

Çevresel Mikroplastik Analizlerindeki Geri Kazanımı Değerlendirmeye Yönelik Bir Ön Çalışma

İrem Öztürk¹, Dilara Cinci¹, Fatma Nur Eraslan¹, Mansoor Ahmad Bhat¹, Eftade O. Gaga¹, Kadir Gedik^{1,2*}

¹Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 26555, Eskişehir.

²Eskişehir Teknik Üniversitesi, Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi, 26555, Eskişehir.

Özet

Mikroplastikler (MP'ler); fizikokimyasal özellikleri, yapısal bileşenleri, kirleticilere yönelik taşıyıcı rolü ve muhtemel sağlık etkileri nedeniyle küresel bir endişe olarak dikkat çekmektedir. MP varlığı, seviyesi ve dağılımına odaklanan araştırmalarda, analizlerdeki kalite güvencesi bağlamında sertifikalı referans malzeme veya standart metod henüz oluşturulmadığından geri kazanım çalışmalarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada, toprak ve hava ortamındaki MP analizlerine yönelik geri kazanım verimliliğinin analit ekleme yaklaşımıyla değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Geri kazanım çalışmaları, Eskişehir Teknik Üniversitesi kampüsü bahçesinden alınan toprak ve bina iç ortamından alınan toz numunelerinin 1-5 mm boyut aralığında olacak şekilde elenerek sayı veya kütle bazında polietilen (PE) türü (<1000 µm) mikroplastiklerin eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Sırasıyla, yoğunluk ayırımı (NaCl, 1.2 g/cm³) ve organik giderimi (%30 H₂O₂) gibi bir dizi deneysel süreçten geçen numunelerdeki muhtemel MP'ler stereo mikroskopla görsel olarak incelenmiş ve sonrasında Zayıflatılmış toplam yansıma (ATR)-Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrometresi ile tanımlanmıştır. Toprak ve toz numunelerinde sırasıyla, 57-4989 µm ve 36.2-2636 µm arasında değişen boyutlarda, ortalama 1.43±0.574 adet/g ve 5500±2531 adet/g düzeyinde, yoğun olarak lif ve parça şeklinde, Polietilen, Tencel, Poliasetilen (>70 eşleşme oranı) türü MP tespit edilmiştir. Geri kazanım çalışmalarında, numunelere kütlece PE eklenen denemelerde ortalama %75, sayıca PE eklenen denemelerde ise %100 geri kazanım oranına ulaşılmıştır. MP analizlerine etki eden faktörler açısından değerlendirmenin de yapıldığı geri kazanım çalışmaları, güncel literatür bağlamında öneriler oluşturularak irdelemiştir.

Anahtar Sözcükler

Polimerik Partikül, Hava, İç Ortam Toz, Toprak, FTIR, Kalite Güvencesi

A Preliminary Study to Evaluate Recovery in Environmental Microplastic Analysis

Abstract

Microplastics (MPs) have attracted attention as a global concern due to their physicochemical properties, structural components, role as vectors for pollutants and potential health impacts. In studies focusing on the occurrence, levels, and distribution of MPs, there is a need for recovery studies since certified reference materials or standard methods have not yet been established for quality assurance in analyses. In this study, it was aimed to evaluate the recovery efficiency of MP analyses in soil and air matrices using an analyte addition approach. Recovery studies were carried out by soil samples taken from the garden of Eskişehir Technical University campus and dust samples taken from the indoor environment of the building in the size range of 1-5 mm with the addition of polyethylene (PE) type (<1000 µm) microplastics on a number or mass basis. MPs in the samples, which underwent a series of experimental processes, such as density separation (NaCl) and organic removal (30% H₂O₂), were later visually inspected with a stereo microscope and then identified with an Attenuated Total Reflectance (ATR)-Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometer. Polyethylene, Tencel, and Polyacetylene (>70% matching rate) type MPs were detected in soil and dust samples, mainly in the form of fibers and fragments, with sizes ranging between 57.0-4989 µm and 36.2-2636 µm, with an average of 1.43±0.574 MP/g and 5500±2531 MP/g, respectively. In the recovery studies, an average recovery rate of 75% was achieved in trials where PE was added to the samples by mass and 100% in trials where PE was added by number. The recovery studies, which were also evaluated in terms of the factors affecting MP analysis, were examined in the context of current literature, and recommendations were made.

Keywords

Polymeric Particle, Air, Indoor Dust, Soil, FTIR, Quality Assurance

* Sorumlu Yazar: Tel: +90 (222) 2138759 - 2138141 Faks: +90 (222) 3239501
E-posta: irmozturk98@gmail.com (Öztürk İ), dilaracinci0@gmail.com (Cinci D),
fatmanureraslan@ogr.eskisehir.edu.tr (Eraslan F.N),
mansoorahmadbhat@ogr.eskisehir.edu.tr (Bhat M.A),
egaga@eskisehir.edu.tr (Gaga E.O), kgedik@eskisehir.edu.tr (Gedik K)

Gönderim Tarihi / Received : 12/04/2023

Kabul Tarihi / Accepted : 15/09/2023

1. Giriş

Düşük maliyetli, dayanıklı ve kolay işlenebilir bir malzeme olan plastiklere yönelik talep toplumsal ihtiyaçlarla orantılı olarak artmaktadır. Küresel çapta artan plastik üretimi ve buna bağlı oluşan plastik atıkların çevresel ortamlarda birikimi, plastiklerin çevre üzerindeki etkileri konusundaki endişeleri beraberinde getirmiştir. Çevresel ortamlarda biriken atık miktarı ise plastik atıkların geri dönüşümü ve işlenmesindeki sınırlılıklar (Crawford & Quinn, 2017) nedeniyle içinde yaşadığımız “plastik çağ” döneminde büyük hacimlere ulaşmıştır. Plastik malzemeler veya atıklar çevrede, özelliklerini ve yaşlanma (aging) durumlarını değiştirebilecek fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilere maruz kalabilmektedir. Makro boyutlu plastikler mekanik aşınma, oksidasyon, hidroliz, fotodegradasyon ve biyolojik bozunma gibi faktörlerin etkisi altında yapısal polimer türüne, çevresel ortama ve mikrobiyal popülasyon varlığına bağlı olarak değişebilen nitelikte bozunmaya uğrayarak daha küçük parçalara (partiküllere) dönüşmektedir (Crawford & Quinn, 2017; Bao vd., 2022; Bhat vd., 2023a). Yüzey alanı/hacim oranı artan sentetik polimerik partiküllerin çoğu ultraviyole ve görünür ışığın neden olduğu yaşlanmaya karşı hassas olduğundan ağır metal ve kalıcı organik kirleticiler gibi çevresel kirleticileri adsorbe etme ve taşıma (vektör) özellikleri gelişmektedir (Bhat vd., 2022a; Bhat vd., 2022b). Ayrıca, nano boyutlara inen polimerik partiküllerin hücre zarına daha kolay nüfuz edebildiği ve canlı dokularına girerek organizmaların fizyolojik işlevini bozabildiği, besin zincirinde birikebildiğinden muhtemel sağlık etkileri konusunda endişeler barındırmaktadır. Polimerik partiküllere yeme-içme yoluyla maruziyetin insan sağlığı üzerindeki doğrudan etkileri büyük ölçüde bilinmemekle birlikte, muhtemel risklerini anlamak ve plastik kirliliğinin ekosistem ve insan sağlığı üzerindeki etkilerini azaltmaya yönelik çözüm önerileri geliştirmek için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır (Chang vd., 2020).

Fiziksel ve kimyasal faktörlerle mikro/nano boyutlara parçalanan plastiklerle birlikte hayatımıza, yaklaşık 20 yıllık bir geçmişi olan “mikroplastik (MP<5 mm)” kavramı girmiştir (Thompson vd., 2004). Nispeten yeni bir kavram olan “nanoplastik (<1 µm)” ise henüz yaygın olarak ölçülemeyen muazzam miktarı ve olası sağlık riski barındıran nano boyutlu polimerik partikülleri ifade etmektedir (Bhat vd., 2023b). İlk defa 2004 yılında tanımlanan (Thompson vd., 2004) mikro boyutlu plastik atıklara dair bilimsel yayınlar için 2018 yılı kırılma noktası olmuş ve ekspanansiyel artışla yıllık yaklaşık %70 büyüme oranına ulaşılmıştır (Ebrahimi vd., 2022). Günümüzde, MP çalışmalarının %96’sından fazlası deniz/su ekosistemleri üzerine olup bu ortamlardaki MP’lerin büyük çoğunluğunun kara kaynaklı olduğu, ancak karasal ekosistemdeki MP araştırmalarına yeterince odaklanılmadığı ifade edilmektedir (Xu vd., 2020). Ayrıca, MP kirliliği üzerine yapılan derleme veya yazılan kitapların ortak bulgusu dış ve iç ortam hava kirliliği, toprak kirliliği, iş sağlığı ve halk sağlığı etkilerine yönelik çalışmaların henüz yeteri düzeyde olmadığı yönündedir (Crawford & Quinn, 2017; Kelly & Fussell, 2020; Amato-Lourenco vd., 2020). MP alanındaki araştırmalar çok hızlı artış gösterse de metodolojik açıdan benzer uygulamalara sahip yoğunluk farkına ve organik madde giderimine dayalı deneysel ön işlemlerin hava, su, toprak gibi farklı çevresel matrislerde izlendiği görülmektedir. MP analizleri açısından ayrı bir önem atfedilmesi gereken bu durum, farklı matrislere yönelik standart yöntemler henüz geliştirilemediği için araştırmaya açık bir alandır. 2015 yılında su ve sediman ortamındaki MP analizlerine yönelik rehber (Masura vd., 2015) hazırlanmasıyla başlayan standartlaşma gayreti Kershaw vd. (2019), Wendt-Potthoff vd. (2020), ISO (örn. ISO/AWI 5667-27, ISO/DIS 24187, ISO/TR 21960) ve ASTM (örn. ASTM WK72349, ASTM WK74436, ASTM WK70831, ASTM WK67788) tarafından hazırlanan veya taslak aşamasında olan kılavuz ve standartlarla hala devam etmektedir. MP varlığı ve karakterizasyonu ve de buna bağlı kirlilik boyutunun ortaya konulabilmesi, güvenilir bir şekilde izlenebilmesi ve elde edilen verilerin karşılaştırılabilmesi için araştırmaların önündeki en büyük eksikliklerden olan standart (saha/laboratuvar) çalışma talimatları veya analizlerdeki kalite güvencesi gerekliliklerinden olan standart referans malzemelere (Seghers vd., 2022) yönelik adımların atılması gerekmektedir (International Standard Organization, 2023).

Kalite güvencesinin bir ölçüsü olarak “ekle-geri kazan” yaklaşımıyla sınırlı sayıda MP çalışmasında uygulanan deneysel geri kazanım yaklaşımı hususunda çevresel matris veya polimer morfolojisine bağlı değerlendirmeler yapılmıştır (Dimante-Deimantovica vd., 2022; Cui vd., 2022). Bunlar içerisinde, hava ve toprak ortamındaki MP araştırmalarına yönelik geri kazanım çalışmalarına olan ihtiyaç dikkat çekmektedir (International Standard Organization, 2020; Way vd., 2022). Çevresel MP yayınları içerisinde yavaş büyüme eğilimine sahip toprak ortamı için MP tespit/analiz süreçlerinin geliştirilmesi (Ya-di vd., 2022) ve hava ortamındaki MP’ler için geri kazanım verimliliğinin niceliğinin güçlendirilmesine (Wright vd., 2021) yönelik uygulanabilir ve tekrarlanabilir deney protokollerinden elde edilen verilerin doğrulanarak insan ve ekosistem sağlığı için tehdit unsuruna dönüşen MP’lerin buldukları ortamdan etkin bir şekilde izole ve kantite edilmesi, analiz süreçlerinin önemli bir basamağı olan kalite kontrol/kalite güvencesi hususlarına katkı sağlanması gerekmektedir (Dorau vd. 2023). Henüz matris uyumlu referans malzemelerin olmadığı MP analizlerindeki kalite güvencesinin değerlendirildiği bu çalışmada, toprak ve hava (çöken toz) ortamı esas alınarak analit ekleme yaklaşımıyla geri kazanım verimliliğinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda, geri dönüştürülmüş polietilen (PE) kullanılarak sayı veya kütle bazlı MP geri kazanım deneyleri tasarlanmış, stereo mikroskop ve Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrometresi ile değerlendirilen sonuçlar analizlerdeki kalite güvencesine etki eden faktörler bağlamında irdelenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Kimyasallar, Mikroplastikler ve Çevresel Ortam Numuneleri

Deneysel süreçlerde NaCl (Chem Pure), H₂O₂ (%30, Merck) kimyasalları kullanılmıştır. Geri kazanım deneylerinde kullanılan MP parçacıkları, ortalama 0.5 cm çapındaki geri dönüştürülmüş polietilen (PE) peletlerin (0.91-0.97 g/cm³) Lavion Grinder marka cihazda öğütülmesiyle elde edilmiştir. Thermo Scientific™ Forma™ 900 Series marka derin dondurucuda -80°C’de dondurulan PE peletler öğütülerek <1000 µm boyutunda mikroplastiklere dönüştürülmüştür.

Çalışmalarda kullanılan toprak numunesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi İki Eylül Kampüsü içerisinde (39° 49' 3.42"K, 30° 32' 7.49"D) insan kullanımına nispeten uzak bir alan yüzeyinden metal aparatla alınarak cam kavanoz içerisinde muhafaza edilmiştir. Hava ortamını temsilen ise üniversite yerleşkesindeki fakülte binalarının iç ortamında çökelen veya biriken toz numuneleri süpürülerek toplanmış ve cam kavanozda saklanmıştır. Toz ve toprak numuneleri önce 5 mm açıklığa sahip elekten sonra ise 1 mm açıklığa sahip elekten geçirildikten sonra arada kalan kısım yine cam kavanozlarda muhafaza edilmiştir.

2.2. Numune Ön İşlem ve MP Analizleri

Numunelerin işlenmesinde ilk adım, hava veya toprak ortamındaki doğal partikül yükü nedeniyle ortamdaki alınan numunelerdeki polimerik partiküllerin analiz öncesi izole edilmesidir. Bu kapsamda NaCl, NaI, ZnCl₂ gibi çeşitli kimyasallar kullanılarak yoğunluk farkına dayalı ayırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Ayırma işlemi için yoğunluğu 1.2 g/cm³ olacak şekilde hazırlanan NaCl (≈ 400 g/L) kullanılmıştır. Beher içerisine alınan 10 g toprak numunesine 40 ml NaCl çözeltisi eklenerek üzeri alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Numuneler 100 rpm hızında 1 saat boyunca çalkalanmıştır. Çalkalayıcıdan alınan numuneler 24 saat boyunca herhangi bir işlem yapılmadan bekletilmiştir. Yoğunluk ayırma işlemi sürecinde NaCl çözeltisinin üzerinde kalan kısım metal cımbız ve kaşık yardımıyla petri kaplarına aktarılmıştır. Metal pens veya kaşığın üzerinde MP kalma ihtimaline karşı malzemeler, filtrelenmiş saf su (GF/A Whatman – 1.6 µm) ile yıkanmış ve petri kaplarının üzerine eklenmiştir. Deneysel süreçteki MP kalıntısını minimize etmek amacıyla behere alınan toprak numunesinin üzerine tekrar 20 ml NaCl çözeltisi eklenip cam çubuk ile karıştırılmış ve 100 rpm hızında 30 dakika boyunca çalkalanmıştır. Çalkalanan numuneler 24 saat boyunca beklemeye bırakıldıktan sonra çözeltinin üst kısmında kalanlar metal kaşık ve pens yardımıyla ilk yoğunluk ayırma deneyinde elde edilen petrilerin üzerine eklenmiştir. Petri kapları etüvde 45°C’de 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Benzer şekilde toz örneklerden 3 mg alınarak 1.2 g/cm³ yoğunluğundaki NaCl çözeltisinden 30 ml eklenmiştir. NaCl eklenen toz örnekleri 24 saat bekletildikten sonra yoğunluk farkından dolayı yüzen kısım pipet yardımıyla çekilerek petri kaplarına aktarılarak etüvde 45°C’de 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır.

İkinci adımda, girişime neden olan organik bileşenleri numuneden uzaklaştırmak için kimyasal ön işlem yapılmıştır. Çevresel numunelerdeki polimerik partikül yapısının bozulmaması için %15 ila %30’luk H₂O₂ çözeltisi kullanılmaktadır (Prata vd., 2019). Petri kabında kurutulmuş toz veya toprak numunelerinin üzerine 10 ml %30’luk H₂O₂ eklenerek etüvde 45°C’de 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Etüvden çıkarılan toz veya toprak numuneleri üzerine filtrelenmiş saf su eklenerek glass fiber (GF/A Whatman - 1,6µm) filtre kullanılan süzme sisteminden geçirilmiştir. Parçacık yüklü filtreler, mikroskop ve FTIR’da incelenmek üzere temiz cam petri kaplarına transfer edilerek analize kadar kabin tipi desikatörde bekletilmiştir.

Numunelerdeki mikroplastiklerin görsel tespiti için AxioCam 105 renkli kamera ile birlikte Axiovision SE64 Rel.4.9.1 yazılımına sahip Carl Zeiss Stemi 508 stereo mikroskop kullanılmıştır. Mikroskop 0.6x, 0.8x, 1x, 1.25x, 1.6x, 2x, 2.5x, 3.2x, 4x ve 5x dahil olmak üzere çeşitli büyütme oranlarına sahiptir. Stereo mikroskop incelemesi sırasında istenmeyen öğeler pens (cımbız) ile uzaklaştırılmış, MP varlığı tespit edilen alanların fotoğrafları Image J 1.53t (Java 1.8.0_345(64-bit)) programıyla incelenmek üzere kaydedilmiştir. Subjektif nitelikteki görsel incelemenin Fourier transform kızılötesi (FTIR) spektrometresi gibi tanımlayıcı analizlerle desteklenmesi gerekmektedir. FTIR spektroskopisi, mikroplastiklerin polimerik bileşiminin tanımlanmasında en yaygın kullanılan tekniktir. Zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) aksesuarı, numunelerin ATR kristali üzerine yerleştirilmesiyle FTIR’da doğrudan ölçülmesine izin veren bir yöntemdir. Bu teknikte, numuneler ATR’ye doğrudan yerleştirilerek incelenebilir. Shimadzu IR Tracer-100 marka ATR-FTIR ile elde edilen spektral ATR-Polimer 2, IRs-Polimer 2 ve T-Polimer 2 kütüphane verisiyle karşılaştırılarak mikroplastığı oluşturan polimer türü tanımlanmıştır. Kızılötesi spektrumları, 16 cm⁻¹lik spektral çözünürlüğe sahip 4000–500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında ölçülmüştür. Her spektrum için 32 tarama gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, analizlerden önce aynı ayarlar uygulanarak havaya karşı (filtre olmadan) arka plan ölçümleri yapılmıştır.

2.3. Geri Kazanım Deneyleri

Geri kazanım çalışmaları, analit ekleme yaklaşımıyla gerçekleştirilmiştir. Yapısındaki MP varlığı incelenen toprak ve toz numunelerine yeşil renkli pelet şeklindeki PE parçacıkları kütle veya sayı bazlı eklenmiştir. 10 g toprak numunesine 10 adet PE eklenirken, 3 mg toz numunesine yaklaşık 0.5 mg PE eklenerek filtrenin önceki ve sonraki ağırlık farkından yararlanılmıştır.

MP geri kazanım oranının hesaplanmasında belirli boyut, şekil ve renge sahip olan PE parçacıkların numunelere sayı veya kütle bazında eklendiği denemelerden elde edilen veriler kullanılmıştır. Yoğunluk ayırma ve organiklerin uzaklaştırılması aşamalarından geçen PE ekli numuneler stereo mikroskop altında görsel olarak incelemiş ve FTIR analizi ile süreç tamamlanmıştır.

2.4. Kontaminasyon Kontrolü

Laboratuvar ortam havası kaynaklı veya kullanılan malzemelerden numunelere karışabilecek MP partikülleri sonuçların doğruluğunu etkileyebilmektedir. Dolayısıyla, kontaminasyonu engellenmek için laboratuvar tezgâhları sürekli temiz tutulmuş, deneylerde plastik malzemeler yerine cam ve metal malzemeler kullanılmıştır. Metal ve cam malzemeler her kullanımdan önce saf su ile yıkanmış ve numunelerin üzeri daima alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Laboratuvar ortamında sentetik olmayan kıyafet kullanımına özen gösterilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Toprakta Mikroplastikler ve Geri Kazanım

Toprak numunesinde mevcut olan MP'lerin morfolojik karakterizasyonu, geri kazanım çalışmaları açısından önem arz etmektedir. Numunelerdeki MP sayısı, boyut aralığı ve şekil dağılımına ait sonuçlar Tablo 1'de sunulmuştur. Yoğunluk ayırma, organik madde giderimi ve filtrasyon gibi bir dizi deneysel süreçten geçen numune, Şekil 1'den görülebileceği üzere kompleks bir yapıya sahiptir. Söz konusu yapı nedeniyle de numunedeki MP'lerin tespiti sınırlanmaktadır.

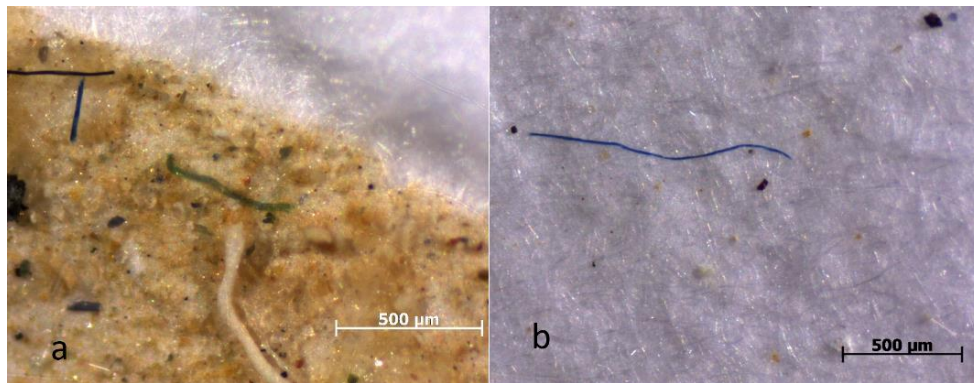
Toprak numunelerinde stereo mikroskopla yapılan görsel incelemeler sonucunda ilk numunede ortalama 1330 ± 1351 μm uzunluğa sahip 15 adet MP, ikinci numunede ortalama 578 ± 378 μm uzunluğa sahip 21 adet MP, üçüncü numunede ortalama 450 ± 411 μm uzunluğa sahip 14 adet MP ve son numunede ise ortalama 1053 ± 893 μm uzunluğa sahip 7 adet MP bulunmuştur. Tablo 1'deki MP boyut aralıkları ve ortalama değerleri incelendiğinde, numuneler deneysel süreç öncesi elenmiş (1-5 mm) olmasına karşın <1 mm boyutlu MP varlığı dikkat çekmektedir. Çevresel ortamlardan elde edilen numunelerin mikroplastik tayini için elenmesi, elekler arasındaki geçiş aşamasında istenen boyutun tutulmamasına (Bhat, 2023) veya parçacık kaybına neden olabilecek niteliktedir (Prume vd., 2021). 1-5 mm arasında olması beklenen MP'ler için <1 mm boyutlu verilere ulaşılması, küçük boyuttaki MP'lerin numune matrisine (örn. organik madde) yapışması veya tutunması ya da küçülen boyutla birlikte mikroplastikler arasında oluşan elektrostatik etkileşim sonucu birleşen/topaklaşan parçacıkların mekanik etkiyle tekrar ayrışması olarak açıklanabilir. Matristeki MP boyut farklılığına bağlı gerçekleşebilen bu durum spektroskopik analizlerde eksik değerlendirme oluşturabilmekte ve toprağın yapısal bileşenlerine dahil olabilen MP'lerin, toprağın diğer bileşenlerinden ayırt edilememesine neden olmaktadır (Thomas vd., 2020). Öte yandan, eleme işlemi sürecinde elek gözeneklerinin tıkanması sonucu daha küçük boyutta MP görmek veya morfolojik açıdan lif, pelet, parça şeklindeki MP'lerin eleme esnasındaki davranışı da farklı olabilmektedir. Sonuç olarak, toprak numunelerinde 57.0 μm ile 4989 μm boyut aralığında değişen boyutta lif, parça ve granül şeklin baskın olduğu pembe, siyah, mavi ve yeşil gibi farklı renklerde muhtemel mikroplastikler gözlemlenmiştir. Bütünsel bağlamda, stereo mikroskop incelemesi neticesinde toprak (10 g) numunesinde 7 ile 21 arasında değişen sayıda ortalama 14.3 ± 5.74 adet MP (1425 ± 574 adet/kg) bulunduğu tahmin edilmektedir.

Mikroplastikler, toprak ortamında yaygın olarak tespit edilmektedir. Kentsel alanlarda zirai faaliyetlerin yapılmadığı topraklardaki MP miktarının 0.0046 ile 719 adet/kg arasında değiştiği tahmin edilmektedir (Jacques & Prosser, 2021). Arazi kullanım amacına bağlı mekansal dağılım açısından değişken ve heterojen niteliğe sahip MP kontaminasyonunun tarım topraklarında <1 adet/kg düzeyinden 42960 adet/kg düzeyine çıkabildiği derlenmiştir (Zhang vd., 2022). You vd. (2022) tarafından yapılan toprak-MP derlemesinde mevcut literatürden hareketle üç MP kategorisi (<1 mm, 1-2 mm ve 2-5 mm) oluşturulmuş ve küresel ölçekte 1-2 mm partikül boyutlarına sahip MP'lerin toprak ortamında yaygın olarak tespit edildiği belirtilmiştir. Ayrıca, toprak ortamında karşılaşılan mikroplastiklerin yaygın türleri arasında polietilen (PE), polipropilen (PP) ve polistiren (PS) öne çıkmaktadır (Yang vd., 2022).

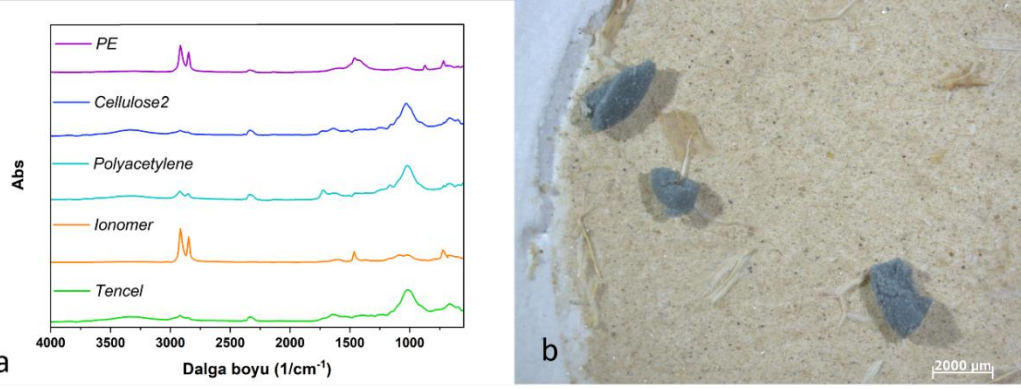
Tablo 1: Toprak numunelerindeki mikroplastiklere ait stereo mikroskop ve FTIR bulguları

Sayı (Adet)	Boyut (Alt-Üst, µm)	Ortalama (µm) ± SS	Şekil	Renk	Polimer Türü	Benzerlik (%)		
Toprak#1	15	57.0-4989	Lif Granül	Siyah	D-PE	93		
				Mavi		D-Tencil	77	
				Kırmızı			D-Cellulose 2	79
				Pembe				
				Yeşil				
Beyaz								
Toprak#2	21	88.1-1488	Lif Parça	Kahverengi	D-PE	92		
				Siyah		D-Cellulose 2	85	
				Mavi			D-Tencil	78
				Kırmızı				
				Pembe				
Yeşil								
Toprak#3	14	86.4-1324	Lif Parça Granül	Siyah	D-Tencil	80		
				Mavi		D-Cellulose 2	76	
				Kırmızı			D-Polyacetylene	78
				Sarı				
				Yeşil				
Kahverengi								
Toprak#4	7	201-2352	Lif Granül	Siyah	D-Tencil	79		
				Mavi				
				Şeffaf				
				Kahverengi				

Numunelerdeki MP türünün tanımlanması amacıyla yapılan ATR-FTIR analizi sonuçları Tablo 1’de sunulmuş olup numunelerde %76 ile %93 arasında değişen benzerlik (eşleşme) oranında Polietilen, Tencil, Cellulose2, Polyacetylene, İonomer1 türü polimerik yapılara rastlanmıştır (Şekil 2-a). Tencil, tekstil sektöründe kullanılan botanik kökenli ve dayanıklı bir organik kumaş türüdür (Devrim, 2019; Nayak vd., 2023), Cellulose2 tekstil ürünlerinin ana kaynağı olarak kullanılmaktadır (Havstad, 2020). Organik bir polimer olan poliasetilen ince, gerilebilir film oluşturma özelliği nedeniyle iletkenliği indüklemeye özelliğinden dolayı elektronik cihazlarda esas olarak katkı maddesi olarak kullanılmış (Dagani, 1981), fakat, kaynağı kesin olarak tespit edilememiştir (Saha vd., 2021; Dagani, 1981). Çalışmada tespit edilen diğer MP türü olan İonomer’in kullanım alanları arasında ise gıda paketleme, tıbbi cihaz ve ekipman imalatı, olta takımı, plastik borular, otomotiv ve elektrikli parçalar, ev eşyaları, mobilya, oyuncak, valiz, giyim ve spor ekipmanlarının yer aldığı daha önceki çalışmalarda belirtilmiştir (Kumkar vd., 2021; Goswami vd., 2020; Karthik, vd. 2018; Tant vd., 2012; Zhang vd., 2018). Tablo 1’de sunulan polimerik tür bulguları çeşitliliği, MP-toprak literatürü ile kıyaslandığında sınırlı (PE sıralamasıyla 5 farklı tür) kalmaktadır. Toprak ortamında yapılan MP çalışmalarının derlendiği güncel bir yayında PE, PP, PS, PET ve PVC sıralamasıyla başlayan toplam 51 farklı türde polimerik yapının tanımlandığı bildirilmektedir (Dorau vd., 2023). Söz konusu farklılık başta örnekleme yapıldığı yer olmak üzere pek çok faktörle ilişkilidir. Çalışmanın amacı doğrultusunda, geri kazanım deneylerinde kullanılacak numunenin mümkünse MP içermemesi, değilse girişim açısından minimum düzey ve çeşitlilikte içermesi gerekmektedir. Öte yandan, başta deneysel adımlar olmak üzere özellikle MP tanımlanmasında kullanılan enstrümental cihazlar ve bu cihazların hassasiyeti önem arz etmektedir. Bu çalışmada kullanılan ATR-FTIR analizi esnasında filtredeki muhtemel MP parçacıklarının tanımlanması için pens kullanılmıştır. Pens ile ATR eklentisi altına yerleştirilme işlemi gözle görülebilen ve filtreden alınabilen parçacıkların fiziksel transferi önemlidir. Dolayısıyla pens, cımbız, pipet gibi araçlar kullanmak yerine filtre yapısında yer alan parçacıkların doğrudan incelenebileceği mikro-FTIR veya Raman gibi cihazların kullanımı önerilmektedir.



Şekil 1: Numunelere ait mikroskop görüntüleri: a) toprak, b) toz



Şekil 2: a) Tespit edilen polimer türlerinin FTIR sonuçları, b) geri kazanım için MP eklenen numune

Literatürdeki MP geri kazanım çalışmalarında sürecin etkinliğini belirleyebilmek adına sayı veya kütle bazında analit ekleme yaklaşımı izlenebilmektedir. Literatürden hareketle, toprak numunelerindeki MP analiz sürecinin etkinliğini değerlendirmek için sayı bazında PE parçacıkları eklenen numuneler hazırlanmıştır (Şekil 2-b). Geri kazanım deneylerine ait sonuçlar Tablo 2’de verilmiştir. Sayıca 10 adet eklenerek yoğunluk ayırma ve organik uzaklaştırma basamaklarından geçen numunelerde PE türü mikroplastiklerin hepsi sayılarak %100 geri kazanım oranına ulaşılmıştır.

Sayı esaslı geri kazanım deneylerinde eklenen MP boyutundan hareketle görsel incelemede aranan hedef nettir. Literatürde, MP boyutundaki artışla orantılı olarak geri kazanım oranının da arttığı belirtilmektedir. Söz konusu artış, eklenen MP boyutu özelinde incelendiğinde >5 mm (makroplastik) ve 1-5 mm boyutundaki MP’lerin kullanıldığı geri kazanım çalışmalarında ortalama olarak sırasıyla %100 ve %84.8 oranı elde edilirken <1 mm MP’lerin kullanıldığı çalışmalarda bu oran %84.5 düzeyindedir (Way vd., 2022). Düşük yoğunluklu polimerlerden olan PE parçacıklarıyla toprak matrisinde yapılan geri kazanım çalışmaları incelendiğinde orta/yüksek yoğunluklu polimer gruplarına (PVC, PET vb.) kıyasla daha düşük geri kazanım verimine ulaşılmış (Scopetani vd., 2020), sayıca eklenen MP miktarına bağlı olarak geri kazanım veriminin arttığı gözlenmiştir. Literatürdeki geri kazanım verimlerine bakıldığında ulaşılan yüzdeler arasında sayı ve kütle bazında bir fark görülmektedir (Tablo 2). Deneysel açıdan ön işlem (eleme, yoğunluk ayırımı ve organik madde giderimi) basamaklarına ve MP boyutuna bağlı kayıplar önem arz etmektedir. Dolayısıyla, numune özelliklerine ve numunede var olan MP’lere ek olarak bütünsel bir şekilde uygulanan (yoğunluk ayırımı + organik giderimi) deney basamaklarının etkinliklerinin ayrı ayrı uygulanarak değerlendirilmesi önerilmektedir.

Tablo 2: PE türü mikroplastik özelinde toprak ve toz ortamındaki geri kazanım çalışmaları

Ortam	Metot Özeti	Polimer			Geri Kazanım		Kaynakça
		Türü	Şekil	Boyut (µm)	Ekleme	Oran (%)	
Toprak	NaCl ile yoğunluk ayırımı ve %30’luk H ₂ O ₂	PE	Parça	<1000	Sayı (10)	100	Bu çalışma
Toprak	Ultrasonikasyon	LDPE (PET, PBAT)	Film	<500	Kütle	93.9-99.9	Büks vd. (2021)
Toprak	Zeytin yağı ile ayırma	PE (PU, PS, PC, PVC, PET)	-	200-2000	Sayı (10)	89.1-95.9	Scopetani vd. (2020)
Toprak	NaCl, ZnCl ₂ ile yoğunluk ayırımı	LDPE (PMMA)	Parça	>2000	Sayı (3)	≈90-98	Corradini vd. (2019)
Toprak	H ₂ O ₂ , Fenton reaktifi, NaOH, KOH	PE (PET)	Boncuk	425-500 850-1000	Sayı (30)	85.6-97.8	Hurley vd. (2018)
Toprak	Yoğunluk ayırımı (NaCl) ve %30’luk H ₂ O ₂	PE (PP, PA, PET, PVC, PC, ABS, PMMA, PS)	-	1000-5000	Sayı (20)	100	Liu vd. (2018)
Hava (Toz)	NaCl ile yoğunluk ayırımı ve %30’luk H ₂ O ₂	PE	Parça	<1000	Kütle (0.5 mg)	70-80	Bu çalışma
Hava (Toz)	%30’luk H ₂ O ₂	PE (PS, PC, PET, PP, EPDM)	-	14-270 (d ₅₀)	Kütle (10 mg)	84.5	Song vd. (2023)
Hava (PM ₁₀)	%30’luk H ₂ O ₂ sonrası yoğunluk ayırımı	PE (PS)	Parça	-	Sayı (3)	94.4	Prata vd. (2020)

3.2. Tozda Mikroplastikler ve Geri Kazanım

Mikroplastiklerin boyutu küçüldükçe görsel inceleme ve devamındaki tanımlama sürecinde önemli zorluklar yaşanmaktadır. Görsel ve kimyasal analize hazırlanan toz numuneler öncelikle stereo mikroskop altında detaylı bir şekilde incelenmiştir. Elde edilen mikroskop görüntüleri Image J programı kullanılarak olası mikroplastiklerin sayısı ve boyutlandırması yapılmıştır. Numunelerdeki MP sayısı, boyut aralığı ve şekil dağılımı verileri Tablo 3’de sunulmuştur. Genel olarak lif ve parça şeklinde mikroplastikler gözlenmiştir. Morfolojik açıdan birinci numunede ortalama 1198±830 µm uzunluğa sahip 10 adet, ikinci numunede ortalama 225±251 µm uzunluğa sahip 17 adet, üçüncü numunede ortalama 336±429 µm uzunluğa sahip 27 adet ve son numunede ise ortalama 386±407 µm uzunluğa sahip 12 adet MP bulunmuştur. Tablo 1 ile kıyaslandığında, toz numunesinin içerdiği MP parçacıklarının toprak numunesindekilere kıyasla daha küçük boyutta olduğu görülmektedir. Ayrıca, Tablo 3’deki MP boyut aralıkları ve ortalama değerleri incelendiğinde, toprak numunesine benzer şekilde, 1-5 mm arasındaki numunelerde <1 mm boyutlu MP varlığı dikkat çekmekte olup benzer faktörlerin etkisinden söz etmek mümkündür. Sonuç olarak, stereo mikroskop incelemesi neticesinde toz (3 mg) numunelerinde 36.2 µm ile 2636 µm boyut aralığında 10 ile 27 arasında değişen sayıda ortalama 16.5±7.59 adet MP (5500±2531 adet/g) bulunduğu tahmin edilmektedir.

Tablo 3: Toz numunelerindeki mikroplastiklere ait stereo mikroskop ve FTIR bulguları

	Sayı (Adet)	Boyut (Alt-Üst, µm)	Ortalama (µm) ± SS	Şekil	Renk	Polimer Türü	Benzerlik (%)
Toz #1	10	318–2636	1198±830	Lif	Mavi Kırmızı Sarı Yeşil Mor	D-Polyacetylene	75
Toz #2	17	36.2–1096	225±51.2	Lif Granül Parça Film	Siyah Mavi Kırmızı Sarı	D-Tencel D-Polyacetylene	75 75
Toz #3	27	45.0–1772	336±429	Lif Parça	Siyah Mavi Beyaz Kırmızı Pembe Şeffaf Mor Kahverengi	D-Polyacetylene	75
Toz #4	12	56.0–1196	386±407	Lif Granül Parça	Siyah Mavi Kahverengi Beyaz Şeffaf	D-Polyacetylene	75

Mikroplastikler için yutak olarak değerlendirilen iç ortam tozunda >50–2500 µm (Dris vd., 2017), %45-63’ü 200-1000 µm mod boyut aralıklarında (Zhu vd., 2022) ve %32’si 500-1000 µm (Nematollahi vd., 2022) arasında değişen değerler ölçülmüştür. İç ortam kullanım alanı açısından oturma odasında ortalama 312±430 µm, yurttan 670±918 µm ve ofis ortamında 526 ± 628 µm aralıklarında MP tespit edilmiştir (Chen vd., 2022). İç ortam tozundaki ortalama mikroplastik sayılarının 10-635 mikroplastik/g (Nematollahi vd., 2022), 81-55830 MP/g (Abbasi vd., 2022) ve 62-3861 MP/g (Zhu vd., 2022) düzeyinde olduğu görülmektedir. MP liflerin 19000-67000 adet/g arasında değişen konsantrasyonlarda olduğu (Dris vd., 2017) ve yüzey alanına bağlı olarak MP konsantrasyonlarının 1.47×10^6 ila 21.4×10^6 MP/m² olduğu görülmektedir (Chen vd., 2022). İç ortam tozunda lif şeklindeki MP’leri inceleyen çalışmaların öne çıktığı, diğer MP şekillerinin analizine yönelik çalışmaların oldukça kısıtlı olduğu söylenebilir. Lif şeklindeki MP’ler dışında yoğun olarak parça ve film şeklindeki mikroplastikler iç ortam tozlarında belirlenmiştir (O’Brien vd., 2023).

Görsel analiz ile MP olarak tahmin edilen parçacıklar, ATR-FTIR analizi ile incelenmiştir. Numunelerdeki MP türünün tanımlanması amacıyla yapılan ATR-FTIR analizi sonuçları Tablo 3’de yer almakta olup numunelerde %75 eşleşme oranında Polyacetylene ve Tencel (Iyocell) olmak üzere iki farklı polimer türü tespit edilmiştir (Şekil 2-a). Polimerlerin kullanım alanları göz önüne alındığında, fakülte/bölüm binası içindeki en büyük MP kaynaklarının tekstil ürünleri ve elektronik cihazlar olduğu sonucuna varılmaktadır. Literatürdeki iç ortam çalışmaları incelendiğinde tozdaki mikroplastiklerin polimerik yapı bakımından heterojen dağıldığı, iç mekanlarda polietilen tereftalat, polikarbonat polietilen, polipropilen, polistiren, naylon, suni ipek, selofan, poliüretan, poliakrilik nitril ve pliftalamid türü yapıların tespit edildiği belirtilmiştir (O’Brien vd., 2023). Farklı iç ortamlardan, okul (sınıf) ortamında polietilen ve polipropilen türü MP oteller, yurt ve konut gibi ortamlarda ise polyester tespit edilmiştir (Zhu vd., 2022). Çalışma bulguları (Tablo 3) ile kıyaslandığında polimerik çeşitlilik açısından sınırlı bir sonuç ile karşılaşılmıştır.

FTIR sonuçlarında sıkça karşılaşılan poliasetilen, güncel MP çalışmalarında önemli düzeyde tanımlanan (Gabriel vd., 2023), çeşitli elektronik cihazların üretiminde kullanılan iletken bir polimerdir (Dagani, 1981). Tencel ise özellikle giysilerde yaygın kullanılan ve literatürde de sıklıkla karşılaşılan biyobozunur polimer türlerinden birisidir (Nayak vd., 2023). Özellikle dış giyim ve spor malzemeleri başta olmak üzere yaygın şekilde kullanılmaktadır. Dolayısıyla, koridorlardan toplanan toz örneklerinde literatürle benzer polimerlere rastlanmaması, örnekleme ortamı ve analiz süreci ilişkilendirilebilir. Bina iç ortamının rutin olarak makinalarla temizlenmesi bulguları sınırlarken gündelik yaşamda yaygın olarak kullanılan veya literatür bulgularını destekleyici nitelikteki plastik malzemelerin (polimerik çeşitliliğin) varlığını göz ardı etmemekte, numuneden filtre yapısına alınan toz yapısındaki parçacıkların daha detaylı incelenebileceği mikro-FTIR veya Raman gibi hassasiyeti yüksek cihazların kullanımına dikkat çekmektedir.

Toz numunelerindeki MP geri kazanımını değerlendirmek için kütsel bazda PE parçacıkları eklenerek denemeler yapılmıştır. MP ekstraksiyon sürecinde kullanılan filtrelerin ilk/son tartım farklarından hareketle %70 ve %80 düzeyinde ortalama olarak ise %75 geri kazanım oranına ulaşılmıştır. Literatürde (Tablo 2), iç ortam tozuyla yapılan geri kazanım çalışmaları incelendiğinde karışım halindeki polimerlerin şahit ve matris esaslı numunelere kütle (10 mg) bazında eklendiği çalışmada yaklaşık %90 PE geri kazanımı (Song vd., 2023) ve sayı bazında PE (3 adet) parçacıklarının eklendiği bir başka çalışmada yaklaşık %95 (Prata vd., 2020) düzeyinde geri kazanım sağlanmıştır. Deneysel süreç açısından numune yapısı, ön işlem (eleme, yoğunluk ayırımı organik madde giderimi vb.) basamakları ve mevcut/eklenen MP boyutuna bağlı etkilerin ayrı ayrı değerlendirilmesi önerilmektedir.

3.3. Geri Kazanım Verimine Etki Eden Faktörler

Mikroplastik varlığı, morfolojisi, dağılımı ve muhtemel kaynaklarının belirlenmesi hususundaki literatür çok hızlı bir şekilde ilerlerken, hedef matrislerden MP izolasyonuna yönelik analitik adımların etkinliğini belirlemek için başvuru geri kazanım çalışmalarına yeteri önem gösterilememiştir. Geri kazanım oranı, bir yöntemin mikroplastikleri belirli bir matristen izole etmede ne kadar etkili olduğunun bir göstergesi olup <%100 geri kazanım matristeki MP sayısının eksik tahmin edildiğini, >%100 geri kazanım ise fazla tahmin olasılığını göstermektedir (Shruti & Kutralam-Muniasamy, 2023). Detaylıca tasarlanan geri kazanım çalışması, uygulanan yöntemin tümünden veya aşamalarından kaynaklanabilecek sapmanın anlaşılmasını kolaylaştıracaktır. Nitekim Way vd. (2022) tarafından MP araştırmalarındaki geri kazanım çalışmaları üzerine yapılan meta analiz, kullanılan metoda göre değişmekle birlikte çevredeki mikroplastiklerin yaklaşık %14 oranında, olduğundan daha az tahmin edildiğini belirtmektedir. Her MP araştırmasına uyan tek bir yöntem bulunmamaktadır. Dolayısıyla, MP çalışmaları sertifikalı referans malzeme, standart çalışma talimatı veya yeterlilik testleri ile desteklenmeli, deneysel geçerlilik için de geri kazanım gibi ek adımlar atılmalıdır. Bu bağlamda, MP analiz sürecinin doğrulanabilmesi için uygulanan geri kazanım çalışmasına etki faktörlerin irdelenmesi yerinde olacaktır. Söz konusu gereklilikler özelinde incelenen MP geri kazanım çalışmalarının (Way vd., 2022; Perez-Guevera vd., 2022; Cui vd., 2022; Dimante-Deimantovica vd., 2022; Xu vd., 2020b) ortak bulgu veya önerileri Şekil 3'de özetlenmiştir.



Şekil 3: MP geri kazanım çalışmalarında önem arz eden konu başlıkları

Mikroplastiklerin şekil (pelet, parça, lif, film, köpük vb.), renk ve genellikle 0.9-1.5 g/cm³ arasında değişen yoğunluğu, ayrıca FTIR, μ -FTIR, Raman gibi MP türü tayin yöntemlerinin hassasiyeti dikkate alındığında %100 geri kazanım oranının üzerinde veya altında elde edilen sonuçların yorumlanmasında belirsizlikler oluşacaktır. Geri kazanım oranları deney protokollerine, MP boyutuna ve polimer tipine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin MP boyutu azaldığında yoğunluk ayırımının etkinliği azalmaktadır.

Deneysel süreç açısından hava, biyofilm, bitki materyali gibi matrislerde >%95 geri kazanım oranına ulaşılabildiği, buna karşılık su, toprak ve atıksu/çamur gibi ortamlarda ise matristeki organik materyale bağlı olarak numunenin kompleks yapısından dolayı geri kazanım oranının <%80 olabildiği güncel verilerle ifade edilmektedir (Shruti & Kutralam-Muniasamy, 2023). Boşluk oranı yüksek (bağıl yoğunluğu %0-15) toprak numunelerindeki MP geri kazanımının (>100 µm parçacıklar için) toprak karbonu ile güçlü ($R^2=0.90$, $p < 0.001$) ancak negatif bir korelasyona sahip olduğu belirtilmiştir. Hesaplamalar, toprak karbon içeriğinin $\leq 2\%$ olması durumunda >%70 MP geri kazanımının sağlanabileceği, >%2 olması durumunda ise yoğunluk ayırma ve organik giderim (digestion, sindirim, özütleme) aşamalarına bağlı olarak nitel değerlendirmeyle sınırlı kalınacağı ifade edilmektedir (Forster vd., 2022).

Mikroplastikler için matris uyumlu referans malzeme henüz bulunmadığından yapılacak çalışmanın amaç ve kapsamına uygun nitelikte MP boyut aralığı (örneğin insanlar için biyoerişilebilir kabul edilen <150 µm ve daha çok çevresel ortamlarda irdelenen >150 µm - 1000 µm) belirlenerek en az iki farklı yoğunlukta (<1.0 g/cm³ ve >1.0 g/cm³) ve üç farklı şekle sahip (örn. parça-lif-pelet) MP içeren numuneler hazırlanmalıdır. Geri kazanım çalışmalarında ölçülmesi hedeflenen MP boyutu <100 µm ise kriyojenik öğütücü kullanılmalı, >100 µm ile <1000 µm aralığında ise kriyojenik şartların (sıvı azot, kuru buz, dondurma) uygulanması sonrası öğütme işlemi gerçekleştirilmelidir. Kriyojenik şartlar, polietilen ve polipropilen gibi camsı geçiş sıcaklığı (Tg) negatif olan polimerlerin boyutunun küçültülmesi için özellikle önemli ve gereklidir (Kefer vd., 2021; Tewari vd., 2022). Çevresel araştırmalarda <100 µm, özellikle de <10 µm boyutlu parçacıkların hesaba katılmaması, numunedeki MP miktarının sayısal olarak olduğundan daha az tahmin edilmesine neden olacağından antropojenik etkiden uzak ortamlardaki atmosferik çökeltme (örn. toz) etkisini belirlemeyi amaçlayan araştırmalardaki veriler, insan sağlığı ve uzun mesafeli atmosferik taşınım açısından dikkat edilmesi gereken bir husustur (Hagelskjær vd., 2023). Numuneden MP izolasyonu sürecinde örnekleme ortamı, ortama eklenecek polimerik malzemenin boyanabilmesi (Shruti vd., 2022) ve matrisin organik madde içeriği incelenerek deneysel basamaklar ayrı ayrı uygulanmalıdır. Örneğin, organik içeriği yüksek matrislerden partikül madde/aerosol eşdeğeri boyutlu MP'lerin geri kazanılması fazlar arası transfer (katıdan sıvıya) nedeniyle son derece zordur (Hagelskjær vd., 2023). Öte yandan, MP analizlerinin özünü oluşturan görsel ve tanısal filtre incelemesi sürecinde incelenen filtre alanı da dikkate alınmalı ve nicel olarak belirtilmelidir.

Mikroplastik araştırmalarına yönelik literatürün henüz kavramsal ve metodolojik olarak olgunlaşmadığı değerlendirilmektedir. Dolayısıyla, MP analizlerindeki geri kazanım verimliliğinin değerlendirildiği bu çalışma, yukarıda ifade edilen sınırlılıkların (kontrol dışında gerçekleşen durum) veya sınırlamaların (kontrol edilebilir durum) bir kısmını barındırmaktadır. Çalışmanın amaç, kapsam ve hedefi bağlamında ifade edilebilecek sınırlılıklardan en önemlisi geri kazanım deneylerinde kullanılan toprak ve toz numunelerindeki MP partiküllerinin tayini hususudur. µ-FTIR veya Raman gibi cihazlarla sırasıyla 20 µm ve 1 µm mertebesine kadar MP partiküllerinin tayini (Perez-Guevera vd., 2022) mümkün iken geri kazanım deneylerinde hedeflenen MP boyutu (<1000 µm) nedeniyle ATR-FTIR cihazıyla ulaşılan bulgular, boyut açısından sınırlı sonuç vermiştir. Dolayısıyla, MP alanında tasarlanacak geri kazanım çalışmalarının genel olarak uygulanabilir nitelikte olması için araştırmanın niteliği, hedef MP morfolojisi ve deneysel süreç hakkında kapsamlı bir ön çalışma yapılması gerekmektedir.

4. Sonuçlar

Çevresel ortamlara yönelik mikroplastik (MP) çalışmaları çok hızlı artış göstermekte, ancak, özellikle analizlerdeki kalite güvencesi başlığı araştırmaya açık bir alan olarak varlığını hissettirmektedir. Söz konusu eksiklik bağlamında literatüre katkı sunmayı amaçlayan bu çalışma kapsamında, bazı sınırlılıklar dahilinde, hava (toz) ve toprak ortamındaki MP analizlerine yönelik metod geçerliliği incelenmiştir. Analit ekleme yaklaşımıyla gerçekleştirilen geri kazanım deneylerinde belirli boyut (<1000 µm), şekil (pelet) ve renge (yeşil) sahip olan polietilen (PE) türü mikroplastik sayı veya kütle bazında numunelere eklenerek verimlilik hesabı yapılmıştır. Araştırmalarda izlenen MP metodolojilerinin uygulanabilirliğini ve tekrarlanabilirliğini ölçmek adına önemli bir araç olan geri kazanım deneylerine ait bulgular, ilgili literatür ile uyumlu sonuçlanmıştır. Ancak, çalışmada kullanılan MP boyutunun geri kazanım verimi açısından öncelikli bir faktör olduğu görülmüştür. Numune yapısına göre değişimle birlikte deneysel ön hazırlık ve enstrümental analiz süreçlerini ve dahi bulguları olumsuz etkileme potansiyeli barındıran bu faktör için çalışma amacına uygun hedef ve yöntemlerin en baştan irdelenmesi gerekmektedir. Ayrıca, geri kazanım deney tasarımında MP bulgularının (örn. adet MP/kg veya µg MP/m³) sunulma biçiminin (sayı veya kütle) dikkate alınması önemlidir. Elde edilen veriler ve ilgili literatür ışığında, geri kazanım çalışmalarının tasarımında büyük boyuttan (>1 mm) küçük boyuta (<1 mm) ilerleyen matris esaslı MP boyutu planlanması, deneysel basamakların ayrı ayrı ele alınması, matristen filtreye aktarılan MP'lerin incelenmesi sürecinde filtre alanının belirlenmesi ve subjektif nitelikteki görsel (mikroskop) incelemenin µ-FTIR/Raman gibi düşük tayin boyutlarında kimyasal karakterizasyon sağlayan analizlerle gerçekleştirilmesi önerilmektedir. Metodolojik açıdan çevresel matrisler için standart çalışma talimatı veya kurumsal standartların (ISO, ASTM, TSE) henüz netleşmediği veya oluşturulmadığı MP analiz süreçlerinde, literatürdeki yeni bulgularla yakın gelecekte önemli değişiklikler yaşanabileceği değerlendirilmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 121Y142 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Abbasi, S., Rezaei, M., Ahmadi, F., & Turner, A. (2022). Atmospheric transport of microplastics during a dust storm. *Chemosphere*, 292, Article 133456. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133456>
- Amato-Lourenço, L. F., dos Santos Galvão, L., de Weger, L. A., Hiemstra, P. S., Vijver, M. G., & Mauad, T. (2020). An emerging class of air pollutants: Potential effects of microplastics to respiratory human health? *Science of the Total Environment*, 749, Article 141676. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141676>
- Bao, R., Fu, D., Fan, Z., Peng, X., & Peng, L. (2022). Aging of microplastics and their role as vector for copper in aqueous solution. *Gondwana Research*, 108, 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2021.12.002>
- Bhat, M.A. (2023a). *Identification and characterization of microplastics in indoor environment* [Doktora tezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Bhat, M. A., Eraslan F. N., Gaga E. O., & Gedik, K. (2023b). Scientometric analysis of microplastics across the globe. In M. Vithanage & M. N. V. Prasad (Eds.), *Microplastics in the Ecosphere: Air, Water, Soil, and Food* (pp. 1-13), John Wiley & Sons Ltd.
- Bhat, M. A., Eraslan F. N., Gedik K., & Gaga, E. O. (2022a). Impact of textile product emissions: toxicological considerations in assessing indoor air quality and human health. In J. A. Malik & S. Marathe (Eds.), *Ecological and Health Effects of Building Materials* (pp. 505-541), Springer Nature.
- Bhat, M. A., Gedik K., & Gaga E. O., (2022b). Environmental toxicity of emerging micro and nanoplastics: a lesson learned from nanomaterials. In A. H. Dar & G. A. Nayik (Eds.), *Nanotechnology Interventions in Food Packaging and Shelf Life* (pp. 311-338), Taylor & Francis (CRC Press).
- Bhat, M. A., Gedik, K., & Gaga, E. O. (2022). Atmospheric micro (nano) plastics: future growing concerns for human health. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 16(2), 233–262. <https://doi.org/10.1007/s11869-022-01272-2>
- Büks, F., Kayser, G., Zieger, A., Lang, F., & Kaupenjohann, M. (2021). Particles under stress: ultrasonication causes size and recovery rate artifacts with soil-derived POM but not with microplastics. *Biogeosciences*, 18(1), 159–167. <https://doi.org/10.5194/bg-18-159-2021>
- Chang, X., Xue, Y., Li, J., Zou, L., & Tang, M. (2019). Potential health impact of environmental micro- and nanoplastics pollution. *Journal of Applied Toxicology*, 40(1), 4–15. <https://doi.org/10.1002/jat.3915>
- Chen, Y., Li, X., Zhang, X., Zhang, Y., Gao, W., Wang, R., & He, D. (2022). Air conditioner filters become sinks and sources of indoor microplastics fibers. *Environmental Pollution*, 292, Article 118465. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118465>
- Corradini, F., Meza, P., Eguiluz, R., Casado, F., Huerta-Lwanga, E., & Geissen, V. (2019). Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal. *Science of the Total Environment*, 671, 411–420. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.368>
- Crawford, C. B., & Quinn, B. (2017). *Microplastic Pollutants* (1st ed.). Elsevier.
- Cui, T., Shi, W., Wang, H., & Lihui, A. (2022). Standardizing microplastics used for establishing recovery efficiency when assessing microplastics in environmental samples. *Science of the Total Environment*, 827, Article 154323. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154323>
- Dagani, R. (1981). Organic battery uses polyacetylene electrodes. *Chemical and Engineering News*, 59, 39–40.
- Devrim, G. (2019). *Farklı liflerden üretilmiş kumaşların kullanım ve biyobozunurluk performansının incelenmesi*, [Yüksek lisans tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Dimante-Deimantovica, I., Suhareva, N., Barone, M., Putna-Nimane, I., & Aigars, J. (2022). Hide-and-seek: Threshold values and contribution towards better understanding of recovery rate in microplastic research. *MethodsX*, 9, Article 101603. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2021.101603>
- Dorau, K., Hoppe, M., Rückamp, D., Köser, J., Scheeder, G., Scholz, K., & Fries, E. (2023). Status quo of operation procedures for soil sampling to analyze microplastics. *Microplastics and Nanoplastics*, 3(1), Article 15. <https://doi.org/10.1186/s43591-023-00063-5>
- 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. *Environmental Pollution*, 221, 453–458. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.013>
- Ebrahimi, P., Abbasi, S., Pashaei, R., Bogusz, A., & Oleszczuk, P. (2022). Investigating impact of physicochemical properties of microplastics on human health: A short bibliometric analysis and review. *Chemosphere*, 289, Article 133146. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133146>
- Forster, N. A., Wilson, S. C., & Tighe, M. K. (2022). Examining sampling protocols for microplastics on recreational trails. *Science of the Total Environment*, 818, Article 151813. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151813>
- Gabriel, A. D., Amparado, R. F., Lubguban, A. A., & Bacosa, H. P. (2023). Riverine Microplastic Pollution: Insights from Cagayan de Oro River, Philippines. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20(12), Article 6132. <https://doi.org/10.3390/ijerph20126132>
- Goswami, P., Vinithkumar, N. V., & Dharani, G. (2020). First evidence of microplastics bioaccumulation by marine organisms in the Port Blair Bay, Andaman Islands. *Marine Pollution Bulletin*, 155, Article 111163. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111163>
- Hagelskjær, O., Le Roux, G., Liu, R., Dubreuil, B., Behra, P., & Sonke, J. (2023). The recovery of aerosol-sized microplastics in highly refractory vegetal matrices for identification by automated Raman microspectroscopy. *Chemosphere*, 328, Article 138487. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138487>

- Havstad, M. R. (2020). Biodegradable plastics. In T.M. Letcher (Ed.), *Plastic Waste and Recycling* (pp. 97-129), Academic Press.
- Hurley, R. R., Lusher, A. L., Olsen, M., & Nizzetto, L. (2018). Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices. *Environmental Science & Technology*, 52(13), 7409–7417. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01517>
- International Standard Organization. (2020). *Plastics - Environmental Aspects - State of knowledge and methodologies* (ISO/TR 21960:2020). International Standard Organization (ISO). <https://www.iso.org/standard/72300.html>
- International Standard Organization. (2023). *Principles for the analysis of microplastics present in the environment* (ISO 24187:2023). International Standard Organization (ISO). <https://www.iso.org/standard/78033.html>
- Jacques, O., & Prosser, R. (2021). A probabilistic risk assessment of microplastics in soil ecosystems. *Science of the Total Environment*, 757, Article 143987. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143987>
- Karthik, R., Robin, R., Purvaja, R., Ganguly, D., Anandavelu, I., Raghuraman, R., Hariharan, G., Ramakrishna, A., & Ramesh, R. (2018). Microplastics along the beaches of southeast coast of India. *Science of the Total Environment*, 645, 1388–1399. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.242>
- Kefer, S., Miesbauer, O., & Langowski, H. C. (2021). Environmental microplastic particles vs. engineered plastic microparticles—a comparative review. *Polymers*, 13(17), Article 2881. <https://doi.org/10.3390/polym13172881>
- Kelly, F. J., & Fussell, J. C. (2020). Toxicity of airborne particles—established evidence, knowledge gaps and emerging areas of importance. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 378(2183), Article 20190322. <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0322>
- Kershaw, P., Turra, A., & Galgani, F. (2019). *Guidelines for the monitoring and assessment of plastic litter in the ocean*. United Nations Environment Programme (UNEP). <http://www.gesamp.org/site/assets/files/2002/rs99e.pdf>
- Kumkar, P., Gosavi, S. M., Verma, C. R., Pise, M., & Kalous, L. (2021). Big eyes can't see microplastics: Feeding selectivity and ecomorphological adaptations in oral cavity affect microplastic uptake in mud-dwelling amphibious mudskipper fish. *Science of The Total Environment*, 786, Article 147445. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147445>
- Liu, M., Lu, S., Song, Y., Lei, L., Hu, J., Lv, W., Zhou, W., Cao, C., Shi, H., Yang, X., & He, D. (2018). Microplastic and mesoplastic pollution in farmland soils in suburbs of Shanghai, China. *Environmental Pollution*, 242, 855–862. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.051>
- Masura, J., Baker, J., Foster, G., & Arthur, C. (2015). *Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments* (NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48). NOAA Marine Debris Division.
- Nayak, R., Jajpura, L., & Khandual, A. (2023). Traditional fibres for fashion and textiles: Associated problems and future sustainable fibres. In R. Nayak (Ed.), *Sustainable Fibres for Fashion and Textile Manufacturing* (pp. 3-25), Woodhead Publishing.
- Nematollahi, M. J., Zarei, F., Keshavarzi, B., Zarei, M., Moore, F., Busquets, R., & Kelly, F. J. (2022). Microplastic occurrence in settled indoor dust in schools. *Science of the Total Environment*, 807, Article 150984. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150984>
- O'Brien, S., Rauert, C., Ribeiro, F., Okoffo, E. D., Burrows, S. D., O'Brien, J. W., Wang, X., Wright, S. L., & Thomas, K. V. (2023). There's something in the air: A review of sources, prevalence and behaviour of microplastics in the atmosphere. *Science of the Total Environment*, 874, Article 162193. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162193>
- Pérez-Guevara, F., Roy, P. D., Kutralam-Muniasamy, G., & Shrutí, V. (2022). Coverage of microplastic data underreporting and progress toward standardization. *Science of the Total Environment*, 829, Article 154727. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154727>
- Prata, J. C., da Costa, J. P., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. (2019). Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 110, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.029>
- 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, Article 100762. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.11.032>
- Prume, J. A., Gorka, F., & Löder, M. G. (2021). From sieve to microscope: An efficient technique for sample transfer in the process of microplastics' quantification. *MethodsX*, 8, Article 101341. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2021.101341>
- Saha, M., Naik, A., Desai, A., Nanajkar, M., Rathore, C., Kumar, M., & Gupta, P. (2021). Microplastics in seafood as an emerging threat to marine environment: a case study in Goa, west coast of India. *Chemosphere*, 270, Article 129359. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129359>
- Scopetani, C., Chelazzi, D., Mikola, J., Leiniö, V., Heikkinen, R., Cincinelli, A., & Pellinen, J. (2020). Olive oil-based method for the extraction, quantification and identification of microplastics in soil and compost samples. *Science of the Total Environment*, 733, Article 139338. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139338>
- Seghers, J., Stefaniak, E. A., La Spina, R., Cella, C., Mehn, D., Gilliland, D., Held, A., Jacobsson, U., & Emteborg, H. (2021). Preparation of a reference material for microplastics in water—evaluation of homogeneity. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 414(1), 385–397. <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03198-7>
- Shrutí, V., & Kutralam-Muniasamy, G. (2023). Blanks and bias in microplastic research: Implications for future quality assurance. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 38, Article e00203. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2023.e00203>
- Shrutí, V., Pérez-Guevara, F., Roy, P. D., & Kutralam-Muniasamy, G. (2022). Analyzing microplastics with Nile Red: Emerging trends, challenges, and prospects. *Journal of Hazardous Materials*, 423, Article 127171. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127171>
- Song, S., Cai, L., Liu, Y., Peng, Z., Liu, C., Jiao, H., Li, P., Liu, Q., Yu, M., Zhou, T., Zhang, Q., Hollert, H., Zhao, X., & Jiang, G. (2023). Development of a solubility parameter calculation-based method as a complementary tool to traditional techniques for indoor dust microplastic determination and risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 459, Article 132189. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132189>
- Tant, M. R., Mauritz, K. A., & Wilkes, G. L. (2012). *Ionomers: synthesis, structure, properties and applications*. Springer Science & Business Media.

- Tewari, A., Almuhtaram, H., McKie, M. J., & Andrews, R. C. (2022). Microplastics for use in environmental research. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(10), 4320–4332. <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02519-w>
- Thomas, D., Schütze, B., Heinze, W. M., & Steinmetz, Z. (2020). Sample preparation techniques for the analysis of microplastics in soil—a review. *Sustainability*, 12(21), Article 9074. <https://doi.org/10.3390/su12219074>
- Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W. G., McGonigle, D., & Russell, A. E. (2004). Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science*, 304(5672), 838–838. <https://doi.org/10.1126/science.1094559>
- Way, C., Hudson, M. D., Williams, I. D., & Langley, G. J. (2022). Evidence of underestimation in microplastic research: A meta-analysis of recovery rate studies. *Science of the Total Environment*, 805, Article 150227. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150227>
- Wendt-Pothoff, K., Avellán, T., van Emmerik, T., Hamester, M., Kirschke, S., Kitover, D., & Schmidt, C. (2020). *Monitoring plastics in rivers and lakes: Guidelines for the harmonization of methodologies*. United Nations Environment Programme. <https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/35405/MPRL.pdf>
- Wright, S. L., Gouin, T., Koelmans, A. A., & Scheuermann, L. (2021). Development of screening criteria for microplastic particles in air and atmospheric deposition: critical review and applicability towards assessing human exposure. *Microplastics and Nanoplastics*, 1(1), Article 6. <https://doi.org/10.1186/s43591-021-00006-y>
- Xu, B., Liu, F., Cryder, Z., Huang, D., Lu, Z., He, Y., Wang, H., Lu, Z., Brookes, P. C., Tang, C., Gan, J., & Xu, J. (2020a). Microplastics in the soil environment: Occurrence, risks, interactions and fate – A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(21), 2175–2222. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1694822>
- Xu, C., Zhang, B., Gu, C., Shen, C., Yin, S., Aamir, M., & Li, F. (2020b). Are we underestimating the sources of microplastic pollution in terrestrial environment? *Journal of Hazardous Materials*, 400, Article 123228. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123228>
- Ya-di, Z., Tian-jie, S., Yan-hua, W., & Rui-yuan, W. (2022). Review and future trends of soil microplastics research: visual analysis based on Citespace. *Environmental Sciences Europe*, 34(1), Article 122. <https://doi.org/10.1186/s12302-022-00703-2>
- Yang, H., Yumeng, Y., Yu, Y., Yinglin, H., Fu, B., & Wang, J. (2022). Distribution, sources, migration, influence and analytical methods of microplastics in soil ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 243, Article 114009. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.114009>
- You, X., Wang, S., Li, G., Du, L., & Dong, X. (2022). Microplastics in the soil: A review of distribution, anthropogenic impact, and interaction with soil microorganisms based on meta-analysis. *Science of the Total Environment*, 832, Article 154975. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154975>
- Zhang, L., Brostowitz, N. R., Cavicchi, K. A., & Weiss, R. A. (2018). Perspective: Ionomer Research and Applications. *Macromolecular Reaction Engineering*, 8(2), 81–99. <https://doi.org/10.1002/mren.201300181>
- Zhang, Z., Zhao, S., Chen, L., Duan, C., Zhang, X., & Fang, L. (2022). A review of microplastics in soil: Occurrence, analytical methods, combined contamination and risks. *Environmental Pollution*, 306, Article 119374. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119374>
- Zhu, J., Zhang, X., Liao, K., Wu, P., & Jin, H. (2022). Microplastics in dust from different indoor environments. *Science of the Total Environment*, 833, Article 155256. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155256>