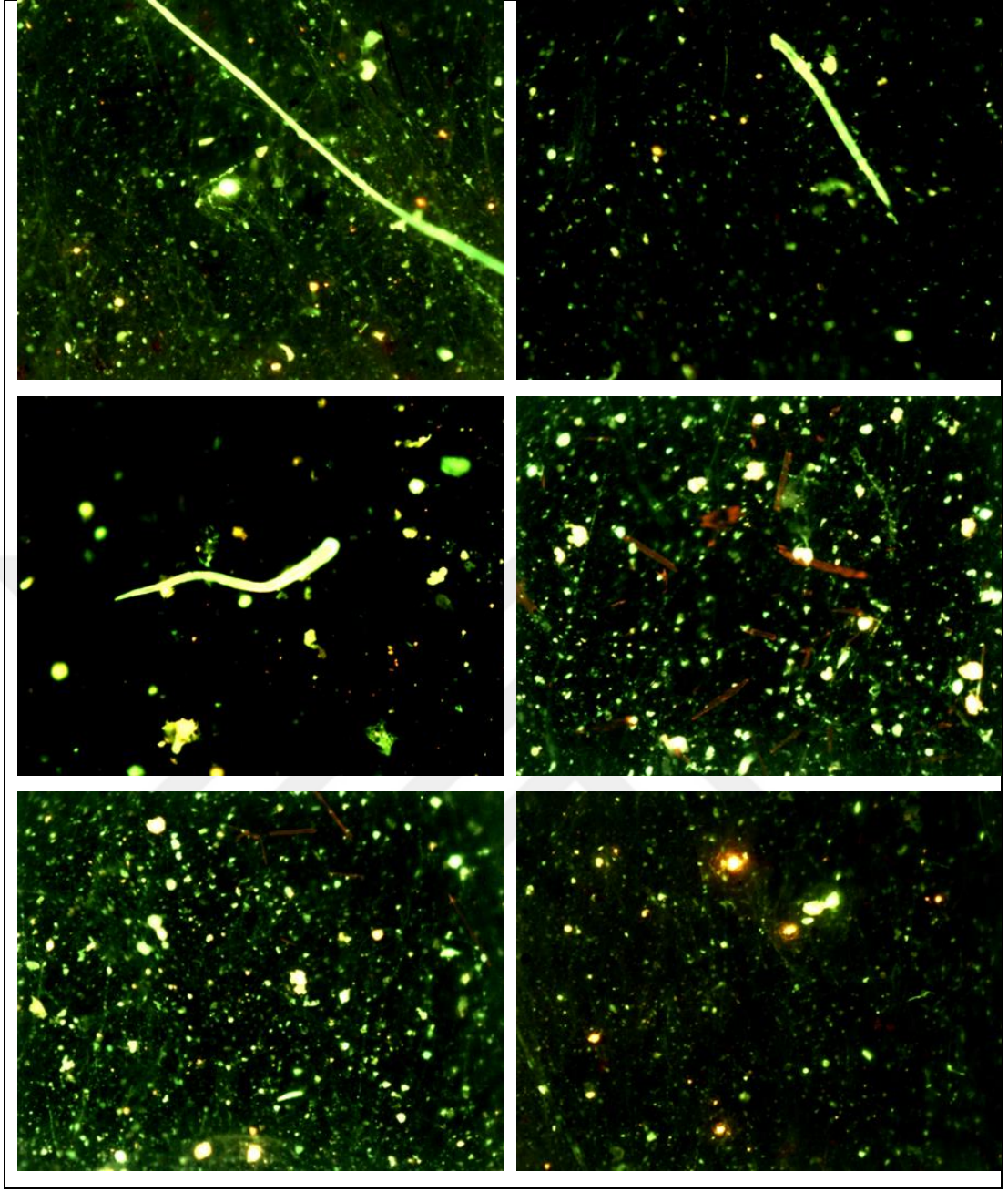
Şekil 4.14, 4.15, 4.16 ve 4.17'de farklı mevsimlerde hava örnekleme yapılan filtrelerin floresan mikroskobuyla incelenerek tespit edilen mikropplastiklere ait bazı görüntüler sergilenmektedir. Mikropplastiklerin elde edilmiş görüntülerine bakıldığında oldukça çok miktarda bulundukları görülmektedir. Filtrelerin inceleme sonucun parçacık konsantrasyonunun çok yoğun olduğu ve parçacıkların çok küçük boyutlu olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle görsel olarak saymanın mümkün olmadığı görülmüş ve inceleme-ölçüm, sırasıyla NK boyama tekniği ve Fiji imageJ yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Küçük boyutlu mikropplastikleri tespit etmek için en uygun yöntem NK boyama yöntemidir. Aynı zamanda NK yöntemi ile <1 µm'ye kadar mikropplastiklerin tespiti mümkündür [Meyers et al., 2022], [Shruti et al., 2022].



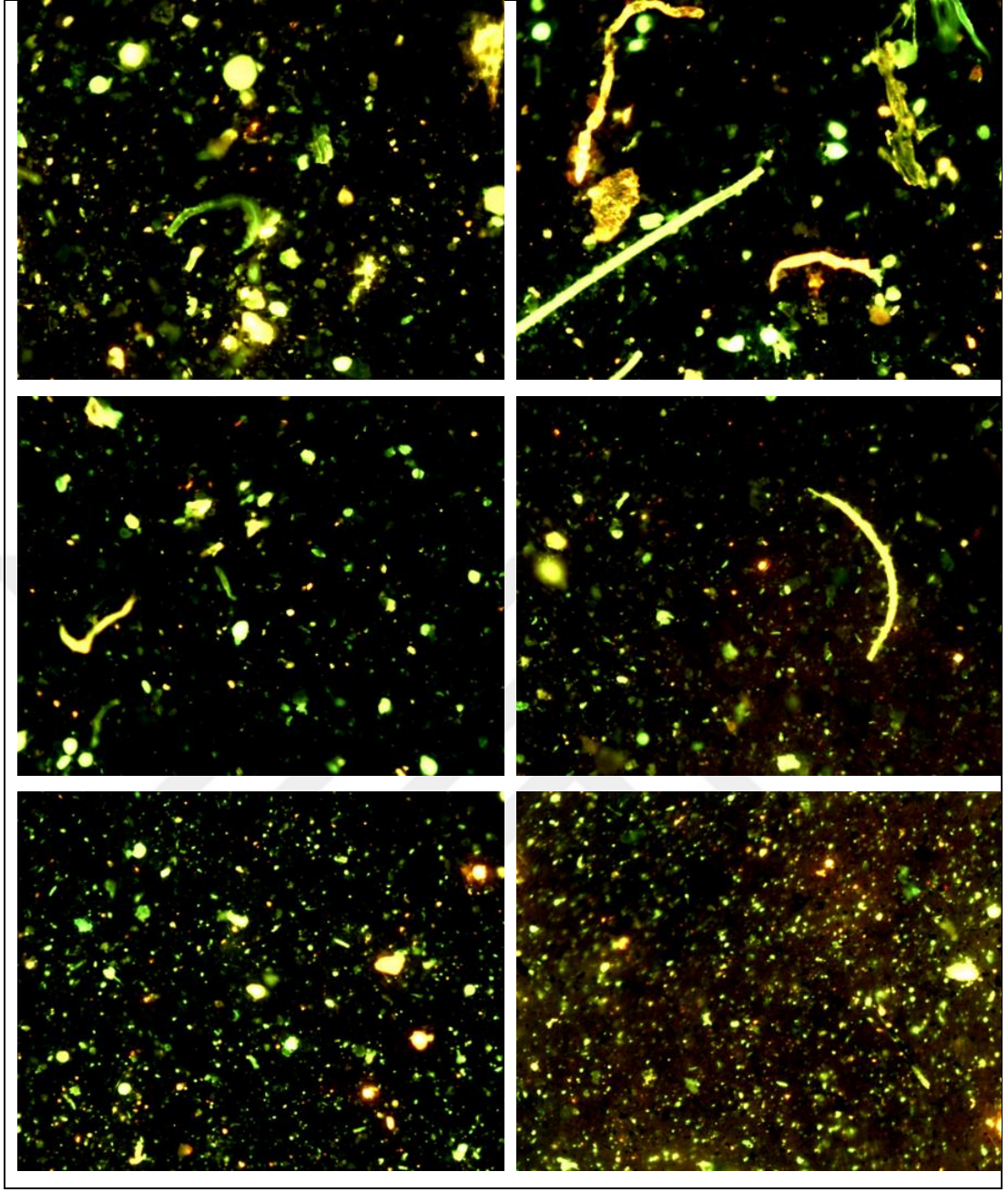
Şekil 4.14: Seçili yaz örnekleri mikroplastik görüntüleri.



Şekil 4.15: Seçili sonbahar örnekleri mikroplastik görüntüleri.



Şekil 4.16: Seçili kış örnekleri mikroplastik görüntüleri.



Şekil 4.17: Seçili ilkbahar örnekleri mikroplastik görüntüleri.

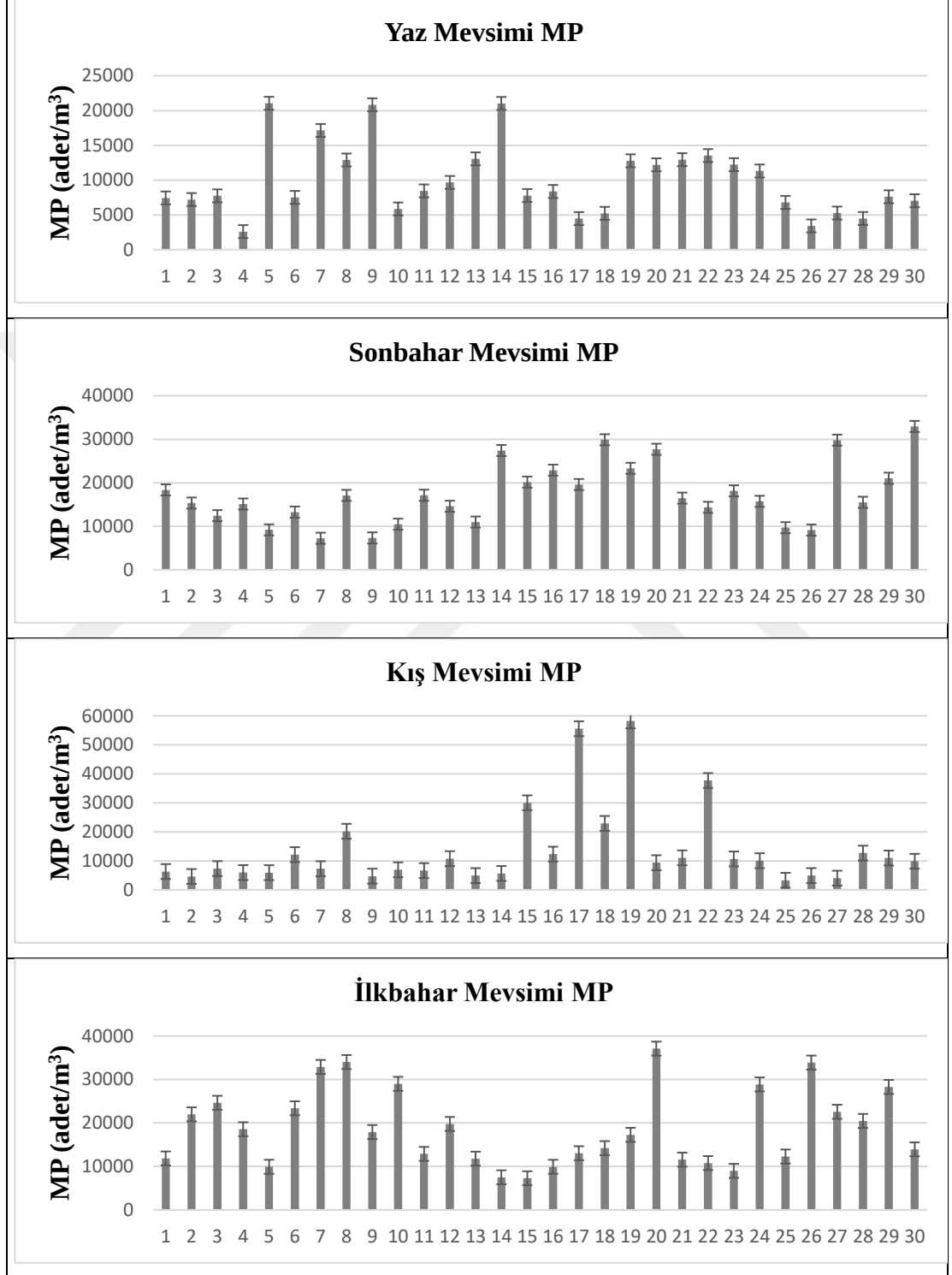
Havadaki mikroplastik konsantrasyonları, örnek filtrelerde sayılan mikroplastik sayılarının filtreden geçen hava miktarına bölünmesiyle hesaplanmıştır. Aynı zamanda mikroskop ile yapılan sayımda belirli bir alana odaklandığından, toplanan numune filtrelerinin tüm alanına oranı hesaplanarak düzeltme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Mikroplastikler yaz mevsiminde en düşük 7207 MP/m³ en yüksek 21042 MP/m³, sonbahar mevsiminde en düşük 7245 MP/m³ en yüksek 32950 MP/m³, kış mevsiminde en düşük 4035 MP/m³ en yüksek 58270 MP/m³ son olarak ilkbahar mevsiminde en düşük 7275 MP/m³ en yüksek 37094 MP/m³ olarak bulunmuştur. En yüksek

mikroplastik konsantrasyonu sonbahar, kış ve yaz mevsimini takiben ilkbahar mevsiminde gözlenmiştir. Kış numunelerinde, üç haftalık düşük ve bir haftalık yüksek (tüm mevsimlerin zirvesi) mikroplastik konsantrasyonları gözlenmiştir. Ancak kışın 16. günden 23. güne kadarki mikroplastik değerlerini ihmal ettiğimizde kış ortalamalarının diğer üç mevsime göre en düşük olduğu anlaşılmıştır. Bu mevsimde değerleri yükselten faktör tam olarak anlaşılamamakla birlikte oldukça sanayileşmiş/kentleşmiş bir bölge olması ve çoklu meteorolojik faktörlerle ilişkilendirilebilir. Bu durumda kışın 3.haftasında ölçülen aykırı veriler olmadan, ortalama mikroplastik konsantrasyonları ilkbahar>sonbahar>yaz>kış şeklinde sıralanabilir. Farklı dört mevsimde örneklenen mikroplastik konsantrasyonlarının değişimi, Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Hata çubukları, her örneğin tekrarlanan sayımındaki standart sapmaları göstermektedir. Ortalama olarak, mikroplastik seviyeleri ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde, özellikle ilkbaharda en yüksektir. İlkbahar, sonbahar ve yaz mevsimlerinde günlük seviyelerin genellikle ani değişkenlik göstermediği görülmüştür. Öte yandan, en düşük günlük mikroplastik değerleri kışın gözlenirken, en yüksek (tepe) değerlerin de kış 3. hafta örneklerinde kaydedilmesi ilginçtir. Açıkta yakma ve kontrolsüz atık yakma, kışın ölçülen bu yüksek konsantrasyonların nedenleri olabilir. Antropojenik faaliyetlerin havadaki mikroplastiklerin serbest troposferde kalma süresi, taşınma ve uzaklaştırma mekanizmaları üzerindeki etkileri literatürde bildirilmiştir [Abbasi, 2021], [Allen et al., 2021]. Ayrıca meteorolojik koşulların havadaki mikroplastiklerin dağılımını ve birikimini etkilediği bildirilmiştir [Chen et al., 2021], [Bianco and Passananti, 2020]. Bu çalışmada mikroplastik sonuçları sıcaklık, nem, atmosfer basıncı, rüzgar hızı ve yağış gibi meteorolojik verilerle karşılaştırılmış ve anlamlı bir korelasyon gözlenmemiştir ($p > 0.05$). Ancak atmosferdeki mikroplastik seviyeleri birçok faktörün etkili olduğu karmaşık bir olgudur.

Aktif örnekleme yöntemi kullanılarak yapılan diğer çalışmalara bakıldığında; Çin'de yapılan bir çalışmada kuzey şehirlerinde havadaki mikroplastik konsantrasyonu 358 ± 132 MP/m³, güney şehirlerinde 230 ± 94 MP/m³ olarak bulunmuştur [Zhu, 2021]. Yine Çin'in başka bir kentinde yapılan çalışmada mikroplastik konsantrasyonu $1,42 \pm 1,42$ MP/m³ olarak bulunmuştur. Endonezya'da yapılan çalışmada iki farklı noktada yapılan örneklemede $174,97$ MP/m³ ve $131,75$ MP/m³ mikroplastik konsantrasyonu tespit edilmiştir [Rizki et al., 2019]. Kaliforniya'da gerçekleştirilen çalışmada ortalama mikroplastik konsantrasyonları

9,3±5,8 MP/m³ olarak bulunmuştur [Geston et al., 2020]. Çalışmalardaki mikroplastik konsantrasyon değerlerine bakıldığında bu çalışma ile oldukça farklı boyutlarda olduğu görülmektedir.



Şekil 4.18: Mikroplastik konsantrasyon verileri.

Daha önce yapılmış çalışmalar göre bu çalışmada elde edilen mikroplastik sonuçları, muhtemelen örnekleme sahasının yoğun endüstriyel faaliyetler, yoğun trafik ve şehirleşmenin etkisi altında olması nedeniyle literatürde bildirilenlerden daha yüksek bulunmuştur. Genel olarak kış mevsiminde, diğer mevsimlere kıyasla daha fazla mikroplastik konsantrasyonu gözlenmiştir. UV ışınları ve nem mikroplastiklerin bozunmasına neden olurken, sıcaklığın artması daha küçük kirletici parçacıklara dönüşmelerine yol açmaktadır [dos Santos Galvão et al., 2022]. Bu nedenle, yaz mevsiminde de mikroplastiklerin parçalanması sonucu daha düşük partikül konsantrasyonlarının elde edildiği düşünülmektedir.

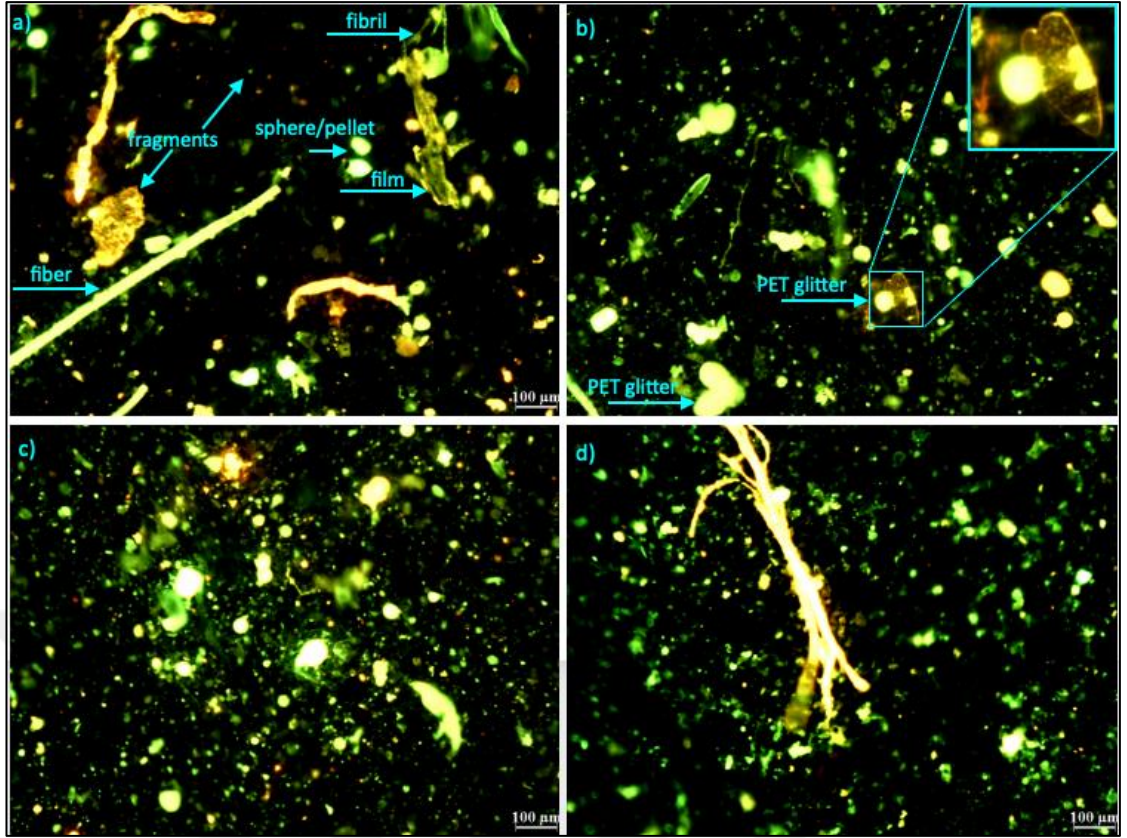
Mikroplastiklerin atmosferdeki hareketi, taşınım, dağılım ve birikim süreçlerinden oluşmaktadır [Enyoh et al., 2019]. Mikroplastiklerin taşınım hareketi rüzgarın yönü ve akışı gibi meteorolojik şartlar ile sağlanır, mikroplastiklerin dağılımı rüzgar hızı ve hava türbülansından etkilenir ve mikroplastiklerin birikimi taşınan mikroplastiklerin yüzeye düşmesiyle meydana gelir. Taşınım, dağılım ve birikim süreçlerin hepsini aynı zamanda mikroplastiklerin şekli, yoğunluğu ve boyutunda etkiler [dos Santos Galvão et al., 2022]. Küçük boyuttaki mikroplastiklerin büyük boyuttaki mikroplastiklere göre atmosferde daha uzun süre kalması kolaydır [Allen et al., 2019], [Kaya et al., 2018]. Meteorolojik koşulların yanında yerel topoğrafya ve iklim koşulları da mikroplastiklerin dağılımı ve birikimi için önemli faktörlerden biridir. Allen ve arkadaşlarının 2019'da yaptığı çalışmada yüksek yağmur ve kar yağışının olduğu Şubat ve Mart aylarında mikroplastiklerin atmosferdeki dağılımı düşükken, yağışların az olduğu Kasım ve Aralık aylarında mikroplastiklerin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada nispeten yağışın fazla olduğu geçiş mevsimleri İlkbahar ve Sonbahar sezonlarında mikroplastik konsantrasyonunun yüksek olduğu görülmüştür.

Yapılan çalışmalarda mikroplastiklerin farklı kaynak ve taşınım dinamiklerinin farklı mekânsal dağılımlar gösterdiği tespit edilmiştir [Zhang et al., 2019]. Örneğin Paris'in kırsal bir bölgesiyle kentsel bölgesinin karşılaştırıldığı bir çalışmada kentsel alanda mikroplastik konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu gözlemlenmiş ve sebebinin şehir hayatındaki yoğun insan faaliyetleri olduğu öngörülmüştür [Dris et al., 2017]. Bunun yanısıra kentsel alanda kırsal alana göre daha zayıf meteorolojik değişimlerin olmasının da sonuçlara etki ettiği düşünülmüştür [Dris et al., 2017], [Liu et al., 2019]. Bu nedenlerden çok farklı olarak farklı örnekleme ve analiz yöntemlerinin de farklı sonuçlar verebileceği öngörülmüştür [Hartmann et al., 2019].

Bu çalışmanın örnekleme alanında daha önce benzer bir çalışma yapılmadığından örnekleme yöntem ve analizini, aynı yöntemle örnekleme ve analiz yapılan farklı bir alan olmadığı içinde çalışma alanının meteorolojik ve topografik yapsından kaynaklanabilecek farklılıklar tartışılmamaktadır.

4.6.1. Mikroplastiklerin Renk, Boyut ve Şekil Özellikleri

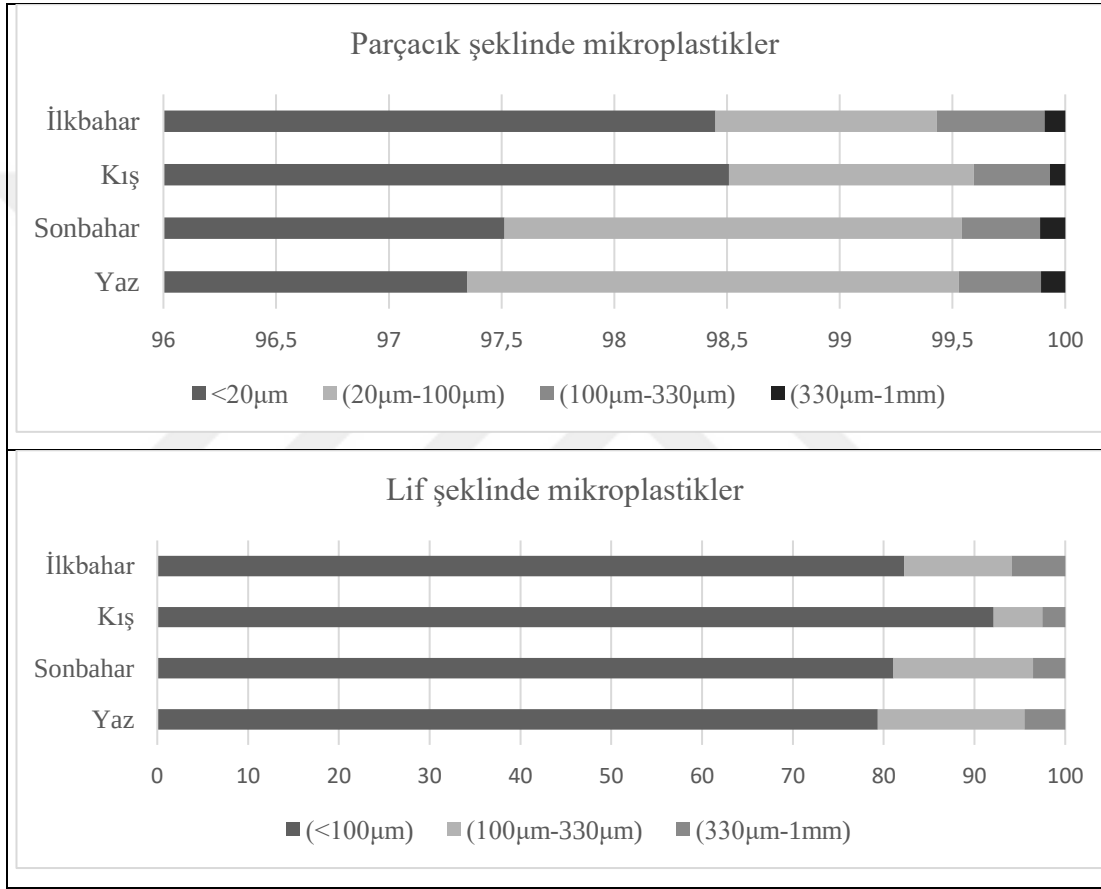
Çeşitli morfoloji ve boyutlardaki mikroplastikler, parlak alan ve floresan mikroskopi ile yapılan ayrıntılı incelemelerde görsel olarak tanımlanmıştır. Tüm numunelerde önemli miktarlarda küçük boyutlu mikroplastik parçacıklarının baskın olduğu bulunmuştur. Şekil 4.19, bu çalışmanın bir parçası olarak gözlemlenen ve floresan mikroskobu tarafından yakalandığı şekliyle mikroplastiklerin çeşitli şekil tiplerini örnelemektedir. Hava örneklerinden alınan tek bir mikrografta (Şekil 4.19. a) bile, hava örneklerinde birçok farklı türde mikroplastik parçacığı görmek mümkündür. Lif, elyaf, film ve parçacık gibi çeşitli mikroplastik parçacıkları türleri görülebilir (kesik uçlar, uzunlamasına ve çatallı uçlar). Farklı mikroplastikler şekil üzerinde turkuaz oklarla işaretlenmiştir. Şekil 4.19.b), kalp şeklindeki PET pırıltılarının örneklerini, Şekil 4.19.c), bol miktarda parçacık ve Şekil 4.19.d) çatallanmış ve lifli lif şeklinin örneklerini göstermektedir. Tekstillerin aşınması, liflerin fibrilasyonunu indükleyebilir [Cai et al., 2021] ve bu nedenle elyaf adı verilen çok daha ince lif parçalarının oluşmasına neden olabilir. Ancak tekstillerin aşınması sonucunda sadece liflenme değil, aynı zamanda parçalanma ve dökülme de meydana gelebilmektedir. Bu nedenle sentetik tekstil ürünleri kullanılırken kullanım sırasında aşınma sonucu oluşan ikincil mikro elyaflar havaya ve çevreye geçebilmektedir.



Şekil 4.19: Farklı mikroplastik şekillerinin örnekleri (elyaf, fibril, fragman, film vb.).

Her mevsim için mikroplastiklerin parça ve lif yüzdeleri Şekil 4.20'de verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere diğerlerine göre en fazla lif yapısı yaz ve sonbahar örneklerinde bulunmuştur. En az lif miktarı ise kış örneklerinde bulunmuştur. Özellikle kış mevsimi örnekleri, öncelikle küçük parçalardan oluşmuştur. İncelenen dış hava numunelerindeki parçacıkların yaklaşık %98'i 20 µm'den küçüktür. Bu tür küçük boyutlar havada asılı kalabilir, kolayca taşınabilir ve en önemlisi kolayca solunabilir; yani tüm canlılar bunlara hava yoluyla maruz kalabilirler. Literatürdeki ilk çalışmalar, hava örneklerinde lif formundaki mikroplastiklerin baskın olduğunu bildirmektedir [Dris et al., 2016], [Kaya et al., 2018]. Bu çalışmanın sonuçlarına göre, aktif örnekleme hava örneklerinin karakteristik olarak lifler (elyaf ve liflerin ince parçacıkları) ve çeşitli şekillerde küçük parçacıklar içerdiği belirlenmiştir. Sonuçlar, havadaki mikroplastiklerin çoğunlukla ikincil mikroplastikler olduğunu göstermektedir. Aşınma mekanizmalarının bir sonucu olarak eksenel lif bölünmesiyle oluşmuş olması muhtemel lifler [Cai et al., 2021], ince, deforme olmuş yapılarından ve uzun çatallı uçlarından da bellidir. Ayrıca havadaki çok küçük parçacıkların tıpkı fibrillerin oluşumu gibi aşınma ve kopma mekanizmaları sonucunda oluşan ikincil

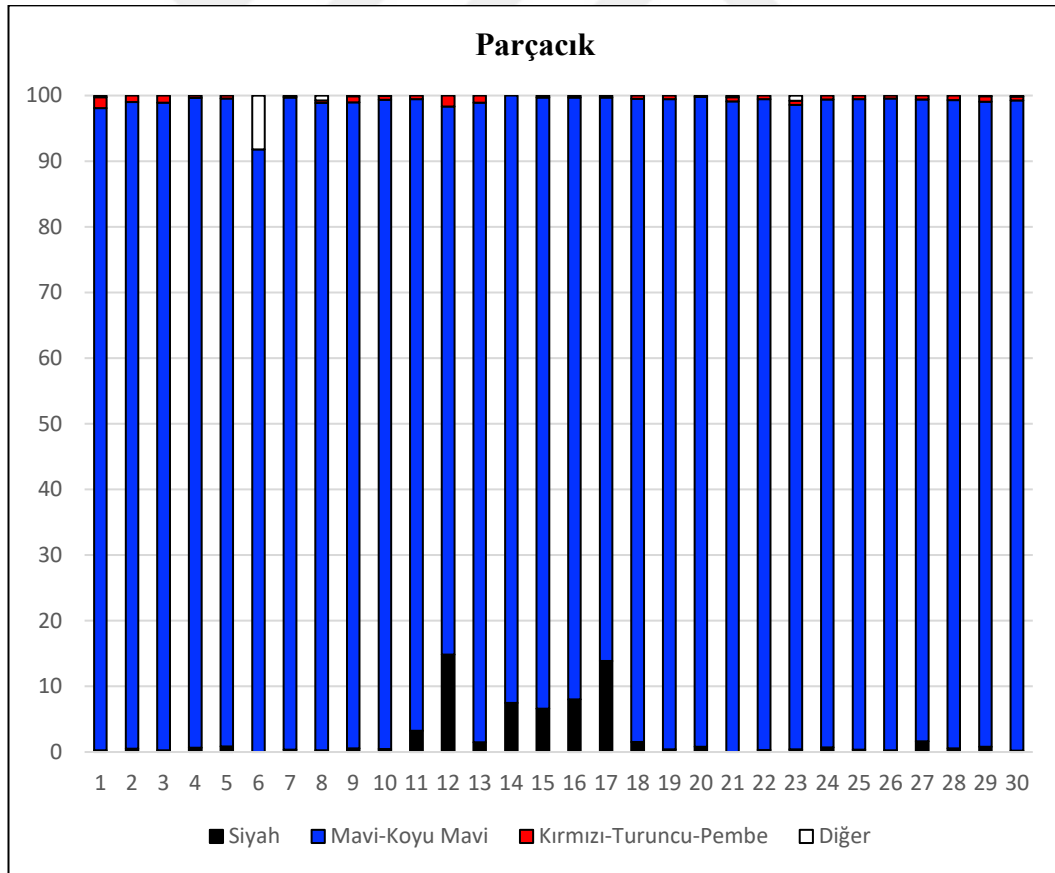
parçacıklar olduğu da açıktır. Genel olarak aerodinamik çapı 30-70 μm 'den büyük olan parçacıkların daha küçük olanlardan daha hızlı çökme eğiliminde olduğu kabul edilmektedir. Aerodinamik çapı $<10 \mu\text{m}$ olan parçacıklar solunabilir parçacıklardır. Bu nedenle havadaki mikroplastik boyutları sağlık açısından büyük önem taşımaktadır. Bu çalışma, aktif örnekleme ile alınan hava örneklerinde büyük miktarlarda bulunan $<20 \mu\text{m}$ mikroplastik partiküllerini NK floresan analizi ile tespit edilmiş olması açısından önemlidir.



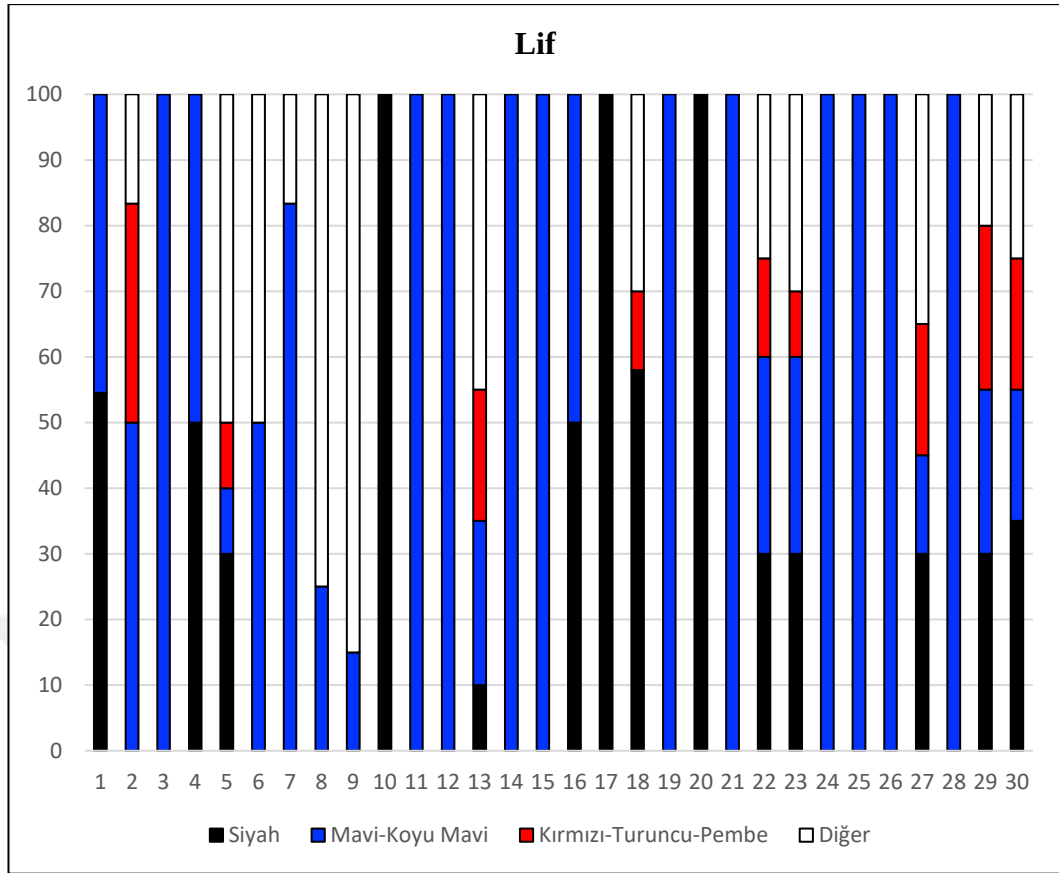
Şekil 4.20: Mikroplastiklerin parçacık ve lif yüzdeleri.

Numunede bulunan herhangi bir kalıntı organik materyal, NK ile boyandığında mevcut mikroplastik sayısının fazla tahmin edilmesine yol açmaktadır [de Guzman et al., 2022]. Çalışmalar, PE, PP, PS, PMMA, PET, PHB, PET ALC, PA gibi plastiklerin NK boyama-Floresan görüntülemeye parlak ve çeşitli renklerde floresan yaydığını göstermektedir [van Raamsdonk et al., 2020], [Meyers et al., 2022]. Ancak pamuk, keten (ham ağartılmış), kenevir (ham ağartılmış), ipek, ahşap, kitin gibi doğal bitkisel ve hayvansal materyallerin NK floresan analizi ile leke-parlaklık vermediği de

bilinmektedir [Meyers et al., 2022]. Ayrıca tespit edilen mikroplastik şekil ve renklerine göre tasnif edilmiştir. Şekillerine göre tasnif, bu tip numunelerde çok yaygın olan parçacık ve lif şeklinde yapılmıştır. NK floresan boyama işleminden önce renkleri mikroskop altında incelenen mikroplastiklerin sonuçları Şekil 4.21 ve 4.22'de verilmiştir. Bu incelemelerde partikül ve lif türlerinde ($>50 \mu\text{m}$) en yaygın mikroplastikler renklerine göre sınıflandırılmıştır. Hava örneklerinde birçok mikroplastik tipi ve rengi vardır (Şekil 4.20 ve 21), bunların arasında parçacık ve mavi (en açıktan en koyuya doğru) mikroplastikler başlıcalarıdır. Mavi dışında sırasıyla siyah, kırmızı, kahverengi, turuncu ve sarı renklerin de baskın olduğu anlaşılmaktadır. Ancak mikroplastik rengi ile kimyasal türleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki gözlemlenememiştir. Yine de mikroplastik renkleri, en azından malzemelerde kullanılan pigment ve masterbatch gibi katkı maddelerinin varlığını gösterir. Bu sonuçlar, bu renk tonlarının günlük yaşamda çok fazla kullanıldığının yanı sıra, çok fazla moloz ve lif içeren malzemelerin de göstergesi olabilir.



Şekil 4.21: Mikroplastik renk ve şekilleri.



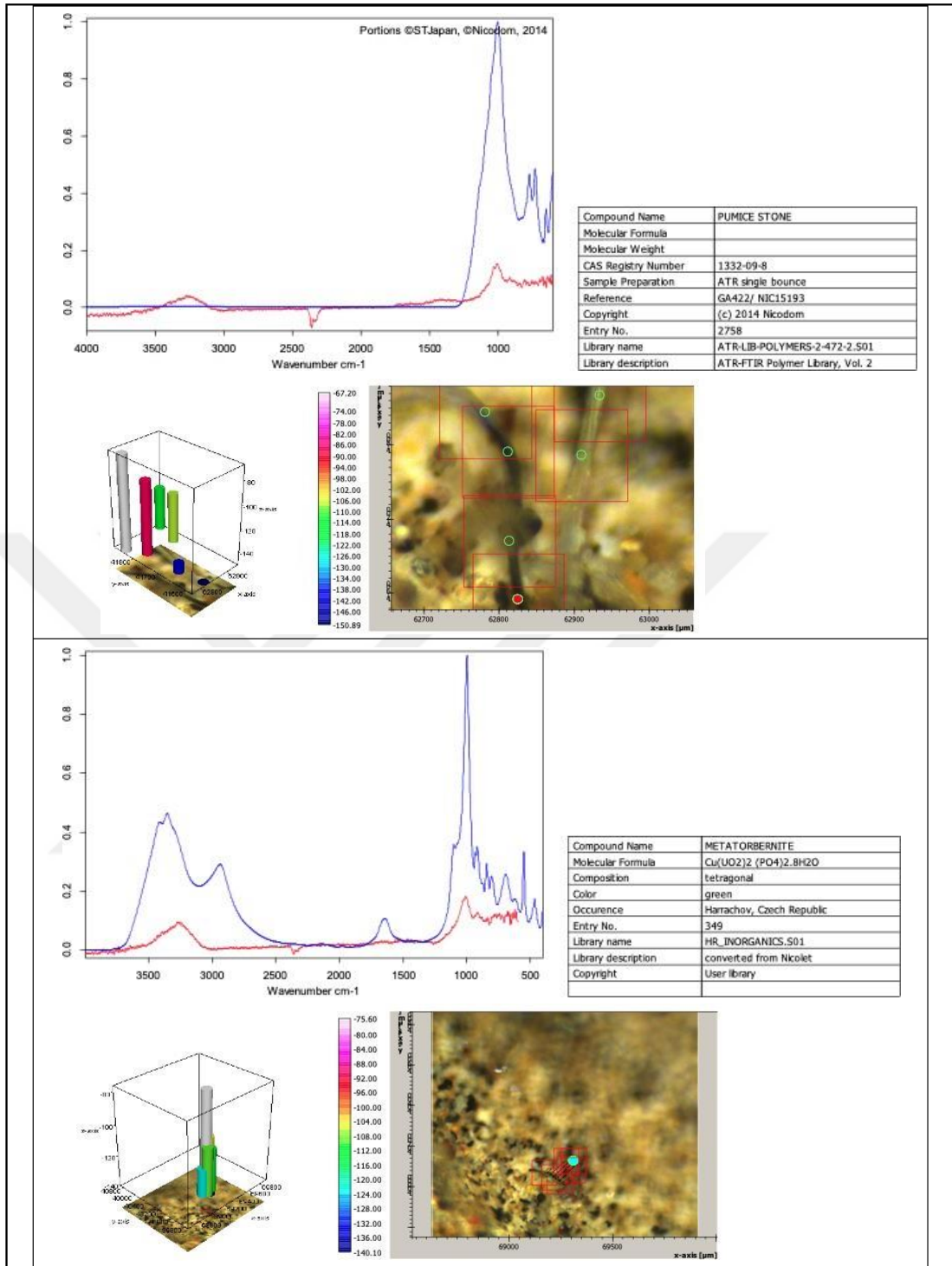
Şekil 4.22: Mikroplastik renk ve şekilleri.

4.6.2. Mikroplastiklerin ATR-FT-IR analizleri

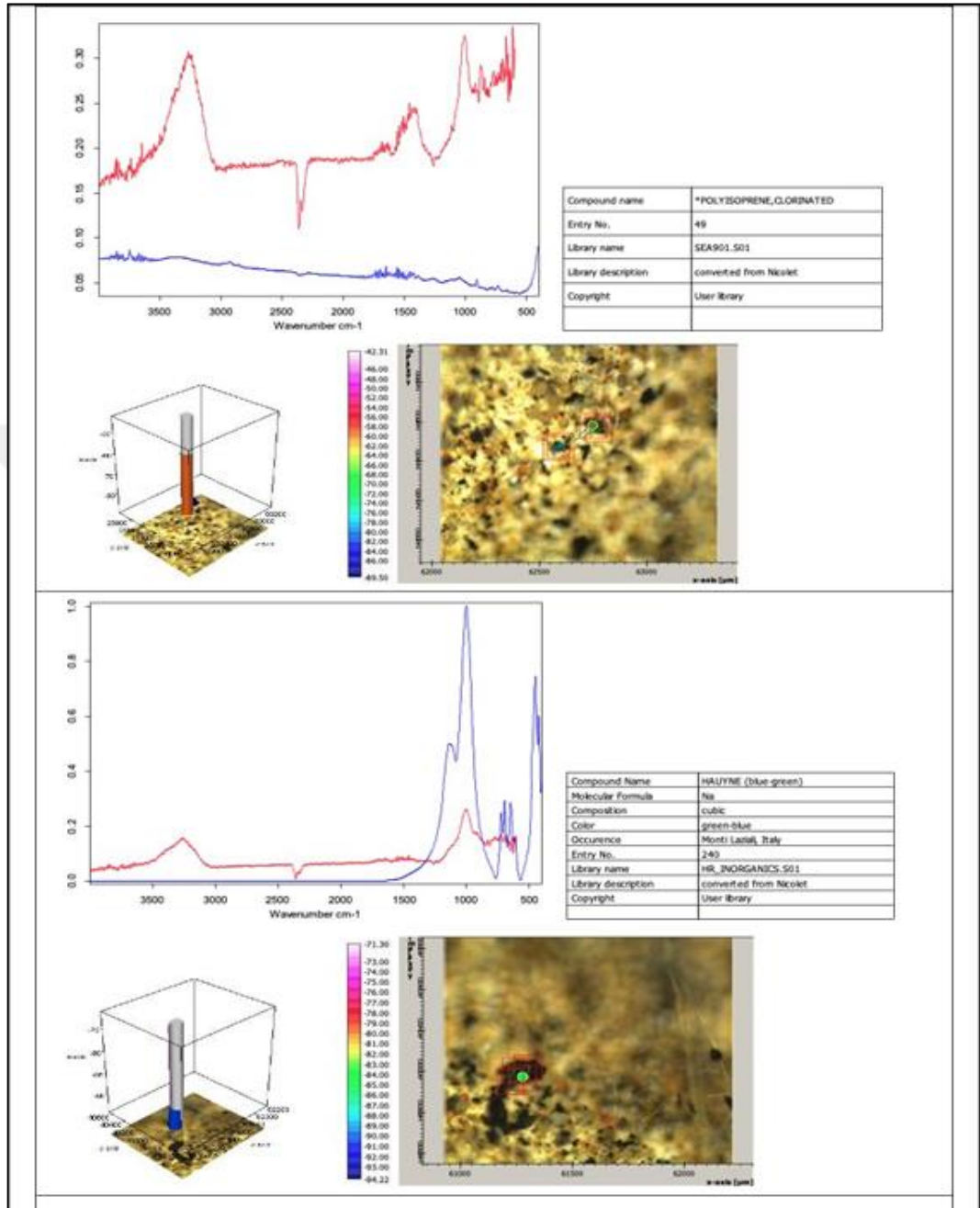
Mikroplastikler ATR-FTIR mikroskobu (LUMOS, Bruker) kullanılarak tanımlanmıştır. Numuneler üzerinde gerçekleştirilen mikroskop ve ATR-FT-IR incelemelerinde bazı zorluklarla karşılaşmaktadır. Bu konularla ilgili bazı detaylar aşağıda izah edilmeye çalışılmıştır. Özellikle bazı numunelerde yığın gibi üst üste örtüşen mikroliflerin veya mikroparçacıkların bulunması incelemeyi veya karar vermeyi zorlaştırabilmektedir. Buna ilaveten bu numunelerden bazıları oldukça kirli denilebilecek durumdadır. Numunelerin içinde kabuksu yapıda ve döküntüye benzer boya veya kaplama olduğu düşünülen maddelere rastlanmıştır. Ancak bu filmsi yapıdaki boya veya kaplama döküntüsüne benzer maddelerin ATR-FT-IR analizleriyle (yüksek korelasyonla) doğrulanması henüz yapılamamıştır.

Yapılan ATR-FTIR incelemelerinde poliamid, polietilen, polietilen tereftalat, Polyester (PET fiber), polipropilen, polivinil klorür, poliüretan, polidimetil siloksan polimer türleri ve farklı pigment türleri ile karşılaşıldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.23).

Ancak düşük eşleşme değerleri elde edilmiştir. Partiküllerin küçük olması, farklı pigment ve kimyasallar içermesi ve farklı çevresel faktörlere maruz kalmış olması ATR-FTIR mikroskop analizlerinin sonuçlarını etkileyebilir. İncelemelerde genellikle karşılaşılan partiküllerin küçük boyutları ($<50 \mu\text{m}$) nedeniyle mikroATR-FTIR analizlerinde tespitin zor olduğu görülmektedir. Ayrıca $\mu\text{ATR-FTIR}$ analizinin, çoğu durumda kristalin sisteme manuel olarak yerleştirilmesi gerekmesi, her seferinde yalnızca çok küçük alanların ölçülmesi ve ATR kristalinin hareketi sırasında numune kontaminasyonu ve kaybı riski gibi bazı dezavantajları vardır [Primpke et al., 2022]. Bu nedenle zaman alan ve personel maliyeti yüksek olabilen bir analizdir. Tutulan parçacıkların nitelikliliği için bir filtrenin tüm yüzeyinin analiz edilmesi mümkün değildir ve FTIR analizi ve ardından sonuçların tahmin edilmesi için bir filtrenin temsili bir bölümünün seçilmesi önerilen bir yaklaşımdır [Oßmann et al., 2018], [Schymanski et al., 2018]. Bu nedenle bu çalışmada filtrenin farklı alanlarından seçilen kesitler $\mu\text{ATR-FTIR}$ kullanılarak analiz edilmiştir. Numuneler üzerinde yapılan analizler sonucunda farklı polimer türevlerinin yanı sıra boya-pigment türleri, bazı mineral ve bileşikler ile bol miktarda yarı sentetik lifler (selüloz türevi) ve doğal liflerin de bulunduğu görülmektedir.



Şekil 4.23: ATR-FTIR mikroskop sonuçları.



Şekil 4.23: Devam.

4.7. Mikroplastiklerin Diğer Kirletici Gruplarıyla Korelasyonu

Her ne kadar, mikroplastikler sindirim sisteminden sindirilemeyen bir madde olarak geçse de asıl bu parçacıkların sahip oldukları toksik etkiler sorun yaratmaktadır. Mikroplastikler, organik kirleticileri [Lee et al., 2014], [Bakir et al., 2014] bünyelerinde tutabilmekte veya tuttuğu bu kirleticileri farklı ortamlarda salabilmektedirler [Graca et al., 2014]. Mikroplastikler nemli ve sıcak olan akciğerlere ulaştığında üzerinde tuttuğu bu kirleticiler çözünemekte ve kana karışarak toksik etki yaratabilmektedir. Bunun sonucunda da bazı zararlı organik kirleticiler ve mikroplastiklerle ilintili kimyasalların sebep olduğu ölümcül olmayan ancak hedef organ/canlıda önemli değişikliklere yol açan etkiler gözlenebilmektedir [Lenz et al., 2015]. Dolayısıyla mikroplastikler, bu zararlı kirletici gruplarını çevrede daha fazla dağıtabilir, taşıyabilir ve/veya birikmelerine neden olabilirler. Bu durum, zararlı organik kirleticilerin biyolojik çeşitlilik üzerindeki etkilerini artırabilir ve ekosistemlere zarar verebilir. Organik kirleticiler ve mikroplastikler arasındaki etkileşimler henüz tam olarak anlaşılmamış olsa da plastik kirliliği ve organik kirleticilerin çevre üzerindeki negatif etkileri konusunda artan bir endişe vardır.

Tüm bu sebeplerden dolayı seçilen bazı organik kirleticilerin mikroplastiklerle olan ilişkisinin incelenmesi de bu çalışmanın temel amaçlarından biri olarak değerlendirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda mikroplastiklerle organik kirleticilerin korelasyonu SPSS 16.0 versiyonu kullanılarak yorumlanmıştır.

4.7.1. Mikroplastiklerin PAHlar ile Korelasyonu

PAHlar ile mikroplastiklerin arasındaki korelasyonu incelemek için SPSS programı kullanılarak veriler işlenmiştir. Toplam PAHlar ve her bir PAH için mikroplastiklerin korelasyonu ayrı ayrı incelenmiş olup (Tablo 4.21), bu iki kirletici grup arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır. Her bir mevsim için elde edilen veriler ile ayrı ayrı mevsimsel korelasyonun varlığı kontrol edildiğinde de anlamlı bir sonuç bulunamamıştır. Fakat PAHların, özellikle yüksek molekül ağırlıklı PAHların, kendi içinde korelasyonu ise dikkat çekici derecede yüksek bulunmuştur.

Tablo 4.21: Mikroplastiklerin PAHlarla korelasyonu.

	MP	NAP	ACY	ACT	FLN	PHE	ANT	FL	PY	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	IcdP	DaHA	BghiP	$\Sigma_{16}\text{PAH}$
MP	1																	
NAP	0,12	1																
ACY		0,55**	1															
ACT	0,10	0,48**	0,44**	1														
FLN	0,04	0,56**	0,86**	0,55**	1													
PHE		0,43**	0,66**	0,39**	0,82**	1												
ANT		0,31**	0,85**	0,38**	0,75**	0,69**	1											
FL		0,18	0,61**	0,29**	0,51**	0,56**	0,85**	1										
PY		0,17	0,61**	0,32**	0,48**	0,48**	0,83**	0,99**	1									
BaA	0,05	0,10	0,50**	0,08	0,35**	0,31**	0,73**	0,90**	0,90**	1								
CHR	0,04	0,10	0,52**	0,07	0,36**	0,32**	0,74**	0,89**	0,90**	0,99**	1							
BbF	0,10	0,09	0,51**	0,02	0,31**	0,25*	0,71**	0,80**	0,81**	0,95**	0,97**	1						
BkF	0,06	0,09	0,50**	0,03	0,30**	0,25*	0,71**	0,84**	0,85**	0,97**	0,98**	0,99**	1					
BaP	0,07	0,08	0,46**	0,03	0,28**	0,24*	0,69**	0,85**	0,86**	0,98**	0,99**	0,98**	0,99**	1				
IcdP	0,08	0,09	0,50**	0,03	0,30**	0,24*	0,70**	0,82**	0,84**	0,96**	0,97**	0,99**	0,99**	0,99**	1			
DaHA	0,10	0,10	0,51**	0,04	0,32**	0,25*	0,72**	0,81**	0,82**	0,96**	0,97**	0,99**	0,99**	0,98**	0,99**	1		
BghiP	0,09	0,08	0,49**	0,04	0,26*	0,21	0,69**	0,79**	0,82**	0,93**	0,95**	0,98**	0,98**	0,97**	0,99**	0,97**	1	
$\Sigma_{16}\text{PAH}$	0,04	0,19	0,61**	0,16	0,44**	0,41**	0,81**	0,92**	0,92**	0,98**	0,99**	0,97**	0,98**	0,98**	0,97**	0,97**	0,95**	1

(**=%99 güven aralığında, *=%95 güven aralığında)

PAHlar ve mikroplastiklerin ortak kaynakları olup olmadığını incelemek amacıyla yine veri setine Faktör Analizi uygulanmış olup sonuçları Tablo 4.22’de verilmiştir. Faktör analizinde toplam 3 faktör bulunmuş ve toplam varyansın %75’ini açıkladığı görülmüştür. Birinci faktör varyansın %35,3’ünü, ikinci faktör 28,4’ünü ve son faktör ise 11,3’ünü açıklamıştır.

Tablo 4.22: PAHlar ve mikroplastiklerin faktör analiz sonuçları.

	Faktör		
	1	2	3
MP			0,93
NAP		0,73	0,28
ACY	0,42	0,80	
ACT		0,73	0,24
FLN	0,21	0,91	
PHE		0,80	
ANT	0,67	0,64	
FL	0,83	0,40	
PY	0,85	0,37	
BaA	0,97		
CHR	0,98		
BbF	0,98		
BkF	0,99		
BaP	0,99		
IcdP	0,99		
DahA	0,98		
BghiP	0,97		
Σ₁₆PAH	0,96	0,27	

Birinci faktörde çoğunlukla BaP, BkF, BbF, DaHA ve BgiP gibi yüksek molekül ağırlıklı PAHlar toplanmıştır ve bu literatürde yapılan birçok çalışmaya göre araç emisyonlarının baskın olduğu PAHları işaret etmektedir [Rajput and Lakhani, 2010], [Li et al., 2011], [Lin et al., 2011]. Ayrıca, PY ve CHR'nin dizel emisyonları ile ilişkili olduğuna bilinmektedir. Öte yandan IcdP, BgiP ve BaP yağ yakmanın göstergesi olarak kabul edilmiştir [Sadiksis et al., 2012]. Sonuç olarak, PAH'ların %35,3'ünü

açıklayan birinci faktör dizel motorlu araçlar ve benzinli araçların etkisini temsil ediyor olabilir.

İkinci faktör, PHE, FLN, PY ve ANT ile güçlü bir şekilde yüklenmiştir. PHE'nin yüksek katkısı genellikle kömür yanması veya ham petrol salınımı ile doğrulanmıştır [Zuo et al., 2007], [Lin et al., 2011]. Ayrıca FLU ve PY'nin yüksek katkısı literatürde biyokütle yanması ile de açıklanmıştır.

Son faktörde ise mikroplastiklerin NAP ve ACT ile aynı faktörde toplandığı ve ortak bir kaynak oluşturduğu gözlenmiştir. Literatürde, NAP'ın yeni bir kullanımının plastik bira şişeleri yapmak için polietilen naftalin üretimi olduğu bildirilmiştir. Ayrıca kauçuk ve plastik ürünlerde naftalin kullanıldığı da rapor edilmiştir. Küresel olarak en büyük naftalin kullanım alanının beton karışımlarında naftalin bazlı plastikleştiriciler olduğu da bilinmektedir [O'Neil et al., 2001]. Dolayısıyla mikroplastiklerin naftalin ile aynı kaynak grubunda olması bu bilgilerle uyumlu görünmektedir. ACY, endüstride kimyasal bir ara madde olarak kullanılmaktadır. Bu süreçte oluşan üretim atıkları ve bu atıkların bertarafı sırasında da ACY'nin atmosfere salınabilmektedirler. Dolayısıyla, asenaftenin naftalin gibi atmosferde belirgin bir kaynağı literatürde bulunamasa da kampüs etrafında bulunan endüstriyel tesislerde üretim süreçlerinde gerek oluşan yan ürünlerin gerekse bu süreçte oluşan atıkların kontrolsüz bir şekilde bertarafından dolayı asenaftalin ve mikroplastiklerin aynı kaynak altında toplanmış olduğu ön görülmektedir.

Literatürde mikroplastikler ve PAHlar arasındaki korelasyon ile ilgili net bir kararlılık olmamakla birlikte yapılan bazı çalışmalar incelenmiştir. Basra Körfezi'nin kuzeyindeki Bushehr limanının bir kentsel alanında PM_{2.5}, mikroplastikler ve PAHlar arasındaki olası ilişkiler araştırılmıştır [Akhbarizadeh et al., 2021]. Yapılan çalışmada tanımlanan mikroplastiklerin en bol şekli parçacıklardır ve plastik türü ise PET'tir. PAHlar ve mikroplastikler arasındaki pozitif anlamlı ilişki ($r = 0.67$, $p < 0.05$) tespit edilmiş ve bunun PAHların havadaki plastik çöp üzerindeki yaygın kaynaklarını ve/veya olası emilimini gösterdiği belirtilmiştir.

Çin'de Xiamen çevresindeki kıyı bölgelerinin yoğun sanayileşme ve kentleşme süreçlerinden geçtiği kıyı ortamlarında insan faaliyetlerinin mikroplastikler ve PAHlar üzerindeki olası ilişkilerini bulmak için bir araştırma yapılmıştır [Tang et al., 2018]. Yüzey deniz suyunda mikroplastik değeri 103-2017 parçacık/m³ ve çökeltelerde 76-333 parçacık/kg olarak tespit edilirken çözünmüş PAHların konsantrasyonları yüzey deniz suyunda 18,1-248 ng/L arasında değişmiştir. PE ve PP baskın mikroplastik türü

olarak bulunurken, yaygın bulunan mikroplastik şekillerinden liflerin ve granüllerin benzer kaynaklara sahip olduğunu ve filmlerin tüm PAH tipleri (3 veya 4 halkalı PAHlar ve alkillenmiş PAHlar) ile önemli ölçüde korelasyona sahip olduğu bulunmuştur.

Kuzey kutbu Svalbard'da yapılan çalışmada 8 adet yüzey sediment örneği toplanmış ve bunlarda mikroplastikler ve PAHlar aranmıştır [Lin et al., 2022]. Çalışmada mikroplastik konsantrasyonları, lineer regresyona dayalı olarak PAHlarınkilerle negatif korelasyon göstermiştir ($y = 30,24 - 3,27x$, $r = -0,852$, $p < 0,01$). Bununla birlikte, yüzey çökeltilerindeki mikroplastiklerin miktarı düşük bulunmuş ve bu da mikroplastik adsorpsiyon sürecinin PAHlar üzerindeki spesifik etkisini değerlendirmeyi zorlaştırdığı için PAHlar üzerindeki mikroplastiklerin emilim mekanizmasını incelemek için daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulduğu rapor edilmiştir.

4.7.2. Mikroplastiklerin PCBler ile Korelasyonu

Toplam PCBler ve her bir PCB için mikroplastiklerin korelasyonu ayrı ayrı incelenmiştir (Tablo 4.23). Yüksek konsantrasyona sahip PCBler ve tüm PCBlerin toplamı kullanılarak korelasyon çalışması uygulanmıştır. PAHlara benzer şekilde PCBler için de mikroplastiklerle herhangi bir korelasyon görülmemiştir. Mevsimsel olarak incelendiğinde de korelasyon görülmediği için mevsimsel tablolar ayrıca rapor edilmemiştir. PCBlerin kendi aralarında ve toplam PCBlerle yüksek korelasyonları olduğu ise tablodan net bir şekilde görülmektedir.

Tablo 4.22: Mikroplastiklerin PCBlerle korelasyonu.

	MP	$\sum_{45}\text{PCB}$	PCB-18	PCB-31	PCB-28	PCB-33	PCB-52	PCB-49	PCB-138	PCB-70	PCB-153
MP	1										
$\sum_{45}\text{PCB}$		1									
PCB-18		0,38**	1								
PCB-31		0,43**	0,61**	1							
PCB-28		0,56**	0,59**	0,60**	1						
PCB-33		0,51**	0,58**	0,62**	0,60**	1					
PCB-52	0,04	0,47**	0,48**	0,56**	0,43**	0,40**	1				
PCB-49		0,36**	0,41**	0,27*	0,52**	0,38**	0,38**	1			
PCB-138		0,41**	0,23**	0,08	0,14	0,07	0,26**	0,13	1		
PCB-70		0,49**	0,49**	0,50**	0,73**	0,47**	0,36**	0,38**	0,23**	1	
PCB-153		0,32**	0,15	0,11	0,11	0,06	0,17	0,03	0,57**	0,15	1

(**=%99 güven aralığında, *=%95 güven aralığında)

Arjantin’de bulunan Bahía Blanca halicinin kıyı bölgelerinden mikroplastikler, kıyı çökeltilerindeki dağılımlarını ve potansiyel kirlilik vektörleri olarak rollerini değerlendirmek için örneklenmiştir [Arias et al., 2023]. Mikroplastikler ortamlarda çok uzun süre kalabilirler bu da mikroplastikleri KOKlar, hidrokarbonlar ve hatta ağır metaller dahil olmak üzere kirleticileri emmek için uygun hale getirir sonucundan yola çıkıp örnekleme alanında bulunan peletler tarafından KOKların ve PAHların soğurulmasını test etmek için bu çalışma yapılmıştır. Ortalama mikroplastik yoğunluğu 1693 ± 2315 MP/kg ve $\sum_7\text{PCB}$, $108,76 \pm 12,88$ ng/g olarak bulunmuştur. PCBlerin tümü toplanan plastik topaklarda tespit limitinin üzerindeki konsantrasyonlarda bulunmuş (üçlü analizlerde) ve türdeşlerin toplamı için genel ortam $4,03 \pm 0,89$ ng/g pelet ($\sum_7\text{PCB}$ ler) tespit edilmiştir.

Yapılan farklı bir çalışmada PCDD/Fler, PBDD/Fler, PBDEler, PCBler, PBBler ve bunların türdeşleri dahil olmak üzere KOKların konsantrasyonlarını ve bileşimlerini araştırmak için Tayvan çevresindeki altı kumsaldan mikroplastik topaklardan numune alınmıştır [Wang et al., 2021]. Bu beş KOK grubu kıyıda mikroplastik peletlerinde neredeyse hepsinde bulunmuş ve pelet yüzeyinde adsorbe edilen KOKlara ek olarak, KOKların peletlerin iç kısmına daha fazla emilebileceği bulunmuştur. Bir başka çalışmada organik kirletici-mikroplastik etkileşimlerini daha iyi anlamak için seçilmiş PCBler, PBDEler, α -hekzabromosiklododekan (α -HBCDD) ve organofosfat alev geciktiricilerin (OPFR'ler) yüksek yoğunluklu polietilen üzerindeki emilimini araştırılmıştır [Cui et al., 2023]. PE üzerinde hedeflenen PCBler, PBDEler, α -HBCDD ve OPFRler için soğurma kinetiği, üç farklı mikroplastik boyut sınıfı için incelenmiş ve α -HBCDD, PBDEler, PCBler ve OPFRlerin 1-4 gün içinde sorpsiyon dengesine ulaştığını, çoğu hedef kimyasal için $<53 \mu\text{m}$ partiküller için dengeye ulaşma süresi 53–300 ve 300–1000 μm olanlara göre daha uzun olduğunu tespit etmişlerdir. Cui ve arkadaşlarının $<53 \mu\text{m}$ partiküller için dengeye ulaşma süresinin uzun olabilmesi ve bu çalışmada bulunan mikroplastiklerin çok küçük partikül boyutta olmaları bu korelasyonsuzluğa sebep gösterilebilir.

PCBlerin mikroplastiklerle ortak bir kaynağının olup olmadığını gözlemlemek amacıyla yapılan Faktör Analizi sonucunda da bu iki kirletici grubunun herhangi ortak bir kaynağına rastlanmamıştır (Tablo 4.24). Toplamda iki faktörün bulunduğu ve ilk faktörün %58,6 ve ikinci faktörün ise %16,1 oranında toplam varyansı açıklamış ve toplamda açıklanan varyans oranı %74,6 olarak bulunmuştur.

Tablo 4.23: PCBler ve mikroplastiklerin faktör analiz sonuçları.

	Faktör	
	1	2
MP		0,34
PCB-18	0,77	
PCB-31	0,73	
PCB-28	0,82	
PCB-33	0,74	
PCB-52	0,70	
PCB-49	0,64	
PCB-138		0,78
PCB-70	0,76	
PCB-153		0,80
$\Sigma_{45}\text{PCB}$		0,68

Birinci faktör incelendiğinde PCB -18, -28, -31 ve -33 esas olarak bu faktöre yüklenmiştir. Son zamanlarda, bu daha hafif PCBlerin demir ve çelik fabrikası emisyonları için baskın türdeşler olduğu bildirilmiştir [Odabaşı et al., 2009], [Aydın et al., 2014]. Böylece ilk faktördeki PCBlerin demir çelik üretiminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

İkinci faktör incelendiğinde PCB-153'ün bu faktöre yoğunluk katan tür olduğu ve bunu PCB-138'in takip ettiği görülmüştür. Bu türlerinde çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılan teknik PCB karışımları ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Daha önce yapılmış çalışmalar incelendiğinde bu yorum tutarlıdır [Yurdakul et al., 2019].

4.7.3. Mikroplastiklerin PBDEler ile Korelasyonu

Toplam PBDEler ve her bir BDE için mikroplastiklerin korelasyonu ayrı ayrı incelenmiştir. Tablodan da görüldüğü üzere, mikroplastiklerin PBDElerle herhangi bir korelasyonu bulunamamıştır. Mevsimsel olarak korelasyonlarına bakıldığında da yaz mevsiminde BDE-154 ile korelasyon bulunmuştur. Fakat BDE-154 yüksek konsantrasyonlarda bulunmadığından anlamlı bir ortaklık bulunamayacağı düşünülp yorumlanmamıştır. BDE-209 dışında diğer PBDEler ise kendi aralarında yüksek

korelasyonlar göstermektedir. BDE-209'un BDE-47, BDE-99, ve BDE-153 ile korelasyonu tablodan net bir şekilde görülmektedir.

Literatür incelendiğinde mikroplastik ve PBDElerin sorpsiyonu ve dolayısıyla birbirleriyle ilişkilerinin incelendiği laboratuvar ölçekli birçok çalışma bulunmaktadır. Dört mikroplastikten türü olan; PET, PP, LDPE ve PS'nin on iki türdeş PBDEnin sorpsiyon ve ekstraksiyon sürecini incelemek için bir metodoloji geliştirilmiş ve PBDE miktarının neredeyse tümü kütle dengesini eşitleyerek mikroplastikler üzerinde adsorbe edilmiştir [Singla et al., 2020]. Tayvan'da yapılan çalışmada PCDD/Fler, PBDD/Fler, PBDEler, PCBler, PBB'lerden oluşan beş KOK grubunun kıyıdaki mikroplastik peletlerinin yüzeyinde adsorbe olduğu bulunmuştur [Wang et al., 2021].

Deniz ortamında yapılan bir çalışmada mikroplastiklerin deniz organizmalarında BDE-209 alımı, saflaştırılması ve toksisitesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bunun için Deniz tarağı *Chlamys farreri*'yi, toksikokinetiklerini, hücresel toksisitelerini ve histopatolojik etkilerini belirlemek için BDE-209 (10 ve 100 µg/L) ile PS mikroplastiklere (PS; 125 µg/L) maruz bırakmışlardır. Sonuçlar, PS'nin BDE-209'un biyoakümülyasyonu için hem bir taşıyıcı hem de bir çöpçü olarak hareket ettiğini ve mikroplastiklerin adsorbe edilen kirleticileri deniz organizmalarına aktardığının ve toksisitelerini artırdığını göstermektedir [Xia et al., 2020].

PBDE ve mikroplastik ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde tüm çalışmaların deniz ortamında yapıldığı ve bu iki kirletici grubunun birbiriyle ilişkisi olduğu görülmektedir. Fakat bu tez çalışmasında daha önce literatürde yapılmamış hava ortamı incelemeleri mevcuttur ve sonuçları karşılaştırılamamaktadır. Mikroplastiklerin PBDElerle korelasyonu Tablo 25'te verilmiştir.

Tablo 4.24: Mikroplastiklerin PBDElerle korelasyonu.

	MP	BDE-28	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153	BDE-183	BDE-209	$\sum_8$ PBDE
MP	1									
BDE-28	0,03	1								
BDE-47	0,02	0,68**	1							
BDE-100	0,09	0,72**	0,83**	1						
BDE-99	0,03	0,49**	0,79**	0,65**	1					
BDE-154	0,02	0,79**	0,78**	0,83**	0,68**	1				
BDE-153		0,74**	0,71**	0,67**	0,64**	0,76**	1			
BDE-183		0,71**	0,60**	0,60**	0,51**	0,73**	0,87**	1		
BDE-209			0,37**	0,12	0,39**	0,05	0,26*	0,06	1	
$\sum_8$ PBDE		0,57**	0,79**	0,62**	0,74**	0,65**	0,83**	0,74**	0,69**	1

(**=%99 güven aralığında, *=%95 güven aralığında)

Bu veri setine de ortak kaynakları olup olmadığına bakmak amacıyla Faktör analizi uygulanmış ve Tablo 4.26’da gösterilmiştir. Toplamda 3 faktör bulunmuş ve birinci faktör toplam varyansın %60,4’ünü, ikinci faktör %14,2 ve üçüncü faktör ise varyansın %10,1 açıklamıştır. Toplamda varyansın %84,8 açıklanmıştır. Sonuç olarak üç farklı kaynağın tespit edildiği analiz sonucunda mikroplastikler 3. Faktörde yoğunlaşmış ve faktör yükleri çok az olmakla birlikte BDE-47, BDE -99 ve BDE -100 bu faktörde gözlenmiştir. Bu sonuçlar da korelasyon tablosuyla uyumludur.

Tablo 4.25: PBDEler ve mikroplastiklerin faktör analizi sonuçları.

	Faktör		
	1	2	3
MP			0,97
BDE-28	0,89		
BDE-47	0,79	0,46	0,11
BDE-100	0,85		0,18
BDE-99	0,65	0,54	0,12
BDE-154	0,93		
BDE-153	0,86	0,29	
BDE-183	0,86		
BDE-209		0,97	

Birinci faktör hem BDE-183 hem de BDE-28 açısından zengindir. BDE-183, okta-BDE teknik formülasyonunun izleyicisidir bu nedenle bu faktör okta-BDE teknik ürünleri olarak belirlenmiştir. BDE-99, BDE-47, BDE-100, BDE-154 ve BDE-153 bu faktöre yüksek oranda yüklenmiştir. TeBDE-47, PeBDE-99 ve Pe-BDE-100, penta-BDE formülasyonlarının başlıca türdeşleridir [La Guardia et al., 2006]. Son zamanlarda, demir-çelik fabrikalarının önemli PBDE çıkış noktası olduğu ve PBDElerin metalurjik prosesler, atık yakma ve motorlu taşıtlar gibi yanma kaynaklarından da yayılabileceği belirtilmektedir. Hurda ön ısıtmasız hurda işleyen demir-çelik tesisi emisyonlarında BDE-209'un baskın olduğu, ön ısıtmalı tesis

emisyonlarında ise baskın türdeşlerin BDE-47, -28 ve -99 olduğu gösterilmiştir [Cetin et al., 2019].

İkinci faktörde ise BDE-209' yüksek oranda baskın türdür. BDE-209'a ek olarak, bu faktörde daha az baskın olan düşük bromlu türdeşler (BDE-47, BDE-99) de tespit edilmiştir. BDE-209'un deka-BDEnin >%97'sini oluşturduğu ve deka-BDE ticari formülasyonlarının ana bileşeni olarak kabul edildiği bildirilmiştir. Ayrıca deka-BDE ürünlerinde eser miktarda okta-BDE de tespit edilmiştir. Bu nedenle, bu faktör deka-BDE teknik formülasyonlarına atfedilmiştir [Cetin et al., 2019].

Üçüncü faktörde mikroplastiklerin ağırlıklı olarak toplandığı görülmektedir. PBDE türlerinin bu faktöre katkısı çok az olduğundan muhtemel mikroplastik kaynaklarını temsil etmektedir.

4.7.4. Mikroplastiklerin Ftalatlar ile Korelasyonu

Ftalatlar ile mikroplastiklerin arasındaki korelasyonu incelemek için SPSS programı kullanılarak veriler işlenmiştir. Her bir ftalat için mikroplastiklerin korelasyonu ayrı ayrı incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde mikroplastiklerin DEEP, DHP ve DnOP ile %99 güven aralığında, DBEP ile de %95 güven aralığında anlamlı bir korelasyonunun olduğu görülmüştür (Tablo 4.27).

Tablo 4.26: Mikroplastiklerle ftalatların korelasyonu.

	MP	DMP	DEP	DIBP	DNBP	DEEP	DMEP	DPP	DHP	BBP	DBEP	DEHP	DNOP
MP	1												
DMP	0,07	1											
DEP	0,03	0,54**	1										
DIBP	0,06	0,49**	0,52**	1									
DNBP		0,42**	0,78**	0,43**	1								
DEEP	0,55**	0,43*	0,34	0,23	0,28	1							
DMEP	0,13	0,71**	0,79**	0,58**	0,78**	0,59**	1						
DPP		0,56**	0,37**	0,35**	0,41**	0,44*	0,76**	1					
DHP	0,51**	0,36*	0,22	-0,02	0,11	0,4	0,60**	0,12	1				
BBP		0,52**	0,54**	0,49**	0,73**	0,52**	0,81**	0,49**		1			
DBEP	0,25*	0,44**	0,14	0,18	0,23*	0,54**	0,52**	0,37**	0,35	0,37**	1		
DEHP		0,62**	0,56**	0,33**	0,55**	0,55**	0,76**	0,49**	0,28	0,70**	0,53**	1	
DNOP	0,98**		0,83*			1,00**	0,99*						1

(**=%99 güven aralığında, *=%95 güven aralığında)

Aynı veri setine mikroplastiklerin hangi faktörde ve hangi fitalatlarla birlikte yüklendiğini görmek amacıyla yine SPSS 16.0 versiyonu kullanılarak faktör analizi uygulandığında ise faktör 1 ve 3'e dağıldıkları gözlenmiştir (Tablo 4.28). Faktör analizinde 1. faktör varyansın %36,0 'ını, 2. faktör % 18,0' ını ve son faktör ise varyansın % 13,9'unu açıklamaktadır.

Birinci faktöre DMP, DEP ve DiBP yüksek oranda, DMEP orta seviyede katkı yapmıştır. DMP kozmetik ürünlerinde yaygın olarak kullanılması yanında nitroselüloz için çözücüler ve plastikleştiriciler, selüloz asetat ve selüloz asetat-bütirat bileşimleri baskı mürekkepleri, kağıt kaplamalar ve yapıştırıcılar ve kumaş işleme kısaca endüstri uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. DiBP benzer şekilde örneğin zemin kaplamalarında, yapıştırıcılarda, cilalarda, mürekkeplerde, hidrolik sıvılarda ve yağlayıcılarda bulunur. Ayrıca titanyum katalizörlerin üretiminde kullanılmıştır. DEP ise plastik ambalaj filmleri, kozmetikler, gıda ve ilaç ambalajlarında plastikleştirici olarak kullanılmaktadır [Maag et al., 2010]. Sonuç olarak örnekleme noktasının sanayiye yakın olduğu göz önüne alındığında birinci kaynak "endüstri de kullanılan fitalat katkı malzemeleri" olarak tanımlanabilir.

Tablo 4.27: Fitalatlarla mikroplastiklerin faktör analiz sonuçları.

	Faktör		
	1	2	3
MP	0,42		0,46
DMP	0,84		
DEP	0,92	0,20	
DiBP	0,77		
DnBP	0,35	0,80	
DMEP	0,58	0,54	
DPP		0,35	0,66
BBP	0,27	0,83	
DBEP			0,81
DEHP		0,65	

İkinci faktöre ise yüksek oranda DBP ve BBP daha düşük oranda DHEP ve DBEP katkı yapmaktadır. DBP ve BBP polivinil asetatı (PVA) plastikleştirmek için

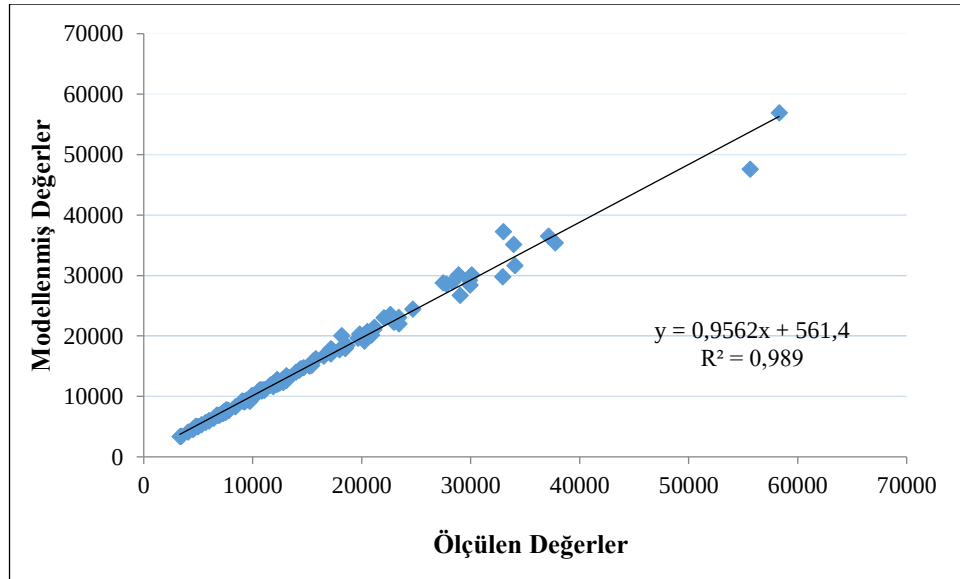
yapıştırıcı endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [Maag et al., 2010]. DBEP ise esas olarak elektrikli ve elektronik ekipmanlarda yaygın olarak kullanılan polivinil klorürden türetilmiştir ve e-atık alanına göre farklı bir bileşime işaret eder [Zeng et al., 2008]. Bu sonuçlara göre bu ftalatların mikroplastiklerle ilişkisi bulunmamaktadır.

Üçüncü faktörde mikroplastiklerle birlikte DBEP yüksek katkı yapmaktadır. Zhang et al., (2018) elektronik atık geri dönüşüm tesissinde DBEP izomerlerinin yüksek seviyede olduğunu tespit etmiştir. Gebze’de 26 tane atık geri dönüşüm tesisi vardır. Bu sebeple üçüncü kaynak “atık geri dönüşüm tesisi” olarak tanımlanmıştır.

4.7.4.1. Mikroplastik ve Ftalatların PMF Analizi

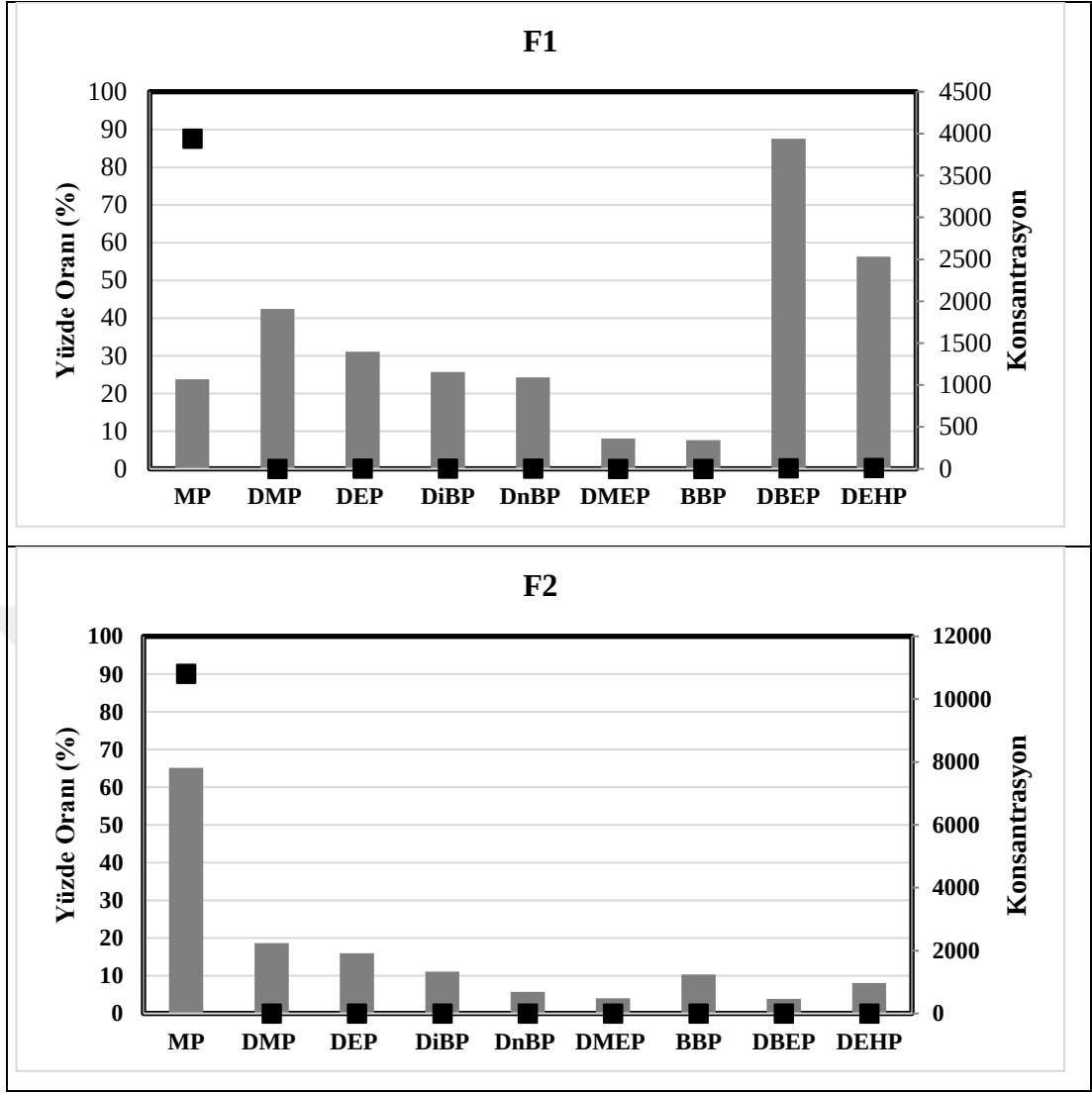
Bazı Ftalat türlerinin mikroplastikler ile korelasyonu tespit edildiği için muhtemel ortak kaynakların incelenmesi adına PMF analizi yapılmıştır. Polissar ve diğerleri tarafından 2001’de geliştirilen metodoloji her bir kirletici konsantrasyonu için belirsizlik oluşturmak için kullanılmıştır. Buna göre, kirletici konsantrasyonu tespit limitinden (DL) büyükse, konsantrasyon değeri kullanılır ve referans noktasının belirsizliğinin hesaplanması için her bir kirletici için tespit limiti, o bileşiğin konsantrasyon oranına eklenir. Bu çalışma için bu oran 0,05 olarak seçilmiştir. Konsantrasyon DL’den az ise, konsantrasyon DL/2 ile değiştirilmiş ve belirsizliği olarak tespit limitinin 5/6’sı kullanılmıştır. Kayıp veriler için konsantrasyon, ölçülen tüm kirletici konsantrasyonlarının geometrik ortalaması ile değiştirilmiş ve geometrik ortalama değerinin 4 katı hata olarak kullanılmıştır. Sinyalden daha yüksek gürültüye sahip değişkenler, veri setini PMF analizine hazırlamak için aşağı ağırlıklandırılmıştır [Paatero and Juntto, 2000], [Paatero and Hopke, 2003]. Önerilen yöntemeye göre, zayıf sinyal-gürültü oranına (0,2 ile 2 arasında) sahip olan bileşiklerin ağırlığı azaltılmalı ve sinyal-gürültü oranları 0,2’den düşük olan bileşikler girdi veri setinden çıkarılmalıdır. Böylece, daha iyi modelleme sonuçları elde etmek için zayıf bileşiklerin PMF’ye katkıları azalır [Brown et al., 2007]. FPEAK parametresi modelde dönüşü kontrol etmek için kullanılır. Bu çalışmada Q değerinin değerlendirilmesi için -2 ile +2 arasında değişen farklı FPEAK değerleri için model çalıştırılmış ve -1 FPEAK değerine ulaşmak için optimum çözüm elde edilmiştir. Zhao et al. (2004), optimum kaynak (faktör) sayısına karar vermek için dört farklı kriterin uygulanmasını tavsiye etmektedir. İlk adımda, yöntem çeşitli faktör sayıları (2-8) ile çalıştırılıp Q değerlerinin

önemli ölçüde değişmediği faktör sayısı seçilir. İkinci adımda -2 ile +2 arasındaki çeşitli F-tepe değerleri uygulanır. Bu çalışmada eğik kenarlar, karşılık gelen farklı FPEAK değerleri için incelenmiş ve Q değerinin önemli ölçüde değişmediği göz önüne alınarak optimum FPEAK değeri -0,5 olarak seçilmiştir. Ayrıca -1 değeri, Q değerini >100 birim artırmadan faktörlerin bağımsızlığında en yüksek artışı sağlamıştır. Faktör sayısına karar vermede üçüncü adım, ölçeklenmiş artıkları incelemektir. İyi uyum sonucuna ulaşmak için, ölçeklenen kalıntıların >%99'u tüm parametreler için tema ortalama değerinin ± 2 içinde olmalıdır. Son kriter, tutulan faktör kompozisyonlarının yorumlanabilir olmasıdır [Paatero, 2000], [Zhao et al., 2004], [Xie and Berkowitz, 2006]. Ek olarak, %5 ekstra modelleme belirsizliği uygulanmıştır. Bu kriterlerin uygulanması, Gebze atmosferi için 4 faktörün seçilmesine yol açmıştır. Model, her iki kampanya için dört faktörle 25 kez çalıştırılmış ve tüm çalıştırmalar birleştirilmiştir. Qrobust, veri seti için Qtrue değerinin %6,7'si içinde bulunmuştur. Bu nedenle, aykırı değerler Q değerini büyük ölçüde etkilememiştir. Her ikisi de Q teorik değerlerinin %50'si içinde olup modellenen sonuçlar gözlenen değerlerle iyi uyum sağlamıştır ($R^2 = 0.989$) (Şekil 4.24).

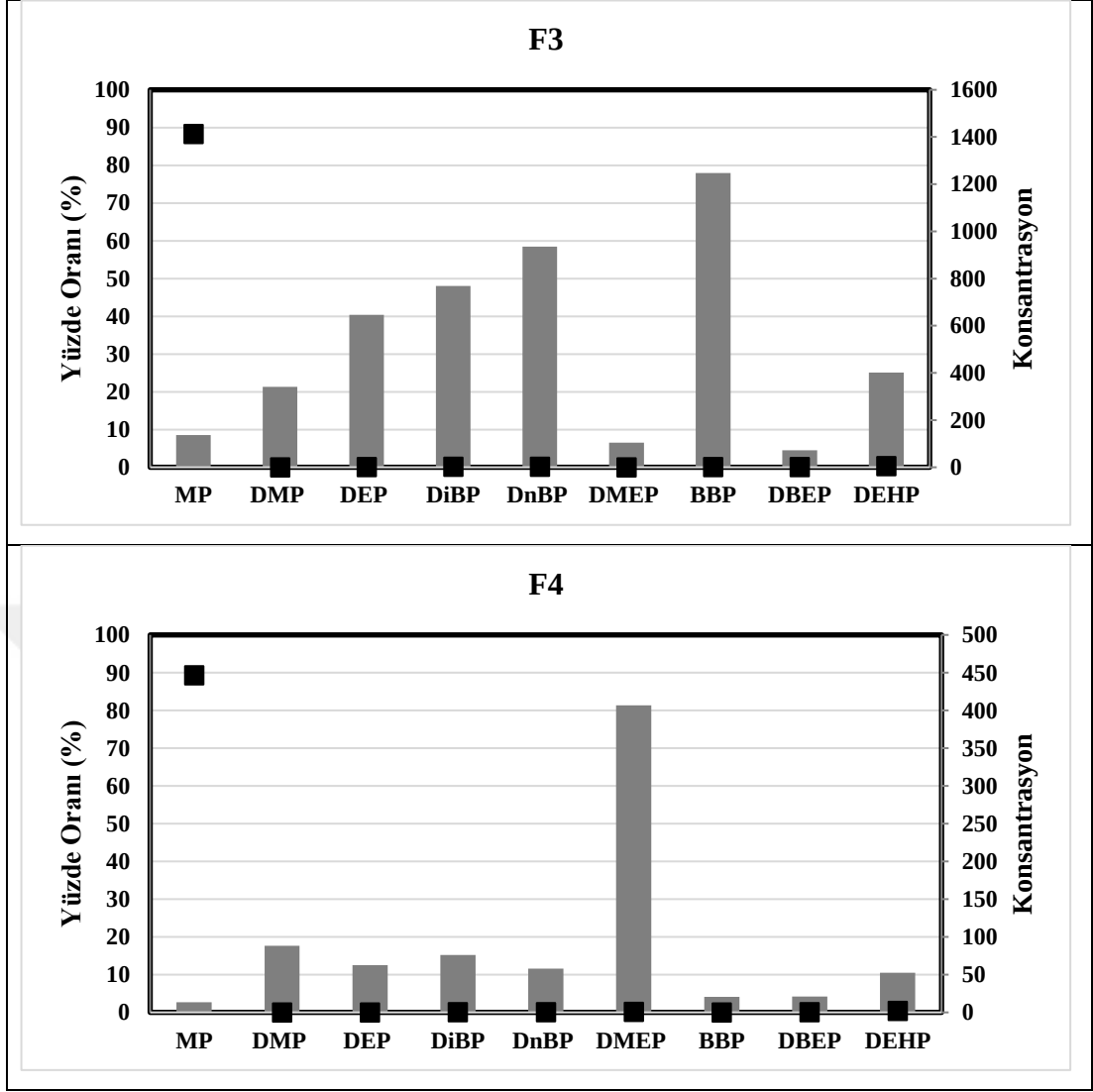


Şekil 4. 24: PMF modeli.

Yapılan işlem sonrasında 4 faktör bulunmuştur ve bu dört faktör (kaynaklar) her bir faktör için en yüksek yüklü ftalatlar dikkate alınarak karakterize edilmiştir (Şekil 4.25).



Şekil 4.25: Mikroplastik ve ftalatların kaynak profilleri.



Şekil 4.25: Devam

Toplam ftalat varyansının %52,26'sını ve toplam mikroplastik varyansının %23,27'sini oluşturan faktör 1, DBEP ve DEHP ile yüksek oranda yüklenmiştir. Bu faktörün ayrıca DMP, DEP, DiBP, DnBP ve mikroplastikler ile orta derecede yüklü olduğu bulunmuştur. DBEP, PVC, PVA, selülozik ve diğer reçineler için plastikleştirici olarak kullanılır. Ayrıca farklı türde kauçukların üretiminde de kullanılmaktadır [DBEP, 2022]. DEHP ayrıca PVC üretimi sırasında malzemelerin dayanıklılığını artırmak için ağırlıklı olarak katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Plastiklerdeki konsantrasyonu ağırlıkça %40'a kadar ulaşabilir [DEHP, 2022]. PVC uygulamaları, ev dış cephe kaplaması, çatı kaplama membranları, boru tesisatı, otomotiv iç ve koltuk kaplamaları, kumaşlar, ayakkabılar, ambalajlar vb. gibi geniş bir ürün yelpazesine sahiptir [Baitz et al., 2004]. Numune alma yerinin üniversite

yerleşkesi içinde ve sanayi bölgelerine yakın olması (yani çeşitli endüstriyel ekipman tedarikçileri, metal yapı, geri dönüşüm ve paketleme şirketleri, sıvı ve toz boya fabrikaları, sıvı pvc, endüstriyel fırın, güç/dağıtım trafoları üreticileri) ve yüksek trafik yükü olan yollarda, bu faktör PVC kaynaklarına atfedilebilir. Toplam mikroplastik varyansının %64,98'ini açıklayan faktör 2, en yüksek mikroplastik yüküne ve DMP ve DEP gibi nispeten düşük moleküler ağırlıklı ftalatların orta düzeyde yüklenmesine sahiptir. DMP yaygın olarak plastiklerde, kauçuklarda ve insektisit/pestisitlerde kullanılır. DEP ise plastik, kauçuk ve sızdırmazlık ürünleri üretimine ek olarak kozmetik ve kişisel bakım ürünleri üretiminde daha yaygın olarak kullanılmaktadır [Zeng et al., 2008], [Başaran et al., 2020]. DMP ve DEP, esas olarak iç ortamlardan kaynaklanabilir [Lu and Zhu, 2021]. Buna göre, bu faktör muhtemelen örnekleme noktasına yakın binaların iç ortamlarında kullanılan plastik ve kişisel bakım ürünlerine atfedilmiştir. Faktör 3 ise daha çok BBP, DnBP, DiBP ve DEP ile yüklenmiştir. Bunlar daha uzun/veya dallı alkil ftalatlardır ve çevrede bozulmaya karşı dirençlidir. Örnekleme yeri sanayi bölgesine yakındır ve bu ftalatlar reçinelerin, özel katkı maddelerinin, polimerlerin, sentetik deri ve boyaların endüstriyel üretimi sırasında kullanılır [Zeng et al., 2008], [Lu ve Zhu, 2021]. Ayrıca bu faktör toplam mikroplastik varyansının da %8,50'sini açıklamaktadır. Bu nedenle, bu faktör, endüstriyel faaliyetlerden gelen örnekleme kampanyası sırasında çeşitli plastik girdilere atfedilebilir [Kong et al., 2017]. Son faktör (Faktör 4), toplam ftalat varyansının %11,65'ini açıklamaktadır ve DMEP tarafından domine edilmiştir. Aynı zamanda bu faktörün toplam mikroplastik varyansına katkısı (%2,68) nispeten düşük bulunmuştur. DMEP, Chen et al., (2020). Ayrıca, dördüncü faktör dışındaki tüm faktörlerin katkı oranlarında dalgalı bir eğilim gözlenmiştir. Bu dalgalanmanın bölgedeki sanayi tesislerinin üretim faaliyetlerinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Ancak, örnekleme zamanlaması sırasında morfolojik ve renk türleri ile ilişkili herhangi bir katkı eğilimi gözlenmemiştir. Sonuç olarak, bu faktör üniversitenin laboratuvarlarında gerçekleştirilen faaliyetlerin bir kaynağına bağlanabilir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Havadaki tehlikeli kirletici gruplarının yanı sıra özellikle mikroplastik kirliliği ve bu kirliliğe maruziyet konusu son yıllarda giderek daha dikkat çekici hale gelmiştir. Bunun yanında mikroplastiklerin, tehlikeli organik kirleticileri bünyelerinde tutabildiği ve tuttuğu bu kirleticileri farklı ortamlarda salabildiği üzerine çalışmalar önem kazanmıştır. Bu sebepler göz önüne alınarak; dış mekan havasındaki mikroplastiklerin zamansal ve mekansal durumu ile diğer kirleticilerle olan etkileşimlerinin ortaya çıkarılmaya çalışıldığı bu çalışmada tüm kirletici gruplarının konsantrasyonu tespit edilmiş ve birbirleriyle ilişkileri incelenmiştir.

Bu çalışmada, 1 yıl boyunca her mevsim toplanan 120 hava örneğinde seçili organik kirletici ve mikroplastik konsantrasyonları incelenmiştir. Örneklerdeki mikroplastik konsantrasyonları ortalama olarak yaz sezonunda 9929 MP/m^3 , sonbahar sezonunda 17.414 MP/m^3 , kış sezonunda 13.769 MP/m^3 ve ilkbahar sezonunda 18.880 MP/m^3 'tür. Mikroplastiklerin renk profili incelendiğinde çoğunlukla koyu renklerin hakim olduğu görülmüştür. Tespit edilen mikroplastiklerin yüksek çoğunluğunun boyutu $<20\mu\text{m}$ olduğu için çok fazla mikroplastik tanımlanabilmiş ve bu nedenle literatüre göre yüksek konsantrasyonlar elde edilmiştir. Ortalama ftalat konsantrasyonları yaz sezonunda $28,86 \text{ ng/m}^3$, sonbahar sezonunda $48,10 \text{ ng/m}^3$, kış sezonunda $36,56 \text{ ng/m}^3$ ve ilkbahar sezonunda $38,81 \text{ ng/m}^3$ 'tür. Yaz sezonunda diğer mevsimlere oranla daha az ftalat tespit edilmiştir. Her mevsim DEHP türü baskın olarak bulunmuş, bunu DMP, DEP, DiBP, DnBP takip etmiştir. Ortalama PAH konsantrasyonları yaz sezonunda $8,09 \text{ ng/m}^3$, sonbahar sezonunda $13,23 \text{ ng/m}^3$, kış sezonunda $31,91 \text{ ng/m}^3$ ve ilkbahar sezonunda $6,02 \text{ ng/m}^3$ 'tür. Sonuçlar özellikle yoğun trafiğe sahip kentsel ve endüstriyel/kentsel alanda PAH konsantrasyonlarının daha soğuk aylarda daha yüksek olduğunu göstermiştir. Kış mevsimindeki bu artış eğilimi, bölgedeki konut ısıtması için yanma kaynakları olarak nitelendirilebilir. Ortalama PCB konsantrasyonları yaz sezonunda $210,3 \text{ pg/m}^3$, sonbahar sezonunda $187,7 \text{ pg/m}^3$, kış sezonunda $174,7 \text{ pg/m}^3$ ve ilkbahar sezonunda $140,2 \text{ pg/m}^3$ 'tür. PCBlerin yaz sezonunda daha fazla bulunmalarının nedeninin kaynaktan buharlaşma olduğu düşünülmektedir. Ortalama PBDE konsantrasyonları yaz sezonunda $8,44 \text{ pg/m}^3$, sonbahar sezonunda $17,84 \text{ pg/m}^3$, kış sezonunda $9,91 \text{ pg/m}^3$ ve ilkbahar sezonunda $7,45 \text{ pg/m}^3$ olarak bulunmuş olup BDE-209 baskın tür olduğu görülmüştür.

Mevcut organik kirletici seviyelerini güvenli değerlere indirmek için etkili kontrol stratejileri, önlemler ve teknolojiler üretmek gerekmektedir. Böylece gelecekte bölgede bulunan kaynaklardan gelecek katkıları ortadan kaldıracabilecektir.

Çalışmanın asıl amacı olan kirleticilerin birbirleriyle korelasyonu incelendiğinde PAH, PCB ve PBDElerin kendi içlerinde yüksek korelasyona sahipken mikroplastikler ile herhangi bir korelasyonu bulunmamıştır. Yapılan faktör analizlerinde ise PAH, PCB ve PBDElerin bazı türleriyle mikroplastiklerin ortak faktörde bulunduğu tespit edilmiştir. Ftalatlar ile korelasyonlar incelendiğinde, mikroplastiklerin DEEP, DHP ve DnOP ile %99 güven aralığında, DBEP ile de %95 güven aralığında anlamlı bir korelasyonunun olduğu görülmüştür. Bu kirletici grubuyla ortak kaynak bulmak adına yapılan PMF analizinde 4 farklı faktör elde edilmiştir. DBEP ve DEHP ile yüksek oranda yüklü ve DMP, DEP, DiBP, DnBP ve mikroplastiklerle orta derecede yüklü faktör 1, PVC kaynaklarına bağlanmıştır. En yüksek mikroplastik yüküne ve nispeten düşük moleküler ağırlıklı ftalatların orta düzeyde yüküne sahip olan Faktör 2, örnekleme noktasına yakın binaların iç ortamlarında kullanılan plastiklere ve kişisel bakım ürünlerine bağlanmıştır. Faktör 3, daha çok BBP, DnBP, DiBP ve DEP ile yüklenmiş ve endüstriyel faaliyetlerden gelen çeşitli plastik girdilere atfedilmiştir. DMEP'in baskın olduğu son faktör üniversitenin laboratuvarlarında gerçekleştirilen faaliyetlere bağlanmıştır.

Çalışma aktif örnekleme ile toplanan hava örneklerinde büyük oranda solunabilir partiküller olan ve büyük miktarlarda bulunan MP <20 µm partiküllerin NK floresan analizi ile başarılı bir şekilde ortaya konması açısından önemlidir. Bununla birlikte, bugüne kadar, havadaki mikroplastiklerin hareket/taşıma mekanizmaları konuları hala belirsizliğini korumaktadır. Mikroplastiklerin aerodinamiği yalnızca hava akışından etkilemeyip diğer birçok faktörün dahil olabileceği tahmin edilmektedir. Mikroplastiklerin havadaki hareketi/taşınması hakkında daha derin bir anlayış kazanmak için bu karmaşık konuların gelecekte araştırılması gerekmektedir. Bunun yanında mikroplastiklerin örneklenmesi ve analizi için de standart ve güvenilir metotların oluşturulması, insan kaynaklı hataların minimuma indirilmesi ve sonuçların daha güvenilir olması açısından önem arz etmektedir. Son zamanlarda kullanılmaya başlayan Py-GC/MS (Piroliz Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi) cihazı, mikroplastik partiküllerin polimer türlerinin ve ilgili organik plastik katkı maddelerinin tanımlanması ve miktar tayini için umut vaat eden sonuçlar üretmektedir. Geleneksel olarak kullanılan mikroskopik ve spektroskopik yöntemlerdeki tayin

sınırının altındaki toplu mikro ve nanoplastik miktarlarını tespit edebildiği, pg ila µg aralığında düşük algılama limitlerine sahip olduğu (0,05 µg- 50 µg konsantrasyon aralığında) rapor edilmiştir. Dolayısıyla özellikle bu çalışma sonuçlarından net bir şekilde anlaşılacağı üzere, çok küçük ve çok fazla partikülün olduğu hava örnekleri için daha güvenilir ve daha uygun bir yöntem olduğu düşünülmektedir. Ayrıca her bir polimer türünün ve plastik katkı maddelerinin ayrı ayrı tanımlanıp miktarının belirlenebilmesi Py-GC/MS yönteminin en büyük artılarından birisidir. Bu sınıflandırma sonrasında her bir mikroplastik türü ile diğer kirletici grupları arasında yapılacak olan korelasyon çalışmasının daha sağlıklı sonuçlar vereceği düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- Abbasi S., Keshavarzi B., Moore F., Turner A., Kelly F. J., Dominguez A. O., Jaafarzadeh N., (2019), "Distribution and potential health impacts of microplastics and microrubbers in air and street dusts from Asaluyeh County, Iran", *Environmental pollution*, 244, 153-164.
- Abbasi S., (2021), "Microplastics washout from the atmosphere during a monsoon rain event", *Journal Of Hazardous Materials Advances*, 4, 100035.
- Abbasi S., Turner A., (2021), "Human exposure to microplastics: a study in Iran. *Journal Of Hazardous Materials*", 403, 123799.
- Abdel Daiem M. M., Rivera-Utrilla J., Ocampo-Pérez R., Méndez-Díaz J. D., Sánchez-Polo M. (2012), "Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies", *Journal Of Environmental Management*, 109, 164–178.
- Abdel-Shafy H. I., Mansour M. S. M., (2016), "A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation", *Egyptian Journal Of Petroleum*, 25(1), 107–123.
- Agus B. A. P., Rajentran K., Selamat J., Lestari S. D., Umar N. B., Hussain N., (2023), "Determination of 16 EPA PAHs in food using gas and liquid chromatography", *Journal Of Food Composition And Analysis*, 116, 105038.
- Akhbarizadeh R., Dobaradaran S., Torkmahalleh M. A., Saeedi R., Aibaghi R., Ghasemi F. F., (2021), "Suspended fine particulate matter (PM_{2.5}), microplastics (MPs), and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air: their possible relationships and health implications", *Environmental Research*, 192, 110339.
- Akyürek Ö., Arslan O., Karademir A., (2013), "SO₂ ve PM₁₀ hava kirliliği parametrelerinin CBS ile konumsal analizi: Kocaeli örneği" *TMMOB Coğrafi Bilgi Sistemleri Kongresi, Ankara, Türkiye*, 11-13 Kasım.
- Ali U., Mahmood A., Syed J. H., Li, J., Zhang G., Katsoyiannis A., Jones K. C., Malik R. N., (2015), "Assessing the combined influence of toc and black carbon in soil–air partitioning of PDEs and DPes from the Indus River Basin, Pakistan", *Environmental Pollution*, 201, 131–140.
- Allen S., Allen D., Baladima F., Phoenix V. R., Thomas J. L., Le Roux G., Sonke J. E., (2021), "Evidence of free tropospheric and long-range transport of microplastic at pic du midi observatory", *Nature Communications*, 12(1), 7242.
- Alver E., Demirci A., Özcimder M., (2012), "Polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve sağlığa etkileri", *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 3(1), 45-52.
- Andrady A. L., (2011), "Microplastics in the marine environment", *Marine Pollution Bulletin*, 62(8), 1596–1605.

Aragón M., Marcé R. M., Borrull F., (2012), “Determination of phthalates and organophosphate esters in particulated material from harbour air samples by pressurised liquid extraction and gas chromatography–mass spectrometry”, *Talanta*, 101, 473–478.

Arias A. H., Alvarez G., Pozo K., Pribylova P., Klanova J., Rodríguez Pirani L. S., Picone A. L., Alvarez M., Tombesi N., (2023), “Beached microplastics at the Bahía Blanca Estuary (Argentina): plastic pellets as potential vectors of environmental pollution by POPs”, *Marine Pollution Bulletin*, 187, 114520.

Aydin Y. M., Kara M., Dumanoglu Y., Odabasi M., Elbir T., (2014), “Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air of an industrial region in Turkey”, *Atmospheric Environment*, 97, 271–285.

Baitz M., Kreissig J., Makishi C. (2005), “Life cycle assessment of PVC in product optimisation and green procurement – fact-based decisions towards sustainable solutions”, *Plastics, Rubber And Composites*, 34(3), 95–98.

Bakir A., Rowland S. J., Thompson, R. C. (2014). Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions. *Environmental Pollution*, 185, 16–23.

Bank M. S., Hansson S. V., (2019), “The plastic cycle: a novel and holistic paradigm for the anthropocene”, *Environmental Science & Technology*, 53(13), 7177–7179.

Başaran B., Soylu G. N., Yılmaz Civan M., (2020), “Concentration of phthalate esters in indoor and outdoor dust in Kocaeli, Turkey: Implications For Human Exposure And Risk”, *Environmental Science And Pollution Research*, 27(2), 1808–1824.

Bayram H., Dörtbudak Z., Evyapan Fişekçi F., Kargın M., Bülbül B., (2006), “Hava kirliliğinin insan sağlığına etkileri, dünyada, ülkemizde ve bölgemizde hava Kirliliği Sorunu Paneli Ardından”, *Dicle Tıp Dergisi*, 33:2, 105-112.

Bergh C., Torgrip R., Emenius G., Östman C., (2011), “Organophosphate and phthalate esters in air and settled dust - a multi-location indoor study”, *Indoor Air*, 21(1), 67–76.

Besis A., Voutsas D., Samara C., (2016), “Atmospheric Occurrence and gas-particle partitioning of PBDEs at industrial, urban and suburban sites of Thessaloniki, Northern Greece: Implications For Human Health”, *Environmental Pollution*, 215, 113–124.

Bianco A., Passananti M., (2020), “Atmospheric micro and nanoplastics: an enormous microscopic problem”, *Sustainability*, 12(18), 7327.

Bianco F., Race M., Papirio S., Esposito G., (2023), “A critical review of the remediation of PAH-polluted marine sediments: current knowledge and future perspectives”, *Resources, Environment And Sustainability*, 11, 100101.

Bilgin M., Yurtsever M., Karadagli F., (2020), “Microplastic removal by aerated grit chambers versus settling tanks of a municipal wastewater treatment plant”, *Journal Of Water Process Engineering*, 38, 101604.

Blanchard O., Glorennec P., Mercier F., Bonvallot N., Chevrier C., Ramalho O., Mandin C., Bot B. Le., (2014), “Semivolatile organic compounds in indoor air and settled dust in 30 French dwellings”, *Environmental Science & Technology*, 48(7), 3959–3969.

- Bläsing M., Amelung W., (2018), "Plastics in soil: analytical methods and possible sources", *Science Of The Total Environment*, 612, 422–435.
- Bozlaker A., Muezzinoglu A., Odabası M., (2008), "Atmospheric concentrations, dry deposition and air–soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey", *Journal Of Hazardous Materials*, 153(3), 1093–1102.
- Brahney J., Hallerud M., Heim E., Hahnenberger M., Sukumaran S., (2020), "Plastic rain in protected areas of The United States", *Science*, 368(6496), 1257–1260.
- Braun J. M., Sathyanarayana S., Hauser R., (2013), "Phthalate exposure and children's health", *Current Opinion In Pediatrics*, 25(2), 247–254.
- Brennecke D., Ferreira E. C., Costa T. M. M., Appel D., Da Gama B. A. P., Lenz M., (2015), "Ingested microplastics (>100µm) are translocated to organs of the tropical fiddler crab *uca rapax*", *Marine Pollution Bulletin*, 96(1–2), 491–495.
- Brown S. G., Frankel A., Hafner H. R., (2007)", "Source apportionment of VOCs in The Los Angeles Area using positive matrix factorization", *Atmospheric Environment*, 41(2), 227–237.
- Browne M. A., Crump P., Niven S. J., Teuten E., Tonkin A., Galloway T., Thompson R., (2011), "Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks", *Environmental Science & Technology*, 45(21), 9175–9179.
- Browne M., Galloway T., Thompson R., (2007), "Microplastic-an emerging contaminant of potential concern?", *Integrated Environmental Assessment And Management*, 3 (4), 559-561.
- Cai H., Xu E. G., Du F., Li R., Liu J., Shi H., (2021), "Analysis of environmental nanoplastics: progress and challenges", *Chemical Engineering Journal*, 410, 128208.
- Cai K., Song Q., Yuan W., Ruan J., Duan H., Li Y., Li J., (2020), "human exposure to PBDEs in e-waste areas: a review", *Environmental Pollution*, 267, 115634.
- Campanale C., Galafassi S., Savino I., Massarelli C., Ancona V., Volta P., Uricchio V. F., (2022), "Microplastics pollution in the terrestrial environments: poorly known diffuse sources and implications for plants", *Science Of The Total Environment*, 805, 150431.
- Cao Q., Wang H., Chen G., (2011), "Source apportionment of PAHs using two mathematical models for mangrove sediments in shantou coastal zone, China", *Estuaries And Coasts*, 34(5), 950–960.
- Cao X. L., (2010), "Phthalate esters in foods: sources, occurrence, and analytical methods", *Food Science And Food Safety*, 9(1), 21–43.
- Carlson L. M., Christensen K., Sagiv S. K., Rajan P., Klocke C. R., Lein P. J., Coffman E., Shaffer R. M., Yost E. E., Arzuaga X., Factor-Litvak P., Sergeev A., Toborek M., Bloom M. S., Trgovcich J., Jusko T. A., Robertson L., Meeker J. D., Keating A. F., ... Lehmann G. M., (2023), "A systematic evidence map for the evaluation of noncancer health effects and exposures to polychlorinated biphenyl mixtures", *Environmental Research*, 220, 115148.

Cetin B., Odabasi M., (2007), "Particle-Phase dry deposition and air-soil gas-exchange of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) In Izmir, Turkey", *Environmental Science & Technology*, 41(14), 4986–4992.

Cetin B., Odabasi M., (2008), "Atmospheric concentrations and phase partitioning of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Izmir, Turkey", *Chemosphere*, 71(6), 1067–1078.

Cetin B., Odabasi M., (2011), "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in indoor and outdoor window organic films in Izmir, Turkey", *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3), 784-791.

Cetin B., Ozturk F., Keles M., Yurdakul S., (2017), "PAHs and PCBs in an eastern mediterranean megacity, Istanbul: their spatial and temporal distributions, air-soil exchange and toxicological effects", *Environmental Pollution*, 220, 1322–1332.

Cetin B., Yurdakul S., Keles M., Celik I., Ozturk F., Dogan, C., (2017), "Atmospheric concentrations, distributions and air-soil exchange tendencies of PAHs and PCBs in a heavily industrialized area in Kocaeli, Turkey", *Chemosphere*, 183, 69–79.

Cetin B., Yurdakul S., Gungormus E., Ozturk F., Sofuoglu S. C., (2018), "Source apportionment and carcinogenic risk assessment of passive air sampler-derived PAHs and PCBs in a heavily industrialized region", *Science Of The Total Environment*, 633, 30–41.

Cetin B., Yurdakul S., Odabasi M., (2019), "Spatio-Temporal variations of atmospheric and soil polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in highly industrialized region of Dilovasi", *Science Of The Total Environment*, 646, 1164–1171.

ChandrakanthanM.K., Fraser M. P., Herckes P., (2023), "Airborne microplastics in a suburban location in the desert southwest: Occurrence and identification challenges", *Atmospheric Environment*, 298, 119617.

Chang J., Wu X., Wang Y., Meyerson L. A., Gu B., Min Y., Xue H., Peng C., Ge Y., (2013), "does growing vegetables in plastic greenhouses enhance regional ecosystem services beyond the food supply?", *Frontiers In Ecology And The Environment*, 11(1), 43–49.

Chen G., Feng Q., Wang J., (2020), "Mini-Review of microplastics in the atmosphere and their risks to humans", *Science Of The Total Environment*, 703, 135504.

Chen S., Li Y., Mawhorter C., Legoski S., (2021), "quantification of microplastics by count, size and morphology in beverage containers using Nile red and imagej", *Journal Of Water And Health*, 19(1), 79–88.

Chen Y., Zhi D., Zhou Y., Huang A., Wu S., Yao B., Tang, Y., Sun C., (2021), "Electrokinetic techniques, their enhancement techniques and composite techniques with other processes for persistent organic pollutants remediation in soil: a review", *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*, 97, 163–172

Chen Y.-P., Zeng Y., Guan Y.-F., Huang Y.-Q., Liu Z., Yang W.-W., Xu S., Sun Y.-X., Chen S.-J., (2022), "Characterization of size-resolved emissions of alkylated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from various combustion scenarios", *Atmospheric Pollution Research*, 13(12), 101595.

Cheriyian D., Choi J., (2020), “a review of research on particulate matter pollution in the construction industry”, *Journal Of Cleaner Production*, 254, 120077.

Choudhury A., Simnani F. Z., Singh D., Patel P., Sinha A., Nandi A., Ghosh A., Saha U., Kumari K., Jaganathan S. K., Kaushik N. K., Panda P. K., Suar M., Verma S. K., (2023), “Atmospheric microplastic and nanoplastic: the toxicological paradigm on the cellular system”, *Ecotoxicology And Environmental Safety*, 259, 115018.

Cole M., Lindeque P., Fileman E., Halsband C., Goodhead R., Moger J., (2013) “Microplastic ingestion by zooplankton”, *Environmental Science and Technology*, 47(12), 6646–6655.

Cooper D. A., Corcoran P. L., (2010), “Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii”, *Marine Pollution Bulletin*, 60(5), 650–654.

Cristale J., Silva F. S., Zocolo G. J., Marchi M. R. R., (2012), “Influence of sugarcane burning on indoor/outdoor PAH air pollution in Brazil”, *Environmental Pollution*, 169, 210–216.

Cui W., Hale R. C., Huang Y., Zhou F., Wu Y., Liang X., Liu Y., Tan H., Chen D., (2023), “Sorption of representative organic contaminants on microplastics: effects of chemical physicochemical properties, particle size, and biofilm presence”, *Ecotoxicology And Environmental Safety*, 251, 114533.

Dai C., Han Y., Duan Y., Lai X., Fu R., Liu S., Leong K. H., Tu Y., Zhou L., (2022), “Review on the contamination and remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal soil and sediments”, *Environmental Research*, 205, 112423.

Danopoulos E., Jenner L. C., Twiddy M., Rotchell J. M., (2020), “Microplastic contamination of seafood intended for human consumption: a systematic review and meta-analysis”, *Environmental Health Perspectives*, 128(12).

Das M. T., Ghosh P., Thakur, I. S., (2014), “Intake estimates of phthalate esters for south delhi population based on exposure media assessment”, *Environmental Pollution*, 189, 118–125.

Dat N.-D., Chang M. B., (2017), “Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies”, *Science Of The Total Environment*, 609, 682–693.

DBEP, 2022. <https://haz-map.com/Agents/3963>.

De Falco F., Cocca M., Guarino V., Gentile G., Ambrogi V., Ambrosio L., Avella M., (2019a), “Novel finishing treatments of polyamide fabrics by electrofluidodynamic process to reduce microplastic release during washings”, *Polymer Degradation And Stability*, 165, 110–116.

De Falco F., Di Pace E., Cocca M., Avella M., (2019b), “The contribution of washing processes of synthetic clothes to microplastic pollution”, *Scientific Reports*, 9(1), 6633.

De Falco F., Gullo M. P., Gentile G., Di Pace E., Cocca M., Gelabert L., Brouta-Agnésa M., Rovira A., Escudero R., Villalba R., Mossotti R., Montarsolo A., Gavignano S., Tonin C., Avella M., (2018), “Evaluation of microplastic release caused by textile washing processes of synthetic fabrics”, *Environmental Pollution*, 236, 916–925.

De Frond H., Thornton Hampton L., Kotar S., Gesulga K., Matuch C., Lao W., Weisberg S. B., Wong C. S., Rochman C. M., (2022), "Monitoring microplastics in drinking water: an interlaboratory study to inform effective methods for quantifying and characterizing microplastics", *Chemosphere*, 298, 134282.

De Guzman M. K., Andjelković M., Jovanović V., Jung J., Kim J., Dailey L. A., Rajković A., De Meulenaer B., Ćirković Veličković T., (2022), "Comparative profiling and exposure assessment of microplastics in differently sized manila clams from south korea by μ ftir and Nile red staining", *Marine Pollution Bulletin*, 181, 113846.

DEHP, 2022.
https://www.cdc.gov/biomonitoring/DEHP_BiomonitoringSummary.html.

De Souza Machado A. A., Lau C. W., Till J., Kloas W., Lehmann A., Becker R., Rillig M. C., (2018), "Impacts Of microplastics on the soil biophysical environment", *Environmental Science & Technology*, 52(17), 9656–9665.

Debraj D., Lavanya, M., (2023), "Microplastics everywhere: a review on existing methods of extraction", *Science Of The Total Environment*, 893, 164878.

Dos Santos Galvão L., Fernandes E. M. S., Ferreira R. R., Dos Santos Rosa D., Wiebeck H., (2022), "Critical steps for microplastics characterization from the atmosphere", *Journal Of Hazardous Materials*, 424, 127668.

Dris R., Gasperi J., Rocher V., Saad M., Renault N., Tassin B., (2015), "Microplastic contamination in an urban area: a case study in greater Paris", *Environmental Chemistry*, 12(5), 592.

Dris R., Gasperi J., Saad M., Mirande C., Tassin B., (2016), "Synthetic fibers in atmospheric fallout: a source of microplastics in the environment?", *Mar Pollut Bull*, 104, 290–293.

Dris R., Gasperi J., Mirande C., Mandin C., Guerrouache M., Langlois V., Tassin B., (2017), "A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments", *Environ Pollut*, 221, 453–458.

Dris R., Gasperi J., Rocher V., Tassin B., (2018), "Synthetic and non-synthetic anthropogenic fibers in a river under the impact of Paris megacity: sampling methodological aspects and flux estimations", *Science Of The Total Environment*, 618, 157–164.

Dumanoglu Y., Gaga E. O., Gungormus E., Sofuoglu S. C., Odabasi M., (2017), "Spatial and seasonal variations, sources, air-soil exchange, and carcinogenic risk assessment for PAHs and PCBs in air and soil of Kutahya, Turkey, The Province Of Thermal Power Plants", *Science Of The Total Environment*, 580, 920–935.

Eldos H. I., Zouari N., Saeed S., Al-Ghouti M. A., (2022), "Recent advances in the treatment of PAHs in the environment: application of nanomaterial-based technologies", *Arabian Journal Of Chemistry*, 15(7), 103918.

Enyoh C. E., Verla A. W., Verla E. N., Ibe F. C., Amaobi C. E., (2019), "Airborne microplastics: a review study on method for analysis, occurrence, movement and risks", *Environmental Monitoring And Assessment*, 191(11), 668.

EPA, (1999), "US Environmental Protection Agency", *Compendium Method TO-13A*, Cincinnati, OH, USA.

Erni-Cassola G., Gibson M. I., Thompson R. C., Christie-Oleza J. A., (2017), “Lost, but found with Nile red: a novel method for detecting and quantifying small microplastics (1 mm to 20 μ m) in environmental samples”, *Environmental Science & Technology*, 51(23), 13641–13648.

Esen F., Tasdemir Y., Vardar N., (2008), “Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey”, *Atmospheric Research*, 88(3–4), 243–255.

Evci Y. M., Esen F., Taşdemir Y., (2016), “Monitoring of long-term outdoor concentrations of PAHs with passive air samplers and comparison with meteorological data”, *Archives Of Environmental Contamination And Toxicology*, 71(2), 246–256.

Fan W., Qiu C., Qu Q., Hu X., Mu L., Gao Z., Tang X., (2023), “Sources and identification of microplastics in soils”, *Soil & Environmental Health*, 1(2), 100019.

Fernández Severini M. D., Buzzi N. S., Forero López A. D., Colombo C. V., Chatelain Sartor G. L., Rimondino G. N., Truchet D. M. (2020), “Chemical composition and abundance of microplastics in the muscle of commercial shrimp *pleoticus muelleri* at an impacted coastal environment (Southwestern Atlantic)”, *Marine Pollution Bulletin*, 161, 111700.

Fries E., Dekiff J. H., Willmeyer J., Nuelle M.-T., Ebert, M., Remy, D., (2013), “Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy”, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15(10), 1949.

Fuller S., Gautam A., (2016), “A procedure for measuring microplastics using pressurized fluid extraction”, *Environmental Science & Technology*, 50(11), 5774–5780.

Gall S. C., Thompson R. C. (2015), “The impact of debris on marine life”, *Marine Pollution Bulletin*, 92(1–2), 170–179.

Gaspar F. W., Castorina R., Maddalena R. L., Nishioka M. G., Mckone T. E., Bradman, A., (2014), “Phthalate exposure and risk assessment in California child care facilities”, *Environmental Science & Technology*, 48(13), 7593–7601.

Gasperi J., Wright S. L., Dris R., Collard F., Mandin C., Guerrouache M., Langlois V., Kelly F. J., Tassin B., (2018), “Microplastics in air: are we breathing it in?”, *Current Opinion In Environmental Science & Health*, 1, 1–5.

Gaston E., Woo M., Steele C., Sukumaran S., Anderson S., (2020), “Microplastics differ between indoor and outdoor air masses: insights from multiple microscopy methodologies”, *Appl. Spectrosc.*, 74, 1079–1098.

Gaurav G. K., Mehmood T., Kumar M., Cheng L., Sathishkumar K., Kumar A., Yadav, D., (2021), “Review on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) migration from wastewater”, *Journal Of Contaminant Hydrology*, 236, 103715.

González-Pleiter M., Edo C., Aguilera Á., Viúdez-Moreiras D., Pulido-Reyes G., González-Toril E., ... Rosal R., (2021), “Occurrence and transport of microplastics sampled within and above the planetary boundary layer”, *Science of the Total Environment*, 761, 143213.

Graca B., Beldowska M., Wrzesień P., Zgrundo A., (2014), “Styrofoam debris as a potential carrier of mercury within ecosystems”, *Environmental Science And Pollution Research*, 21(3), 2263–2271.

Gregoris E., Argiriadis E., Vecchiato M., Zambon S., De Pieri S., Donato A., Contini D., Piazza R., Barbante C., Gambaro A., (2014), “Gas-Particle distributions, sources and health effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and polychlorinated naphthalenes (PCNs) in venice aerosols”, *Science Of The Total Environment*, 476–477, 393–405.

Gregory M. R., (2009), “Environmental implications of plastic debris in marine settings—entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch-hiking and alien invasions”, *Philosophical Transactions Of The Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2013–2025.

Hamidian A. H., Ozumchelouei E. J., Feizi F., Wu C., Zhang Y., Yang M., (2021), “A review on the characteristics of microplastics in wastewater treatment plants: a source for toxic chemicals”, *Journal Of Cleaner Production*, 295, 126480.

Han J., Liang Y., Zhao B., Wang Y., Xing F., Qin L., (2019), “Polycyclic aromatic hydrocarbon (pahs) geographical distribution in China and their source, risk assessment analysis”, *Environmental Pollution*, 251, 312–327.

Hannah T. J., Megson D., Sandau C. D., (2022), “A review of the mechanisms of by-product PCB formation in pigments, dyes and paints”, *Science Of The Total Environment*, 852, 158529.

Hartmann N. B., Hüffer T., Thompson R. C., Hassellöv M., Verschoor A., Dagaard A. E., Rist S., Karlsson T., Brennholt N., Cole M., Herrling M. P., Hess M. C., Ivleva N. P., Lusher A. L., Wagner M., (2019), “Are we speaking the same language? Recommendations for a definition and categorization framework for plastic debris”, *Environ. Sci. Technol.*, 53, 1039–1047.

Hidalgo-Ruz V., Gutow L., Thompson R. C., Thiel M., (2012), “Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification”, *Environmental Science & Technology*, 46(6), 3060–3075.

Hogarth J. N., Seike N., Kobara Y., Habib A., Nam J.-J., Lee J.-S., Li Q., Liu X., Li J., Zhang G., Masunaga S., (2012), “Passive air monitoring of PCBs and PCNs across east asia: a comprehensive congener evaluation for source characterization”, *Chemosphere*, 86(7), 718–726.

Horton A. A., Dixon S. J., (2018), “Microplastics: an introduction to environmental transport processes”, *Wires Water*, 5(2), 10.

Horton A. A., Walton A., Spurgeon D. J., Lahive E., Svendsen C., (2017), “Microplastics in freshwater and terrestrial environments: evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities”, *Science Of The Total Environment*, 586, 127–141.

Hosler D., Burkett S. L., Tarkanian M. J., (1999), “Prehistoric polymers: rubber processing in ancient mesoamerica”, *Science*, 284(5422), 1988–1991.

Hussain K., Hoque R. R., Balachandran S., Medhi S., Idris M. G., Rahman M., Hussain F. L., (2018), "Monitoring and risk analysis of PAHs in the environment", In Handbook Of Environmental Materials Management (Pp. 1–35). Springer International Publishing.

Hussain K., Hoque R. R., Balachandran S., Medhi S., Idris M. G., Rahman M., Hussain F. L., (2019), "Monitoring and risk analysis of PAHs in the environment", In Handbook of Environmental Materials Management, 973–1007.

Ivar Do Sul J. A., (2021), "Why It is important to analyze the chemical composition of microplastics in environmental samples", Marine Pollution Bulletin, 165, 112086.

Jalili V., Ghanbari Kakavandi M., Ghiasvand A., Barkhordari A., (2022), "Microextraction techniques for sampling and determination of polychlorinated biphenyls: a comprehensive review", Microchemical Journal, 179, 107442.

Jambeck J. R., Geyer R., Wilcox C., Siegler T. R., Perryman M., Andrady A., Narayan R., Law K. L., (2015), "Plastic waste inputs from land into the ocean", Science, 347(6223), 768–771.

Jiang Y., Yuan L., Lin Q., Ma S., Yu, Y., (2019), "Polybrominated diphenyl ethers in the environment and human external and internal exposure in China: a review", Science Of The Total Environment, 696, 133902.

Kalaronis D., Ainali N. M., Evgenidou E., Kyzas G. Z., Yang X., Bikiaris D. N., Lambropoulou D. A., (2022), "Microscopic techniques as means for the determination of microplastics and nanoplastics in the aquatic environment: a concise review", Green Analytical Chemistry, 3, 100036.

Karami A., Romano N., Galloway T., Hamzah H., (2016), "Virgin microplastics cause toxicity and modulate the impacts of phenanthrene on biomarker responses in African catfish (*Clarias Gariepinus*)", Environmental Research, 151, 58–70.

Kaya A.T., Yurtsever M., Çiftçi Bayraktar S., (2018), "Ubiquitous exposure to microfiber pollution in the air", The European Physical Journal Plus, 133(11), 488.

Kaya E., Dumanoglu Y., Kara M., Altioek H., Bayram A., Elbir T., Odabasi M., (2012), "Spatial and temporal variation and air–soil exchange of atmospheric PAHs and PCBs in an industrial region", Atmospheric Pollution Research, 3(4), 435–449.

Khairy M. A., Lohmann R., (2013), "Source apportionment and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Alexandria, Egypt", Chemosphere, 91(7), 895–903.

Khanverdilio S., Talebi-Ghane E., Heshmati A., Mehri F., (2021), "The concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mother milk: a global systematic review, meta-analysis and health risk assessment of infants", Saudi Journal Of Biological Sciences, 28(12), 6869–6875.

Klein M., Fischer E. K., (2019), "Microplastic abundance in atmospheric deposition within the metropolitan area of Hamburg, Germany", Science Of The Total Environment, 685, 96–103.

Koch H. M., Christensen K. L. Y., Harth V., Lorber M., Brüning T., (2012), “Di-N-butyl phthalate (Dnbp) and diisobutyl phthalate (DiBp) metabolism in a human volunteer after single oral doses”, *Archives Of Toxicology*, 86(12), 1829–1839.

Król S., Zabiegała B., Namieśnik J., (2012), “PBDEs in environmental samples: sampling and analysis”, *Talanta*, 93, 1–17.

Kumar M., Xiong X., He M., Tsang D. C. W., Gupta J., Khan E., Harrad S., Hou D., Ok Y. S., Bolan N. S., (2020), “Microplastics as pollutants in agricultural soils”, *Environmental Pollution*, 265, 114980.

Kuzu S. L., Saral A., Demir S., Coltu H., Can M., Beyaz T., (2013), “Estimation of atmospheric PCB releases from industrial facilities in Turkey”, *Atmospheric Pollution Research*, 4(4), 420–426.

Kuzu S. L., Saral A., Güneş G., Karadeniz A., (2016), “Evaluation of background soil and air polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations on a hill at the outskirts of a metropolitan city”, *Chemosphere*, 154, 79-89.

Kye H., Kim J., Ju S., Lee J., Lim C., Yoon Y., (2023), “Microplastics in water systems: a review of their impacts on the environment and their potential hazards”, *Heliyon*, 9(3), E14359.

La Guardia M. J., Hale R. C., Harvey E., (2006), “Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures”, *Environmental Science & Technology*, 40(20), 6247–6254.

Lagarde F., Olivier O., Zanella M., Daniel P., Hiard S., Caruso A., (2016), “Microplastic interactions with freshwater microalgae: hetero-aggregation and changes in plastic density appear strongly dependent on polymer type”, *Environmental Pollution*, 215, 331–339.

Lam T. W. L., Ho H. T., Ma A. T. H., Fok L., (2020), “Microplastic contamination of surface water-sourced tap water in Hong Kong—a preliminary study”, *Applied Sciences*, 10(10), 3463.

Lares M., Ncibi M. C., Sillanpää M., Sillanpää M., (2019), “Intercomparison study on commonly used methods to determine microplastics in wastewater and sludge samples”, *Environmental Science And Pollution Research*, 26(12), 12109–12122.

Lee H., Shim W. J., Kwon J.-H., (2014), “Sorption capacity of plastic debris for hydrophobic organic chemicals”, *Science Of The Total Environment*, 470–471, 1545–1552.

Lee S.-H., Ra J.-S., Choi J.-W., Yim B.-J., Jung M.-S., Kim S.-D., (2014), “human health risks associated with dietary exposure to persistent organic pollutants (POPs) in river water in Korea”, *Science Of The Total Environment*, 470–471, 1362–1369.

Lee S.-T., Lin C., Vu C. T., Chen Y.-C., Chen K.-S., Villanueva M. C., (2019), “How human activities in commercial areas contribute to phthalate ester pollution in street dust of Taiwan”, *Science Of The Total Environment*, 647, 619–626.

Lenz R., Enders K., Stedmon C. A., Mackenzie D. M. A., Nielsen T. G., (2015), “A critical assessment of visual identification of marine microplastic using raman spectroscopy for analysis improvement”, *Marine Pollution Bulletin*, 100(1), 82–91.

Li Y., Geng D., Liu F., Wang T., Wang P., Zhang Q., Jiang G., (2012), “Study of PCBs and pbdes in King George Island, Antarctica, Using PUF passive air sampling”, *Atmospheric Environment*, 51, 140–145.

Li Y., Jiang G., Wang Y., Wang P., Zhang Q., (2008), “Concentrations, profiles and gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs And PBDEs in the ambient air of an e-waste dismantling area, Southeast China”, *Chinese Science Bulletin*, 53(4), 521–528.

Li Z., Kong S., Chen L., Bai Z., Ji Y., Liu J., Lu B., Han B., Wang Q., (2011), “Concentrations, spatial distributions and congener profiles of polychlorinated biphenyls in soils from a coastal city – Tianjin, China”, *Chemosphere*, 85(3), 494–501.

Li Y., Shao L., Wang W., Zhang M., Feng X., Li W., Zhang D., (2020), “Airborne fiber particles: types, size and concentration observed in Beijing”, *Science of the Total Environment*, 705, 135967.

Liao Z., Ji X., Ma Y., Lv B., Huang W., Zhu X., ... Shang X., (2021), “Airborne microplastics in indoor and outdoor environments of a coastal city in Eastern China”, *Journal of Hazardous Materials*, 417, 126007.

Liebezeit G., Liebezeit E., (2014), “Synthetic particles as contaminants in German Beers”, *Food Additives & Contaminants: Part A*, 31(9), 1574–1578.

Lin T., Hu L., Guo Z., Qin Y., Yang Z., Zhang G., Zheng M., (2011), “Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons to sediments of the bohai and yellow seas In East Asia”, *Journal Of Geophysical Research: Atmospheres*, 116(D23).

Lin Y., Cen Z., Peng J., Yu H., Huang P., Huang Q., Lu Z., Liu M., Ke H., Cai M., (2022), “Occurrence and sources of microplastics and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of svalbard, arctic”, *Marine Pollution Bulletin*, 184, 114116.

Liu E. K., He W. Q., Yan C. R., (2014), “White revolution to white pollution—agricultural plastic film mulch in China”, *Environmental Research Letters*, 9(9), 091001.

Liu K., Wang X., Fang T., Xu P., Zhu L., Li D., (2019), “Source and potential risk assessment of suspended atmospheric microplastics in Shanghai”, *Science of the total environment*, 675, 462-471.

Löder M. G. J., Gerds G., (2015), “Methodology used for the detection and identification of microplastics—a critical appraisal”, *Marine Anthropogenic*.

Lu H., Zhu Z., (2021), “Pollution characteristics, sources, and health risk of atmospheric phthalate esters in a multi-function area of Hangzhou, China”, *Environmental Science And Pollution Research*, 28(7), 8615–8625.

Lusher A. L., Munno K., Hermabessiere L., Carr S., (2020), “Isolation and extraction of microplastics from environmental samples: an evaluation of practical approaches and recommendations for further harmonization”, *Applied Spectroscopy*, 74(9), 1049–1065.

Maag J., Brandt U. K., Mikkelsen S. H., Lassen C., (2010), “Inclusion of HBCDD, DEHP, BBP, DBP and additive use of TBBPA in annex IV of the Commission’s recast proposal of the RoHS Directive”, *Danish Environmental Protection Agency*.

Maes T., Jessop R., Wellner N., Haupt K., Mayes A. G., (2017), "A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile red", *Scientific Reports*, 7(1), 44501.

Makhdoumi P., Amin A. A., Karimi H., Pirsaeheb M., Kim H., Hossini H., (2021), "Occurrence of microplastic particles in the most popular Iranian bottled mineral water brands and an assessment of human exposure", *Journal Of Water Process Engineering*, 39, 101708.

Mani T., Hauk A., Walter U., Burkhardt-Holm P., (2015), "Microplastics profile along the Rhine river", *Scientific Reports*, 5(1), 17988.

Manoli E., Kouras A., Karagkiozidou O., Argyropoulos G., Voutsas D., Samara C., (2016), "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at traffic and urban background sites of northern Greece: source apportionment of ambient PAH levels and PAH-induced lung cancer risk", *Environmental Science And Pollution Research*, 23(4), 3556–3568.

Mathieu-Denoncourt J., Wallace S. J., De Solla S. R., Langlois V. S., (2016), "Influence of lipophilicity on the toxicity of bisphenol A and phthalates to aquatic organisms", *Bulletin Of Environmental Contamination And Toxicology*, 97(1), 4–10.

Matsumoto M., Hirata-Koizumi M., Ema M., (2008), "Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: a review of recent studies on reproduction", *Regulatory Toxicology And Pharmacology*, 50(1), 37–49.

Mccormick A., Hoellein T. J., Mason S. A., Schluep J., Kelly J. J., (2014), "Microplastic is an abundant and distinct microbial habitat in an urban river", *Environmental Science & Technology*, 48(20), 11863–11871.

Menteşe S., (2017), "Çevresel sürdürülebilirlik açısından toprak, su ve hava kirliliği: teorik bir inceleme", *Journal Of International Social Research*, 10(53), 381–389.

Meyers N., Catarino A. I., Declercq A. M., Brennan A., Devriese L., Vandegheuchte M., De Witte B., Janssen C., Everaert G., (2022), "Microplastic detection and identification by Nile red staining: towards a semi-automated, cost- and time-effective technique", *Science Of The Total Environment*, 823, 153441.

Min Y., Lee M., Kim D., Heo J., (2013), "Annual and seasonal variations in atmospheric PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs levels in satellite cities of Seoul, Korea during 2003–2009", *Atmospheric Environment*, 77, 222–230.

Mora V. C., Rosso J. A., (2022), "Treatment of PAH-contaminated soil by persulfate: A Review", *Current Opinion In Chemical Engineering*, 37, 100842.

Munyaneza J., Jia Q., Qaraah F. A., Hossain M. F., Wu C., Zhen H., Xiu G., (2022), "A review of atmospheric microplastics pollution: in-depth sighting of sources, analytical methods, physiognomies, transport and risks", *Science Of The Total Environment*, 822, 153339.

Nalbone L., Panebianco A., Giarratana F., Russell M., (2021), "Nile red staining for detecting microplastics in biota: preliminary evidence", *Marine Pollution Bulletin*, 172, 112888.

Napper I. E., Thompson R. C., (2016), “Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: effects of fabric type and washing conditions”, *Marine Pollution Bulletin*, 112(1–2), 39–45.

Ngoubeyou P. S. K., Wolkersdorfer C., Ndibewu P. P., Augustyn W., (2022), “Toxicity of polychlorinated biphenyls in aquatic environments—A review”, *Aquatic Toxicology*, 106284.

Nguyen N. B., Kim M.-K., Le Q. T., Ngo D. N., Zoh K.-D., Joo S.-W., (2021), “spectroscopic analysis of microplastic contaminants in an urban wastewater treatment plant from seoul, South Korea”, *Chemosphere*, 263, 127812.

Odabasi M., Bayram A., Elbir T., Seyfioglu R., Dumanoglu Y., Bozlaker A., Demircioglu H., Altiok H., Yarkin S., Cetin B., (2009), “Electric arc furnaces for steel-making: hot spots for persistent organic pollutants”, *Environmental Science & Technology*, 43(14), 5205–5211.

Odabasi M., Cetin B., Bayram A., (2015), “Persistent organic pollutants (POPs) on fine and coarse atmospheric particles measured at two (urban and industrial) sites”, *Aerosol And Air Quality Research*, 15(5), 1894–1905.

Odabasi M., Dumanoglu Y., Ozgunerge Falay E., Tuna G., Altiok H., Kara M., Bayram A., Tolunay D., Elbir T., (2016), “Investigation of spatial distributions and sources of persistent organic pollutants (POPs) in a heavily polluted industrial region using tree components”, *Chemosphere*, 160, 114–125.

Onopiuk A., Kołodziejczak K., Szpicer A., Wojtasik-Kalinowska I., Wierzbicka A., Półtorak A., (2021), “Analysis of factors that influence the PAH profile and amount in meat products subjected to thermal processing”, *Trends In Food Science & Technology*, 115, 366–379.

Oßmann B. E., Sarau G., Holtmannspötter H., Pischetsrieder M., Christiansen S. H., Dicke W., (2018), “Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water”, *Water Research*, 141, 307–316.

Ouyang X., Xia M., Shen X., Zhan Y., (2019), “Pollution characteristics of 15 gas- and particle-phase phthalates in indoor and outdoor air in Hangzhou”, *Journal Of Environmental Sciences*, 86, 107–119.

Paatero P., Hopke P. K., (2003), “Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models”, *Analytica Chimica Acta*, 490(1–2), 277–289.

Paatero P., Juntto S., (2000), “Determination of underlying components of a cyclical time series by means of two-way and three-way factor analytic techniques”, *Journal Of Chemometrics*, 14(3), 241–259.

Pathak S., Sakhiya A. K., Anand A., Pant K. K., Kaushal P., (2022), “A state-of-the-art review of various adsorption media employed for the removal of toxic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): an approach towards a cleaner environment”, *Journal Of Water Process Engineering*, 47, 102674.

Pauly J. L., Stegmeier S. J., Allaart H. A., Cheney R. T., Zhang P. J., Mayer A. G., Streck R. J., T C, P. R., (1998), “Inhaled cellulosic and plastic fibers found in human lung tissue”, (Vol. 7) *Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention* : a Publication of the American Association for Cancer Research, Cosponsored by the American Society of Preventive Oncology.

Pietroń W. J., Małagocki P., (2017), “Quantification of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in food. a review”, *Talanta*, 167, 411–427.

Polissar A. V., Hopke P. K., Poirot R. L., (2001), “Atmospheric aerosol over vermont: chemical composition and sources”, *Environmental Science & Technology*, 35(23), 4604–4621.

Pozo K., Harner T., Rudolph A., Oyola G., Estellano V. H., Ahumada-Rudolph R., Garrido M., Pozo K., Mabilia R., Focardi S., (2012), “Survey of persistent organic pollutants (POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere of rural, urban and industrial areas of concepción, chile, using passive air samplers”, *Atmospheric Pollution Research*, 3(4), 426–434.

Prata J. C., (2018), “Airborne microplastics: consequences to human health?”, *Environmental Pollution*, 234, 115–126.

Prata J. C., Castro J. L., Da Costa J. P., Duarte A. C., Cerqueira M., Rocha-Santos T., (2020), “An easy method for processing and identification of natural and synthetic microfibers and microplastics in indoor and outdoor air”, *Methodsx*, 7, 100762.

Prata J. C., Reis V., Matos J. T. V., Da Costa J. P., Duarte A. C., Rocha-Santos T., (2019), “A new approach for routine quantification of microplastics using Nile red and automated software (MP-VAT)”, *Science Of The Total Environment*, 690, 1277–1283.

Primpke S., Booth A. M., Gerdt G., Gomiero A., Kögel T., Lusher A., Strand J., Scholz-Böttcher B. M., Galgani F., Provencher J., Aliani S., Patankar S., Vorkamp K., (2023), “Monitoring of microplastic pollution in the arctic: recent developments in polymer identification, quality assurance and control, and data reporting”, *Arctic Science*, 9(1), 176–197.

Primpke S., Cross R. K., Mintenig S. M., Simon M., Vianello A., Gerdt G., Vollertsen J., (2020), “Toward the systematic identification of microplastics in the environment: evaluation of a new independent software tool (simple) for spectroscopic analysis”, *Applied Spectroscopy*, 74(9), 1127–1138.

Rajput N., Lakhani A., (2009), “Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons at an industrial site in India”, *Environmental Monitoring And Assessment*, 150(1–4), 273–284.

Raju S., Carbery M., Kuttykattil A., Senthirajah K., Lundmark A., Rogers Z., SCB, S., Evans G., Palanisami T., (2020), “Improved methodology to determine the fate and transport of microplastics in a secondary wastewater treatment plant”, *Water Research*, 173, 115549.

Ríos J. M., Lana N. B., Berton P., Ciocco N. F., Altamirano J. C., (2015), “Use of wild trout for PBDE assessment in freshwater environments: review and summary of critical factors”, *Emerging Contaminants*, 1(1), 54–63.

- Rochman C. M., Lewison R. L., Eriksen M., Allen H., Cook A.-M., Teh S. J., (2014), "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish tissue may be an indicator of plastic contamination in marine habitats", *Science Of The Total Environment*, 476–477, 622–633.
- Rudel R. A., Dodson R. E., Perovich L. J., Morello-Frosch R., Camann D. E., Zuniga M. M., Yau A. Y., Just A. C., Brody J. G., (2010), "Semivolatile endocrine-disrupting compounds in paired indoor and outdoor air in two Northern California Communities", *Environmental Science & Technology*, 44(17), 6583–6590.
- Ruge Z., Muir D., Helm P., Lohmann R., (2015), "Concentrations, trends, and air–water exchange of PAHs and PBDEs derived from passive samplers in lake superior in 2011", *Environmental Science & Technology*, 49(23), 13777–13786.
- Sadiktsis I., Bergvall C., Johansson C., Westerholm R., (2012), "Automobile tires—a potential source of highly carcinogenic dibenzopyrenes to the environment", *Environmental Science & Technology*, 46(6), 3326–3334.
- Salihoglu G., Tasdemir Y., Salihoglu N. K., Baskaya H. S., Aksoy E., (2013), "Seasonal variations of polychlorinated biphenyls in surface soils and air–soil exchange in Bursa, Turkey", *Archives Of Environmental Contamination And Toxicology*, 65(4), 619–634.
- Sanli G., Celik S., Joubi V., Tasdemir Y., (2023), "Concentrations, phase exchanges and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Bursa-Turkey", *Environmental Research*, 232, 116344.
- Sari M. F., Esen F., Cetin B., (2023), "Concentration levels, spatial variations and exchanges of polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air, surface water and sediment in Bursa, Türkiye", *Science Of The Total Environment*, 880, 163224.
- Saud S., Yang A., Jiang Z., Ning D., Fahad S., (2023), "New insights in to the environmental behavior and ecological toxicity of microplastics", *Journal Of Hazardous Materials Advances*, 10, 100298.
- Schymanski D., Goldbeck C., Humpf H.-U., Fürst P., (2018), "Analysis of microplastics in water by micro-raman spectroscopy: release of plastic particles from different packaging into mineral water", *Water Research*, 129, 154–162.
- Scircle A., Cizdziel J. V., Missling K., Li L., Vianello A., (2020), "Single-Pot method for the collection and preparation of natural water for microplastic analyses: microplastics in the Mississippi river system during and after historic flooding", *Environmental Toxicology And Chemistry*, 39(5), 986–995.
- Setälä O., Fleming-Lehtinen V., Lehtiniemi M., (2014), "Ingestion and transfer of microplastics in the planktonic food web", *Environmental Pollution*, 185, 77–83.
- Shim W. J., Song Y. K., Hong S. H., Jang M., (2016), "Identification and quantification of microplastics using Nile red staining", *Marine Pollution Bulletin*, 113(1–2), 469–476.
- Shruti V. C., Pérez-Guevara F., Elizalde-Martínez I., Kutralam-Muniasamy G., (2021), "Current trends and analytical methods for evaluation of microplastics in stormwater", *Trends In Environmental Analytical Chemistry*, 30, E00123.

Shruti V. C., Pérez-Guevara F., Roy P. D., Kuttralam-Muniasamy G., (2022), “Analyzing microplastics with Nile red: emerging trends, challenges, and prospects”, *Journal Of Hazardous Materials*, 423, 127171.

Simcik M. F., Basu I., Sweet C. W., Hites R. A., (1999), “Temperature dependence and temporal trends of polychlorinated biphenyl congeners in the Great Lakes atmosphere”, *Environmental Science & Technology*, 33(12), 1991–1995.

Singh L., Agarwal T., Simal-Gandara J., (2020), “PAHs, diet and cancer prevention: cooking process driven-strategies”, *Trends In Food Science & Technology*, 99, 487–506.

Singla M., Díaz J., Broto-Puig F., Borrós S., (2020), “Sorption and release process of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) from different composition microplastics in aqueous medium: solubility parameter approach”, *Environmental Pollution*, 262, 114377.

Sjollema S. B., Redondo-Hasselerharm P., Leslie H. A., Kraak M. H. S., Vethaak A. D., (2016), “Do plastic particles affect microalgal photosynthesis and growth?”, *Aquatic Toxicology*, 170, 259–261.

Škrbić B. D., Ji Y., Đurišić-Mladenović N., Zhao J., (2016), “Occurrence of the phthalate esters in soil and street dust samples from the Novi Sad City area, Serbia, and the influence on the children’s and adults’ exposure”, *Journal Of Hazardous Materials*, 312, 272–279.

Śmiełowska M., Zabiegała B., (2020), “Current trends in analytical strategies for determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in samples with different matrix compositions – part 1.: screening of new developments in sample preparation”, *Trac Trends In Analytical Chemistry*, 132, 115255.

Song Y.K., Hong S.H., Jang M., Han G.M., Rani M., Lee J., Shim W.J., (2015), “A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples”, *Mar. Pollut. Bull.*, 93, 202–209.

Stanton T., Johnson M., Nathanail P., Gomes R. L., Needham T., Burson A., (2019), “Exploring the efficacy of Nile red in microplastic quantification: a costaining approach”, *Environmental Science & Technology Letters*, 6(10), 606–611.

Syafei, A. D., Nurasrin N. R., Assomadi A. F., Boedisantoso R., (2019), “Microplastic pollution in the ambient air of Surabaya, Indonesia”, *Current World Environment*, 14(2), 290.

Takeuchi S., Kojima H., Saito I., Jin K., Kobayashi S., Tanaka-Kagawa T., Jinno H., (2014), “Detection of 34 plasticizers and 25 flame retardants in indoor air from houses in Sapporo, Japan”, *Science Of The Total Environment*, 491–492, 28–33.

Tang G., Liu M., Zhou Q., He H., Chen K., Zhang H., ... Cai M., (2018), “Microplastics and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Xiamen coastal areas: implications for anthropogenic impacts”, *Science of the Total Environment*, 634, 811–820.

Teil M. J., Blanchard M., Chevreuil M., (2006), “Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France)”, *Science Of The Total Environment*, 354(2–3), 212–223.

Teil M.-J., Moreau-Guigon E., Blanchard M., Alliot F., Gasperi J., Cladière M., Mandin C., Moukhtar S., Chevreuil M., (2016), “Endocrine Disrupting Compounds In Gaseous And Particulate Outdoor Air Phases According To Environmental Factors”, *Chemosphere*, 146, 94–104.

The Lancet Planetary Health. (2017), “Microplastics And Human Health—An Urgent Problem”, *The Lancet Planetary Health*, 1(7), E254.

Tian Y.-Z., Li W.-H., Shi G.-L., Feng Y.-C., Wang Y.-Q., (2013), “Relationships between PAHs and PCBs, and quantitative source apportionment of PAHs toxicity in sediments from fenhe reservoir and watershed”, *Journal Of Hazardous Materials*, 248–249, 89–96.

Tran T. M., Le H. T., Minh T. B., Kannan K., (2017), “Occurrence of phthalate diesters in indoor air from several northern cities in Vietnam, and its implication for human exposure”, *Science Of The Total Environment*, 601–602, 1695–1701.

Tsapakis M., Stephanou E. G., (2005), “Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution”, *Environmental Pollution*, 133(1), 147–156.

U.S. EPA., (2008), “EPA's Report on the Environment (ROE) (2008 Final Report)”, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/600/R-07/045F (NTIS PB2008-112484).

Valine A. E., Peterson A. E., Horn D. A., Scully-Engelmeyer K. M., Granek E. F., (2020), “Microplastic Prevalence in 4 oregon rivers along a rural to urban gradient applying a cost-effective validation technique”, *Environmental Toxicology And Chemistry*, 39(8), 1590–1598.

Van Raamsdonk L. W. D., Van Der Zande M., Koelmans A. A., Hoogenboom R. L. A. P., Peters R. J. B., Groot M. J., Peijnenburg A. A. C. M., Weesepeel Y. J. A., (2020), “Current insights into monitoring, bioaccumulation, and potential health effects of microplastics present in the food Chain”, *Foods*, 9(1), 72.

Vandermeersch G., Van Cauwenberghe L., Janssen C. R., Marques A., Granby K., Fait, G., Kotterman M. J. J., Diogène J., Bekaert K., Robbens J., Devriese L., (2015), “A critical view on microplastic quantification in aquatic organisms”, *Environmental Research*, 143, 46–55.

Wagner M., Scherer C., Alvarez-Muñoz D., Brennholt N., Bourrain X., Buchinger S., Fries E., Grosbois C., Klasmeier J., Marti T., Rodriguez-Mozaz S., Urbatzka R., Vethaak A. D., Winther-Nielsen M., Reifferscheid G., (2014), “Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know”, *Environmental Sciences Europe*, 26(1), 12.

Wang B., Zhao Y., Lan Z., Yao Y., Wang L., Sun H. (2016), “Sampling methods of emerging organic contaminants in indoor air”, *Trends In Environmental Analytical Chemistry*, 12, 13–22.

Wang G., Han B., Wang Y., Liu J., Zheng Y., Zheng L., Lu Z., (2023), “Distribution, source, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Dingzi Bay, China”, *Journal Of Sea Research*, 193, 102387.

Wang L.-C., Lin J. C.-T., Dong C.-D., Chen C.-W., Liu T.-K., (2021), “The sorption of persistent organic pollutants in microplastics from the coastal environment”, *Journal Of Hazardous Materials*, 420, 126658.

Wang X., Liu K., Zhu L., Li C., Song Z., Li D., (2021), “Efficient transport of atmospheric microplastics onto the continent via the East Asian summer monsoon”, *Journal of hazardous materials*, 414, 125477.

Wang P., Wang S. L., Fan C. Q., (2008), “Atmospheric distribution of particulate- and gas-phase phthalic esters (PAEs) in a metropolitan city, Nanjing, East China”, *Chemosphere*, 72(10), 1567–1572.

Wang S., Ji Y., Zhao J., Lin Y., Lin Z., (2020), “Source apportionment and toxicity assessment of pm2.5-bound pahs in a typical iron-steel industry city in Northeast China By PMF-ILCR”, *Science Of The Total Environment*, 713, 136428.

Wang T., Qu L., Luo D., Ji X., Ma Z., Wang Z., Dahlgren R. A., Zhang M., Shang X., (2023), “Microplastic pollution characteristics and its future perspectives in the Tibetan Plateau”, *Journal Of Hazardous Materials*, 457, 131711.

Wang W., Ge J., Yu X., Li H., (2020), “Environmental fate and impacts of microplastics in soil ecosystems: progress and perspective”, *Science Of The Total Environment*, 708, 134841.

Wang W., Simonich S., Giri B., Chang Y., Zhang Y., Jia Y., Tao S., Wang R., Wang B., Li W., Cao J., Lu, X., (2011), “Atmospheric concentrations and air–soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in remote, rural village and urban areas of Beijing–Tianjin region, North China”, *Science Of The Total Environment*, 409(15), 2942–2950.

Wen X., Yang Y., Zeng F., Huang D., (2016), “Influence of temperature and airflow on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by simulated self-combustion of coal partings”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 3601–3609.

Wolska L., Mechlińska A., Rogowska J., Namieśnik J., (2014), “Polychlorinated biphenyls (PCBs) in bottom sediments: identification of sources”, *Chemosphere*, 111, 151–156.

Wright S. L., Kelly F. J., (2017), “Plastic and human health: a micro issue?”, *Environmental Science & Technology*, 51(12), 6634–6647.

Wright S. L., Thompson R. C., Galloway T. S., (2013), “The physical impacts of microplastics on marine organisms: a review”, *Environmental Pollution*, 178, 483–492.

Xia B., Zhang J., Zhao X., Feng J., Teng Y., Chen B., ... Qu K., (2020), “Polystyrene microplastics increase uptake, elimination and cytotoxicity of decabromodiphenyl ether (BDE-209) in the marine scallop *Chlamys farreri*”, *Environmental Pollution*, 258, 113657.

Xie Y., Berkowitz C. M., (2006), “The use of positive matrix factorization with conditional probability functions in air quality studies: an application to hydrocarbon emissions in Houston, Texas”, *Atmospheric Environment*, 40(17), 3070–3091.

- Yan D., Wu S., Zhou S., Tong G., Li F., Wang Y., Li B., (2019), “Characteristics, sources and health risk assessment of airborne particulate PAHs in Chinese cities: a review”, *Environmental Pollution*, 248, 804–814.
- Yu X., Liu B., Yu Y., Li H., Li Q., Cui Y., Ma Y., (2023), “Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in household dust: a systematic review on spatio-temporal distribution, sources, and health risk assessment”, *Chemosphere*, 314, 137641.
- Yurdakul S., Çelik I., Çelen M., Öztürk F., Cetin, B., (2019), “Levels, temporal/spatial variations and sources of PAHs and PCBs in soil of a highly industrialized area”, *Atmospheric Pollution Research*, 10(4), 1227–1238.
- Zeng F., Cui K., Xie Z., Liu M., Li Y., Lin Y., Zeng Z., Li F., (2008), “Occurrence of phthalate esters in water and sediment of urban lakes in a subtropical city, Guangzhou, South China”, *Environment International*, 34(3), 372–380.
- Zeng F., Lin Y., Cui K., Wen J., Ma Y., Chen H., Zhu F., Ma Z., Zeng Z., (2010), “Atmospheric deposition of phthalate esters in a subtropical city”, *Atmospheric Environment*, 44(6), 834–840.
- Zhang B., Rong Y., Yong R., Qin D., Li M., Zou G., Pan J., (2022), “Deep learning for air pollutant concentration prediction: a review”, *Atmospheric Environment*, 290, 119347.
- Zhang H., Zhou Q., Xie Z., Zhou Y., Tu C., Fu C., ... Luo Y., (2018), “Occurrences of organophosphorus esters and phthalates in the microplastics from the coastal beaches in north China”, *Science of the total environment*, 616, 1505-1512.
- Zhang Q., Zhao Y., Du F., Cai H., Wang G., Shi H., (2020), “Microplastic fallout in different indoor environments”, *Environmental Science & Technology*, 54(11), 6530–6539.
- Zhang X., Saini A., Hao C., Harner T., (2020), “Passive air sampling and nontargeted analysis for screening pop-like chemicals in the atmosphere: opportunities and challenges”, *Trac Trends In Analytical Chemistry*, 132, 116052.
- Zhao M., Zhang Y., Ma W., Fu Q., Yang X., Li C., Zhou B., Yu Q., Chen L., (2013), “Characteristics and ship traffic source identification of air pollutants in China’s largest port”, *Atmospheric Environment*, 64, 277–286.
- Zhao W., Hopke P. K., Karl T., (2004), “Source identification of volatile organic compounds in Houston, Texas”, *Environmental Science & Technology*, 38(5), 1338–1347.
- Zheng X., Sun R., Dai Z., He L., Li C., (2023), “Distribution and risk assessment of microplastics in typical ecosystems in the South China sea”, *Science Of The Total Environment*, 883, 163678.
- Zhu M., Yuan Y., Yin H., Guo Z., Wei X., Qi X., Liu H., Dang Z., (2022), “Environmental contamination and human exposure of polychlorinated biphenyls (PCBs) in China: a review”, *Science Of The Total Environment*, 805, 150270.
- Zhu X., Huang W., Fang M., Liao Z., Wang Y., Xu L., Mu Q., Shi C., Lu C., Deng H., Dahlgren R., Shang X., (2021), “Airborne microplastic concentrations in five megacities of northern and southeast China”, *Environmental Science & Technology*, Acs.Est.1c03618.

Zhu Z., Ji Y., Zhang S., Zhao J., Zhao J., (2016), “Phthalate ester concentrations, sources, and risks in the ambient air of Tianjin, China”, *Aerosol And Air Quality Research*, 16(9), 2294–2301.

Ziajahromi S., Neale P. A., Rintoul L., Leusch F. D. L., (2017), “Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: development of a new approach to sample wastewater-based microplastics”, *Water Research*, 112, 93–99.

Zundel C. G., Ryan P., Brokamp C., Heeter A., Huang Y., Strawn J. R., Marusak H. A., (2022), “Air pollution, depressive and anxiety disorders, and brain effects: a systematic review”, *Neurotoxicology*, 93, 272–300.

Zuo Q., Duan Y. H., Yang Y., Wang X. J., Tao S., (2007), “Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in Tianjin, China”, *Environmental Pollution*, 147(2), 303–310.



ÖZGEÇMİŞ

Işıl ÇELİK SAĞLAM 2013 yılında Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünü bitirdi. 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde yüksek lisansa başlayıp 2017 yılında mezun oldu. 2017 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora eğitimine başladı. 2018 yılından beri Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.



