



T.C.  
NECMETTİN ERBAKAN  
ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**MİKROPLASTİKLERE ANTİBİYOTİK  
ADSORPSİYON POTANSİYELİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**Zainab Ikram Sedeeq SEDEEQ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Ocak-2024  
KONYA  
Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Zainab Ikram Sedeeq SEDEEQ tarafından hazırlanan “Mikroplastiklere Antibiyotik Adsorpsiyon Potansiyelinin Araştırılması” adlı tez çalışması 29/01/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

#### Başkan

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

.....

#### Danışman

Prof. Dr. Fatma BEDÜK

.....

#### Üye

Prof. Dr. Senar AYDIN

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun .../.../20.. gün ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Şerife Yurdagül KUMCU  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 23YL19007 nolu proje ile desteklenmiştir.

## TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Zainab Ikram Sedeeq SEDEEQ

Tarih:

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

### MİKROPLASTİKLERE ANTİBİYOTİK ADSORPSİYON POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

Zainab Ikram Sedeeq SEDEEQ

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fatma BEDÜK

2024, 69 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Fatma BEDÜK  
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN  
Prof. Dr. Senar AYDIN

Plastikler, yaygın kullanımları nedeniyle önemli çevresel kirleticilerden birisi haline gelmiştir. Polietilen (PE), polietilen tereftalat (PET), polipropilen (PP) ve polivinilklorür (PVC) en yaygın olarak kullanılan plastiklerdir. Plastikler, farklı yüzey özelliklerine, çeşitli kristal derecelerine ve fizikokimyasal özellikleri sahiptirler. Plastikler doğada çeşitli fizikokimyasal ve biyolojik ayrışma süreçleri sonucunda mikroplastiklere (MP'ler) dönüşmektedir. Farmasötiklerin kullanımları her geçen gün artmakta ve buna paralel olarak su ortamlarındaki konsantrasyonları yükselmektedir. Alıcı ortamlarda hedef olmayan organizmaları etkilemekte ve örneğin antibiyotikler alıcı ortamlardaki bakterilerde antibiyotik dirençli genler (ARG'ler) geliştirmektedir. Bu çalışmada MP'lerin su ortamındaki antibiyotikleri adsorplama potansiyelleri araştırılmıştır. Böylece MP'lerin antibiyotiklerin su ortamındaki vektörel taşınımına katkıları değerlendirilmiştir. MP'lerden PET ve PE, antibiyotiklerden Clarithromycin (CLAR) model kirleticiler olarak seçilmiştir. Hedef bileşiklerin analizleri için kütle spektrofotometresi ile donatılmış sıvı kromatografisi kullanılmıştır (HPLC-MS). Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan PET-MP ve PE-MP örneklerinin yüzey karakterizasyonunun belirlenmesi için Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ile görüntüleri alınmış; yüzey kimyalarının karakterizasyonu için adsorpsiyon öncesi ve sonrası Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) analizleri yapılmış ve Brunauer Emmet Teller (BET) analizi ile yüzey alanları belirlenmiştir.

10 mg/L CLAR içeren çözelti içerisinde 2 mm ve 5 mm PET-MP ve 1 mm ve 5 mm PE-MP eklenerek 25 °C'de, 220 rpm çalkalama hızı ile kontrollü ortamda kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma modeli olarak öncelikle CLAR bileşiği için optimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH tespit edilmiş, analitin denge adsorpsiyona ulaştığı süre, adsorban miktarının etkisi ve adsorpsiyon kinetiği belirlenmiş, adsorpsiyona en uygun izoterm modelinin tespiti için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Redushkevich izoterm modelleri kullanılmıştır. Daha sonra çevresel şartların adsorpsiyona etkisinin tespiti için iyonik şiddet (0,01 M; 0,1 M; 1 M NaCl) ve yüzeysel su örneklerinin etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmaların son aşamasında optimum deney şartlarında CLAR, AZI ve CIPRO bileşiklerinin PET-MP ve PE-MP ile adsorpsiyonu da değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, CLAR bileşiğinin PET-MP ve PE-MP ile adsorpsiyonu pH 6'da en yüksek değerine ulaşmış ve MP konsantrasyonu arttıkça CLAR adsorpsiyon kapasitesi düşmüştür. Denge adsorpsiyon süresi 240 dk olarak belirlenmiştir. Çözeltinin iyonik şiddetindeki küçük (0,01 M NaCl) artışların CLAR adsorpsiyonunu azalttığı, artan iyonik şiddetin (1 M NaCl) "salting out" etkisiyle adsorpsiyonu nispeten artırdığı tespit edilmiştir. Gerçekleşen adsorpsiyon yalancı ikinci derece kinetiğe uygun olarak gerçekleşmiştir. Yalancı 2. derece kinetik ile 2 mm PET-MP; 5 mm PET-MP; 1 mm PE-MP ve 5 mm PE-MP'nin CLAR adsorpsiyonu için hesaplanan qe değerleri sırasıyla 0.36 mg/g, 0.27 mg/g, 2.04 mg/g ve 0.004 mg/g olmuştur. 1 mm PE-MP ile adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğu ( $R^2=0.95$ ), 2 mm PET-MP ( $R^2=0.74$ ) ve 5 mm PET-MP ile adsorpsiyonun ( $R^2=0.83$ ) Freundlich izoterm modeline uyduğu tespit edilmiştir. Toplam organik karbon (TOC) değerleri farklı olan 3 adet çeşme suyu numunesinin CLAR adsorpsiyonuna etkisi

değerlendirildiğinde, TOC değeri yüksek olan su örneğinde adsorpsiyon önemli ölçüde azalmıştır. CIPRO'nun genel olarak en çok adsorplanan bileşik olduğu, AZI'nin nispeten düşük oranda adsorplandığı tespit edilmiştir.

Elde edilen bulgular PET-MP ve PE-MP'lerin antibiyotiklerin doğal sulardaki vektörel taşınımına katkı sağladığını, adsorpsiyonun MP'nin boyutu, antibiyotiğin tipi, ortamın pH'ı, iyonik şiddeti şartlarından etkilendiğini ortaya koymuştur. Bu durumun su ortamında bir risk oluşturduğu ve kontrolü için öncelikle plastiklerin kullanımının azaltılması ve kullanım sonrası geri dönüşümlerinin sağlanması gerektiği vurgulanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, antibiyotik, azithromycin, ciprofloxacin, clarithromycin, izoterm, karakterizasyon, kinetik, mikroplastik.



## **ABSTRACT**

### **MS THESIS**

## **INVESTIGATION OF ANTIBIOTIC ADSORPTION POTENTIAL ON MICROPLASTICS**

**Zainab Ikram Sedeeq SEDEEQ**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
NECMETTIN ERBAKAN UNIVERSITY  
THE MASTER OF SCIENCE IN ENVIRONMENTAL  
ENGINEERING**

**Advisor: Zainab Ikram Sedeeq SEDEEQ**

**2024, 69 Pages**

**Jury**

**Prof. Dr. Fatma BEDÜK  
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN  
Prof. Dr. Senar AYDIN**

Plastics have become one of the important environmental pollutants due to their widespread use. Polyethylene (PE), polyethylene terephthalate (PET), polypropylene (PP) and polyvinylchloride (PVC) are the most commonly used plastics. Plastics have different surface properties, various crystal degrees and physicochemical properties. Plastics turn into microplastics (MPs) as a result of various physicochemical and biological decomposition processes in nature. The use of pharmaceuticals is increasing day by day and their concentrations in the aquatic environment are increasing in parallel. It affects non-target organisms in the receiving environment and e.g. antibiotics develop antibiotic resistance genes (ARGs) in bacteria. In this study, it was aimed to investigate the potential of MPs to adsorb antibiotics in the water media. Thus, the contributions of microplastics to the vectorial transport of antibiotics in the aquatic environment were evaluated. Polyethylene terephthalate (PET) and Polyethylene (PE) from MP, Clarithromycin (CLAR), from antibiotics were selected as model pollutants. Liquid chromatography equipped with mass spectrophotometry was used for analyzes of target compounds (LC-MS/MS). To determine the physical surface characterization of the PET and PE samples used in the adsorption experiments, images were taken with a Scanning Electron Microscope (SEM); for the characterization of surface chemistries, Fourier Transform Infrared Spectrometry (FT-IR) analysis of PET and PE samples were performed before and after CLAR adsorption and Brunauer Emmet Teller (BET) Surface Area and Pore Size were determined.

By adding 2 mm and 5 mm PET-MP and 1 mm and 5 mm PE-MP microplastics into the solution containing 10 mg/L CLAR, adsorption experiments were carried out in a controlled environment at 25 °C with a shaking speed of 220 rpm. As an experimental study model, firstly the pH at which optimum CLAR adsorption occurs was found, the time for the analyte to reach equilibrium adsorption and adsorption kinetics were determined, and Langmuir, Freundlich and Dubinin-Redushkevich isotherm models were used to determine the most suitable isotherm model for adsorption. Then, to determine the effect of environmental conditions on adsorption, the effect of ionic strength (0.01 M; 0.1; 1 M NaCl) and natural water samples containing different concentrations of organic matter were examined. In the last stage of the experimental study, the adsorptions CLAR, AZI and CIPRO compounds with PET-MPs and PE-MPs were also evaluated under optimum experimental conditions. As a result, the adsorption of the CLAR compound with PET-MP and PE-MP reached its highest value at pH 6, and as the MP concentration increased, the CLAR adsorption capacity decreased. Equilibrium adsorption time was 240 min. It was determined that small increases in the ionic strength of the solution (0.01 M NaCl) reduced CLAR adsorption, while increasing ionic strength (1 M NaCl) relatively increased the adsorption due to the "salting out" effect. The

adsorption occurred in accordance with pseudo-second order kinetics. The calculated  $q_e$  values for CLAR adsorption of 2 mm PET-MP; 5 mm PET-MP; 1 mm PE-MP ve 5 mm PE-MP were 0.36 mg/g, 0.27 mg/g, 2.04 mg/g and 0.004 mg/g, respectively. It was determined that adsorption with 1 mm PE-MP fits the Langmuir isotherm model ( $R^2=0.95$ ), while adsorption with 2 mm PET-MP ( $R^2=0.74$ ) and 5 mm PET-MP ( $R^2=0.83$ ) fits the Freundlich isotherm model. When the effect of 3 tap water samples with different total organic carbon (TOC) values on CLAR adsorption was evaluated, adsorption decreased significantly in the water sample with high TOC value. It was determined that CIPRO was generally the most adsorbed compound, while AZI was adsorbed at a relatively low rate.

The findings revealed that PET-MP and PE-MPs contribute to the vectorial transport of antibiotics in natural waters, and that adsorption is affected by the size of the MP, the type of antibiotic, the pH of the environment and the ionic strength conditions. It has been emphasized that this situation poses a risk in the aquatic environment and that in order to control it, the use of plastics must first be reduced and their recycling must be ensured after use.

**Keywords:** Adsorption, azithromycin, characterization, ciprofloxacin, clarithromycin, isotherm, kinetic, microplastic, pharmaceuticals.



## ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi, tecrübe, öneri ve desteğini esirgemeyen, cesaretlendiren ve kendime güvenimi artıran değerli hocam danışmanım Prof. Dr. Fatma BEDÜK'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Senar AYDIN'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman destekleriyle yanımda olan ve beni büyük fedakarlıklarla yetiştiren, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Zainab Ikram Sedeeq SEDEEQ  
KONYA-2024

## İÇİNDEKİLER

|   |           |
|---|-----------|
| ÖZET .....  | iv        |
| ABSTRACT.....   | vi        |
| ÖNSÖZ .....   | viii      |
| İÇİNDEKİLER .....   | ix        |
| ÇİZELGE LİSTESİ.....  | xi        |
| ŞEKİL LİSTESİ.....  | xii       |
| SİMGELER VE KISALTMALAR .....   | xiii      |
| <b>1. GİRİŞ .....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>  | <b>4</b>  |
| 2.1. Plastikler .....   | 4         |
| 2.1.1. Plastiklerin özellikleri ve kullanımları.....  | 4         |
| 2.1.2. Plastiklerin türleri .....   | 4         |
| 2.1.3. Plastiklerin geri dönüşümü .....   | 5         |
| 2.2. Mikroplastikler.....   | 7         |
| 2.2.1. Plastiklerin mikroplastiklere dönüşümü .....   | 7         |
| 2.2.2. Mikroplastiklerin türleri ve özellikleri.....  | 8         |
| 2.2.3. Mikroplastiklerin taşınması .....  | 10        |
| 2.2.4. Mikroplastiklerin toksisitesi .....  | 11        |
| 2.3. Su Kaynaklarında Farmasötik Kirliliği.....   | 14        |
| 2.3.1. Farmasötikler .....  | 14        |
| 2.3.2. Antibiyotikler.....  | 15        |
| 2.4. Su Ortamındaki Farmasötiklerin Mikroplastiklere Adsorpsiyonu.....                          | 17        |
| 2.4.1. Adsorpsiyon teorisi .....  | 17        |
| 2.4.2. Farmasötiklerin mikroplastiklere adsorpsiyonunu etkileyen faktörler .....                | 17        |
| 2.4.3. Adsorpsiyon kinetikleri.....   | 19        |
| 2.4.4. Adsorpsiyon izotermi .....   | 20        |
| 2.4.5. Su ortamındaki farmasötiklerin mikroplastiklere adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar ..... | 21        |
| <b>3. MATERYAL VE METOT.....</b>  | <b>30</b> |
| 3.1. Materyal .....   | 30        |
| 3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve standartlar.....   | 30        |
| 3.1.2. Kullanılan cihazlar ve aletler .....   | 30        |
| 3.1.3. Kullanılan adsorban malzemeler .....   | 33        |
| 3.1.4. Mikroplastiklerin karakterizasyonu .....   | 34        |
| 3.1.5. Hedef adsorbatlar .....  | 35        |
| 3.1.6. Doğal su örnekleri.....  | 36        |
| 3.2. Metot.....   | 36        |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.2.1. Sıvı kromatografi cihazı optimum çalışma şartlarının tespiti ve metot teyidi ..... | 36        |
| 3.2.2. Adsorpsiyon deneyleri .....  | 37        |
| <b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>  | <b>38</b> |
| 4.1. Antibiyotik Bileşikleri İçin Tespit Edilen Analitik Parametreler .....               | 38        |
| 4.2. Mikroplastiklerin Karakterizasyonu .....   | 40        |
| 4.2.1. SEM ve BET analizi .....   | 40        |
| 4.2.2. FT-IR analizi .....  | 43        |
| 4.3. pH'ın Adsorpsiyona Etkisi.....   | 48        |
| 4.4. Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi .....  | 49        |
| 4.5. Adsorban Dozajının Adsorpsiyona Etkisi.....  | 51        |
| 4.6. Adsorpsiyon Kinetiği .....   | 51        |
| 4.7. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri .....  | 54        |
| 4.8. İyonik Gücün CLAR Adsopsiyonuna Etkisi .....   | 59        |
| 4.9. Su Matrisinin CLAR Adsopsiyonuna Etkisi.....   | 60        |
| 4.10. AZI ve CIPRO'nun PET ve PE'ye adsorpsiyonu .....                                    | 62        |
| <b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>  | <b>63</b> |
| 5.1 Sonuçlar .....  | 63        |
| 5.2 Öneriler .....  | 64        |
| <b>6. KAYNAKLAR .....</b>   | <b>65</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>   | <b>70</b> |

## ÇİZELGE LİSTESİ

|  |    |
|--|----|
| <b>Çizelge 2.1.</b> Plastiklerin çeşitleri, özellikleri, kullanım alanları ve üretim miktarları.....                                       | 5  |
| <b>Çizelge 2.2.</b> Polimerik MP'ler ve monomerleri, monomer yapıları, kimyasal formülleri ve yoğunlukları.....                            | 10 |
| <b>Çizelge 2.3.</b> Su ortamındaki farmasötiklerin plastiklere adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar.....                                     | 25 |
| <b>Çizelge 3.1.</b> Kullanılan cihazlar ve aletler.....  | 30 |
| <b>Çizelge 3.2.</b> Kullanılan adsorban malzemeler.....  | 34 |
| <b>Çizelge 3.3.</b> Çalışmada kullanılan antibiyotiklerin fizikokimyasal özellikleri ve endikasyonları.....                                | 35 |
| <b>Çizelge 3.4.</b> Doğal su örneklerinin fizikokimyasal özellikleri.....  | 36 |
| <b>Çizelge 4.1.</b> Antibiyotikler için optimum HPLC-MS şartlarında kolondan çıkış süreleri.....   | 38 |
| <b>Çizelge 4.2.</b> PET-MP ve PE-MP'lerin, CLAR adsorpsiyonu öncesi ve sonrası önemli FT-IR pikleri ve tanımlanan fonksiyonel gruplar..... | 43 |
| <b>Çizelge 4.3.</b> Deneysel olarak bulunan ve yalancı 2. derece kinetik ile hesaplanan qe değerleri.....                                  | 54 |
| <b>Çizelge 4.4.</b> Yalancı 2. derece kinetik sabitleri.....   | 54 |
| <b>Çizelge 4.5.</b> Langmuir, Freundlich ve Dubinin Radushkevich izoterm sabitleri.....  | 55 |

## ŞEKİL LİSTESİ

|  |    |
|--|----|
| Şekil 2.1. Polimer malzemelerin seçilen yola bağlı yaşam döngüsü.....  | 6  |
| Şekil 2.2. Doğal faktörlerin plastikler üzerinde yarattığı etkiler.....                                      | 8  |
| Şekil 2.3. Tatlı su örneklerinde bulunan MP'lerin bileşimi.....  | 11 |
| Şekil 2.4. Okyanuslardaki MP'lerin akibeti ve canlı organizmalar üzerindeki etki yolu.....                   | 12 |
| Şekil 2.5. İnsan vücudunun MP'lere potansiyel maruz kalma ve toksisite yolları.....                          | 14 |
| Şekil 2.6. MP'lerin ve farmasötiklerin etkileşimiyle ilgili ana faktörler.....                               | 17 |
| Şekil 4.1. Optimum HPLC-MS şartlarında CIPRO, AZI, CLAR bileşiklerinin standart kromatogramı (10 ng/µL)..... | 39 |
| Şekil 4.2. 2 mm ve 5 mm PET-MP'lerin SEM görüntüleri.....  | 41 |
| Şekil 4.3. 1 mm ve 5 mm PE-MP'lerin SEM görüntüleri.....   | 42 |
| Şekil 4.4. PET-MP ve PE-MP'lerin CLAR adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları .....                | 44 |
| Şekil 4.5. pH'ın PET-MP ve PE-MP ile CLAR adsorpsiyonu üzerinde etkisi.....                                  | 49 |
| Şekil 4.6. PET-MP ve PE-MP ile CLAR adsorpsiyonunun zamansal değişimi.....                                   | 50 |
| Şekil 4.7. CLAR adsorpsiyonuna adsorban dozajının etkisi.....  | 51 |
| Şekil 4.8. PET-MP ve PE-MP ile CLAR adsorpsiyonunun yalancı 1. derece kinetik modeli.....                    | 52 |
| Şekil 4.9. PET-MP ve PE-MP ile CLAR adsorpsiyonunun yalancı 2. derece kinetik modeli.....                    | 53 |
| Şekil 4.10. PET-MP ve PE-MP ile CLAR adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafikleri .....                       | 57 |
| Şekil 4.11. PET-MP ve PE-MP ile CLAR adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafikleri.....                      | 58 |
| Şekil 4.12. CLAR adsorpsiyonuna iyonik gücün etkisi.....   | 59 |
| Şekil 4.13. CLAR adsorpsiyonuna doğal suların etkisi.....  | 61 |
| Şekil 4.14. AZI ve CIPRO'nin PET-MP ve PE-MP'ye adsorpsiyonu.....  | 62 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

|         |   |
|---------|---|
| AAT     | Atıksu arıtma tesisi                        |
| AMR     | Antimikrobiyal dirençli genler              |
| AMX     | Amoksisilin                                 |
| ARB     | Antibiyotiğe dirençli bakteriler            |
| ARG     | Antibiyotiğe dirençli genler                |
| AZI     | Azithromycin                                |
| BET     | Brunauer Emmet Teller                       |
| BPA     | Bisfenol A                                  |
| CEP-C   | Cephalosporinc-C                            |
| CIPRO   | Ciprofloxacin                               |
| CLAR    | Clarithromycin                              |
| CLD     | Clindamycin                                 |
| ÇO      | Çözünmüş oksijen                            |
| DOC     | Çözünmüş organik karbon                     |
| EC      | Elektriksel iletkenlik                      |
| ENR     | Enrofloxacin                                |
| ERY     | Erythromycin                                |
| FEN     | Fenbendazole                                |
| FLU     | Flubendazole                                |
| FT-IR   | Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi |
| 5-FU    | 5-fluorouracil                              |
| HA      | Hümik asit                                  |
| HCL     | Hidroklorik asit                            |
| HDPE    | Yüksek yoğunluklu polietilen                |
| HPLC-MS | Sıvı kromatografisi-kütle spektrometrisi    |
| LDPE    | Düşük yoğunluklu polietilen                 |
| LOD     | Dedeksiyon limiti                           |
| LOQ     | Kantifikasyon limiti                        |
| MC      | Mikrosistin                                 |
| MET     | Methotrexat                                 |
| MP      | Mikroplastik                                |
| NaCl    | Sodyum klorür                               |
| NAD     | Nadolol                                     |
| NANT    | 9-Nitroanthracene                           |
| NaOH    | Sodyum hidroksit                            |
| NOR     | Norfloxacin                                 |
| OCP     | Organoklorlu pestisitler                    |
| OFL     | Levofloxacin                                |
| OTC     | Okytetracycline                             |
| PA      | Poliamid                                    |
| PAH     | Polisiklik aromatik hidrokarbonlar          |
| PBDE    | Polibromlu difenil eter                     |

|      |                                     |
|------|-------------------------------------|
| PCB  | Poliklorlu bifenil                  |
| PE   | Polietilen                          |
| PET  | Polietilen tereftalat               |
| PFAS | Per-/ poli- floroalkil              |
| PHE  | Phenanthrene                        |
| PP   | Polipropilen                        |
| PRO  | Propranolol                         |
| PS   | Polistiren                          |
| PVA  | Polivinil alkol                     |
| PVB  | Polivinil bütiral                   |
| PVC  | Polivinil klorür                    |
| RSD  | Relatif standart sapma              |
| RXM  | Roxithromycin                       |
| SDZ  | 1Sulfadiazine                       |
| SEM  | Taramalı elektron mikroskop         |
| SMT  | Sulfamethazine                      |
| SMX  | Sulfamethoxazole                    |
| SUVA | Spesifik UV absorban                |
| TC   | Tetracyclines                       |
| TCS  | Triclosan                           |
| TEM  | Taramalı elektron mikroskobu        |
| Tg   | Cam geçiş sıcaklığı                 |
| TMP  | Trimethoprim                        |
| TOK  | Toplam organik karbon               |
| TYL  | Tylosin                             |
| WHO  | Dünya sağlık örgütü                 |
| XPS  | X-ışını fotoelektron spektroskopisi |
| XRD  | X-ışını kırınım ölçer               |

## 1. GİRİŞ

Plastik hafifliği, düşük fiyatı ve dayanıklılığı nedeniyle hayatın her alanında kullanılmaktadır. Yıllık plastik üretimi 300 milyon tona kadar ulaşmıştır. Plastikler doğada biyolojik olarak parçalanmalarının zorluğu nedeniyle okyanuslarda büyük oranda birikmektedirler (Lionetto ve Esposito Corcione, 2021). Plastiklerin üretimi ve geri dönüşümü ciddi ölçüde dengesizdir. Plastiklerin yaklaşık dörtte biri veya daha azı geri dönüştürülmekte veya uygun şekilde bertaraf edilmektedir (Li ve ark., 2020). Denizlerde, nehirlerde ve topraklarda bulunan plastik parçacıklar deniz canlılarının sindirim sistemine ve böylece besin zincirine girmektedirler. Deniz ortamında plastik kirliliği çevreyi en çok etkileyen tehditlerden biridir. Denizde yaşayan balık türlerinin plastiği yutması tehlikeli ve ekolojik olarak olumsuz sonuçlara neden olmaktadır. Yavru balıklar, memeliler, deniz kaplumbağaları, köpekbalıkları ve sürüngenler genellikle denizlerdeki plastiklere maruz kalmakta ve bu nesnelere ölümüne neden olabilmektedir. Deniz kuşları da yiyecek zannettikleri plastik nesnelere yutmaya çok eğilimlidirler (Lionetto ve Esposito Corcione, 2021).

Tüm bunlara ek olarak plastikler ağır metaller, sentetik organik kirleticiler, farmasötikler vb. kirleticilerin taşıyıcıları olarak da hareket etmektedirler. Plastikler inert olmalarına rağmen, yüzey fiziksel-kimyasal özellikleri, güçlü hidrofobiklik ve çok boşluklu yapıları nedeniyle çeşitli toksik ve zararlı kimyasalları adsorbe edebilirler (Nguyen ve ark., 2021). Sucul ortamlarda hidrofobik organik kirleticiler plastikler tarafından uzak mesafelere taşınırlar. Moura ve ark. (2022) tarafından yapılan çalışmada 15 µm (küçük) ve 100 µm (büyük) büyüklükte polietilen tereftalat (PET) ve 25 µm (küçük) ve 100 µm (büyük) büyüklükte polipropilen (PP) su ortamındaki cyanobakteriyel toksinlerin adsorpsiyon mekanizması araştırılmıştır. Deney ortamı olarak yapay tatlı su kullanılmıştır. Bu çalışmanın bulguları, sulu ekosistemlerde MP'lerin doğal kirleticilerle etkileşiminin anlaşılmasını sağlamıştır. Mikrosistin analogunun yapısı, polimerik malzemenin hidrofobikliği ve parçacıkların boyutu, mikrosistinlerin MP'lere adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörler olmuştur. Çalışma bulguları, oldukça toksik ve hidrofobik olan mikrosistin analoglarının, MP'ler tarafından gıda zincirine taşınması potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir. Hidrofobik mikrosistin adsorpsiyonu, PP gibi küçük kauçuk polimer parçacıkları ile temas ettiğinde artmaktadır. Ayrıca, yüzey alanı ve yüzey morfolojisi gibi parçacık özellikleri, MP'lerin adsorpsiyon potansiyelini artırabilmektedir. Yüksek gözenekliliği ve pürüzlülüğü nedeniyle küçük PP-MP'ler ayrıca hidrofilik analoglar için bir vektör görevi görebilir. Gelecekteki araştırmalar için,

su matriksinin mikrosistin adsorpsiyonunu nasıl etkilediğinin yanı sıra, özellikle suda yaşayan hayvanların gastrointestinal sisteminde bulunanlar olmak üzere farklı koşullar altında farklı tür ve boyutlarda MP'lerden mikrosistinlerin desorpsiyon davranışını nasıl etkilediğini araştırmanın önemli olduğu vurgulanmıştır.

Tong ve ark. (2021) tarafından yapılan çalışmada diş macunu, kozmetikler, sabunlar, deodorantlar ve plastik şişeler gibi birçok ev eşyası içinde yaygın olarak bulunan bir antibakteriyel bileşik olan triklosanın biyolojik olarak parçalanabilen mikroplastikler (PHB) üzerine adsorpsiyonu araştırılmıştır. PHB üzerine adsorpsiyon ayrıca geleneksel MP'ler ile karşılaştırılmıştır. Triklosanın PHB üzerindeki adsorpsiyon dengesine 24 saatte ulaşılmıştır. Bu süre, PE-MP'lerden daha hızlıdır. Ayrıca, triklosanın PHB üzerindeki adsorpsiyon kapasitesinin, PE-MP'ler üzerindeki daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin kinetiği, yalancı birinci derece kinetik modeli ile daha iyi bir şekilde açıklanmıştır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi, Freundlich modeline uymuştur. Bu modeller ile adsorpsiyon davranışının fiziksel adsorpsiyona ait olduğu ve adsorpsiyon mekanizmasının deneysel konsantrasyon aralığında dağıldığı belirlenmiştir. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR) sonuçları ayrıca triklosanın PHB ve PE-MP'ler üzerinde fiziksel adsorpsiyonunun bu süreçte baskın bir rol oynayabileceğini göstermiştir. Ek olarak, triklosanın PHB ve PE-MP'ler üzerindeki adsorpsiyon süreçleri MP'leri yutan suda yaşayan organizmalarda triklosanın potansiyel birikme riskini ortaya koymuştur. Bu bulgular, PHB gibi biyolojik olarak parçalanabilen MP'lerin de potansiyel çevresel riskler oluşturabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, MP boyutunun ve çözelti kimyasının triklosan adsorpsiyonu üzerindeki etkileri daha fazla araştırılmaya ihtiyaç duymaktadır.

Organik kirleticilerin farklı MP'ler üzerine adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve kirleticilerin adsorpsiyonunda plastik türü, pH, iyonik şiddet gibi bazı faktörlerin etkili olduğu tespit edilmiştir. Sorbent ve adsorbat özellikleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin, kirleticinin polaritesi, hidrofobitesi ve plastiğin kristallik derecesi adsorpsiyonu etkileyen faktörlerdir. Ayrıca, organik kirleticilerin plastikler üzerindeki adsorpsiyonu, ortamın iyonik şiddetinden etkilenmekte, bu nedenle deniz suyu ve tatlı suda değişiklik göstermektedir (Li ve ark., 2018).

Farmasötik ve kişisel bakım ürünleri tıp, ticaret, tarım, su ürünleri ve insanların günlük yaşamları dahil olmak üzere yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Farmasötikler çevreye doğrudan ve dolaylı yollarla karışmaktadırlar. Farmasötikler, hastanelerden, evlerden, endüstrilerden ve atıksu arıtma tesislerinden (AAT) doğrudan deşarj yoluyla

yüzeysel sularına girebilirler. Bu bileşikler AAT deşarjları, balık kuluçkahaneleri, hayvan besleme faaliyetleri ve yüzeysel akışlar dahil olmak üzere farklı yollardan sulara ulaşabilmektedirler.

MP'lerin su ortamlarındaki varlıkları, kirleticilerin taşınmasına katkıları ve su ortamında yaşayan canlılar üzerindeki etkileri son yıllarda üzerinde çalışılan konular olmuştur. Ancak antibiyotiklerin MP'lere adsorpsiyonu ile vektörel taşınımına ilişkin olarak sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Bu tez çalışmasında plastiklerden en yaygın olarak kullanılan PET ve PE'lerin MP boyutundaki parçacıklarının, yaygın kullanımı olan makrolid grubu antibiyotiklerden model olarak seçilen CLAR ve AZI'yi, florokinolon grubu antibiyotiklerden model olarak seçilen CIPRO'yu, adsorplama potansiyelleri araştırılmıştır.



## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Plastikler

#### 2.1.1. Plastiklerin özellikleri ve kullanımları

Plastikler ham petrol ve kömür gibi yenilenemeyen kaynaklardan üretilen sentetik organik polimerlerdir. Plastikler çok dirençlilikleriyle bilinirler ve kolay şekil alırlar. Literatüre göre plastikler termosetler ve termoplastiklere ayrılırlar (Othman ve ark., 2021). İlk modern plastik olan Bakelit'in 1907'de geliştirilmesinden bu yana; birçok ucuz üretim tekniği optimize edilmiştir. Bu üretim teknikleri sayesinde hafif, dayanıklı, inert ve korozyona dayanıklı çok miktarda plastik üretilmiştir. Plastikler, kolay kalıplanmaları, yüksek mekanik kimyasal dirençleri ve düşük maliyetleri nedeniyle endüstride, ticaret ve inşaat malzemelerinde ve genel olarak toplumda yaygın olarak kullanılmaktadır. 1950 yılında ilk sentetik polimerlerin geliştirilmesinden bu yana üretimleri bugüne kadar hızla artmıştır ve önümüzdeki 20 yılda ikiye katlanması beklenmektedir. 2019 yılında dünya plastik üretimi yıllık 370 milyon tona ulaşmıştır (Munoz ve ark., 2021; Li ve ark., 2020).







#### 2.1.2. Plastiklerin türleri

Plastikler kaynaklarına göre biyoplastikler ve petrol türevi polimerler olarak ikiye ayrılabilir. Petrol türevi polimerler, polimerize edilmiş monomerlerine bağlı olarak, polietilen, polistiren ve diğer plastik türlerine kategorize edilebilirler (Li ve ark., 2020). Biyoplastikler (biyolojik olarak parçalanabilen plastikler) ambalajlama, sağlık ve tarım endüstrisi gibi çeşitli uygulamalarda çevre dostu polimerlerdir. Patates ve mısır gibi mahsullerin biyoplastik elde etmek için kullanılması, gıda kaynakları ile rekabetin yanı sıra geniş arazi, su ve besin tüketimine yol açmakta ve bu tür biyoplastik üretimini uzun vadede sürdürülemez hale getirmektedir. Yüksek lipit birikimine sahip atık kaynaklar üzerinde büyüeyebilen mikroalgler, gıda kaynaklarıyla rekabet etmediği için, biyoplastik üretiminde biyokütle kaynağı olarak daha iyi bir aday olabilir. Ayrıca mikroalg biyokütlesi, hızlı büyümesi ve büyüdüğünde yüksek karbon sabitleme verimi nedeniyle seri üretim potansiyeli sunmaktadır (Chia ve ark., 2020).

Çok çeşitli plastik türleri vardır. Bunlar arasında en yaygın olanlar; polipropilen (PP), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polivinil klorür (PVC), poliamid (PA), polietilen tereftalat (PET) ve polistiren (PS)'dir. PVC, naylon ve PET'in erime potansiyeli daha yüksektir. PP, PE ve PS ise sulu ortamlarda yüzmeye veya süspansiyona eğilimlidirler (Wang ve ark., 2021). Çizelge

2.1’de plastiklerin çeşitleri özellikleri, kullanım alanları ve üretim miktarları hakkında bilgi verilmiştir (Vieira ve ark., 2021).

**Çizelge 2.1.** Plastiklerin çeşitleri, özellikleri, kullanım alanları ve üretim miktarları

| Plastik türü                | Şekil   | Kimyasal formül    | Yaygın kullanımlar                          | Tahmini bozulma süresi | Dünya çapında tahmini üretim miktarı |
|-----------------------------|---|--------------------|---|------------------------|--------------------------------------|
| Polipropilen (PP)           |    | $(C_3H_6)_n$       | Ambalaj, tıbbi ürünler                      | 20-30 yıl              | 56 milyon ton                        |
| Polietilen (PE)             |    | $(C_2H_4)_n$       | Ambalajlama                                 | 1000 yıl kadar         | 80 milyon tondan fazla               |
| Polistiren (PS)             |  | $(C_8H_8)_n$       | Tek kullanımlık gıda ambalajı               | 500 yıla kadar         | 14.7 milyon ton                      |
| Polivinil klorür (PVC)      |  | $(C_2H_3Cl)_n$     | Bina ve inşaat, sağlık hizmetleri, otomobil | 100 yıla kadar         | 44.3 milyon ton                      |
| Polietilen tereftalat (PET) |  | $(C_{10}H_8O_4)_n$ | Kavanozlar, şişeler, kaplar                 | 450 yıla kadar         | 30.3 milyon ton                      |
| Poliamid (PA)               |  | -                  | Otomotiv sanayi, spor kıyafetleri           | -                      | 3.4 milyon ton                       |

### 2.1.3. Plastiklerin geri dönüşümü

Çevreye yönelik artan tehdit nedeniyle plastiklerin kaynaktan ayrı toplanması, yeniden işlenmesi ve güvenli bir şekilde geri dönüşümü yaygınlaşmaya başlamıştır. Ayrıca plastiklerin biyolojik olarak parçalanmasına ilişkin çalışmalar da devam etmektedir. Plastikler, geri dönüşüm için granüller halinde öğütülmektedir. PET ve PE termoplastik özelliğe sahip olmaları nedeniyle geri dönüşümü kolaydır. Geri dönüşüm



koşullar nedeniyle plastik atıklar yavaş hızda bozunurlar. Arazi sıkıntısı olan Japonya gibi bazı ülkeler plastikleri depolamak yerine yakarak enerji kaynağı olarak kullanmaktadır. Bu işlem dioksinler ve furanlar gibi toksik maddelerin ortaya çıkmasına yol açması nedeniyle çevreye oldukça zararlıdır. Yakma işleminden çıkan gazların temizlenmesi genellikle zordur. Yakma işlemi, zehirli gazların üretimi, kurşun ve kadmiyum içeren kül kalıntısı gibi bazı sorunlara neden olur. Plastik atıkları yeniden kullanılabilir malzemelere dönüştüren plastik geri dönüşümü, plastik atık kontaminasyonunun üstesinden gelmek için uygun bir yöntemdir. Geri dönüşüm, hem malzeme hem de enerji tasarrufu gibi avantajlar sunmaktadır (Samak ve ark., 2020;Grigore, 2017).

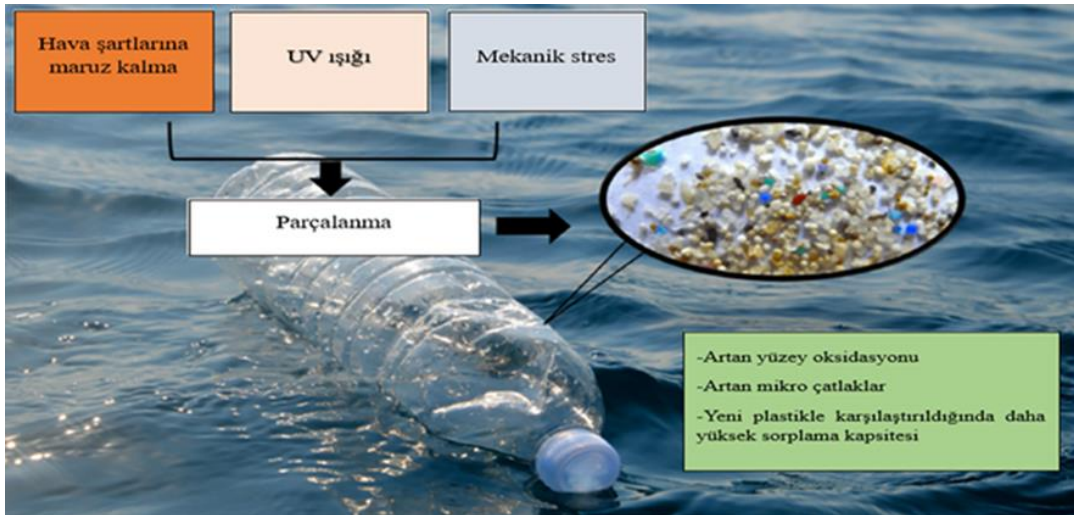
## **2.2. Mikroplastikler**

### **2.2.1. Plastiklerin mikroplastiklere dönüşümü**

Plastikler güneş ışığına maruz kaldığında, ısıdan etkilendiğinde, biyofilm büyümesi gerçekleştiğinde ve oksidasyona uğradığında çeşitli ayrışma/yaşlanma, fotodegradasyon, termal oksidasyon, termal bozunma ve biyolojik bozunma süreçlerine maruz kalırlar ve bu süreçler plastiklerin polimerlerinin bozulması ile sonuçlanır (Wang ve ark., 2021; Zhao ve ark., 2022)

MP'ler, boyutları 5 mm'den küçük sentetik katı plastik parçacıklarıdır. Büyüklüğü >25 mm olan plastik parçacıklar makroplastik, 5-25 mm arası olanlar mezoplastikler ve <100 nm boyutundakiler nanoplastikler olarak sınıflandırılır. MP terimi ilk kez 1990'larda Afrikalı bir bilim insanı tarafından Güney Afrika sahillerinde mikroplastikler ve diğer maddeler ile ilgili makalesinde bahsedilmiştir. Bu terim daha sonra dünya çapında tanınmış ve küçük plastik parçacıkları tanımlamak için yaygın olarak kullanılmıştır (Othman ve ark., 2021).

Plastiklerin yapısındaki dolaylı bisfenol A, ftalat ve polibromlu difenil eter gibi bazı kimyasallar çözünebilmektedir. Bunlar plastiklerin toksisitelerini artırmaktadır. MP yaşlandığı zaman yüzey özellikleri önemli ölçüde değişmekte ve plastiklere sorplanmış kirleticilerle etkileşimleri de artmaktadır. Örneğin, doğal deniz suyunda üç hafta kalmış PS, yaşlanmamış MP'lere kıyasla zooplanktonlar tarafından yutulmasının daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Gao ve ark., 2022). Şekil 2.2.'de doğal faktörlerin MP'ler üzerinde yarattığı etkiler görünmektedir (Vieira ve ark., 2021). Plastiğin doğal bozunmasında, güneşten gelen UV ışığı termo-oksidatif bozunmaya yol açar. Bu aşamada plastik kırılğan hale gelir ve polimer zincirleri mikroorganizmalar tarafından metabolize edilebilecek kadar düşük moleküler ağırlığa sahip parçalara bölünür (Grigore, 2017).



Şekil 2.2. Doğal faktörlerin plastikler üzerinde yarattığı etkiler

### 2.2.2. Mikroplastiklerin türleri ve özellikleri

MP'lerin sınıflandırılması fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre belirlenir ve beş özelliğe ayrılabilir: şekli, polimeri, rengi, kaynağı ve parçacık boyutu. Şekillerine göre MP'lerin ana kategorileri mikrofiberler veya plastik fiberlerdir, ve ardından parçalar, filmler ve parçacıklar gelir. Polimerler; PP, PE ve PS olarak tanımlanır. MP polimer parçacıklarının en önemli oranı PE'lerden oluşur ve bunu PET ve PA takip eder (Zhao ve ark., 2022).

Polimerler, moleküler zincir düzenlemelerinin düzenlilik derecesine göre kristal, yarı kristal ve amorf hollere ayrılır. Farklı termodinamik ve parçalı hareket özelliklerinden dolayı, amorf durumdaki alanlar camsı ve lastiksi alt fraksiyonları içerir. Camsı polimerler sert ve yoğunlaşmış bir yapıya sahipken, kauçuksu polimerler nispeten genişlemiş, esnek yapılara sahiptir. Kristal olmayan veya yarı kristalli bir malzemenin cam geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), malzemenin fiziksel formunu camsı durumdan kauçuksu duruma değiştirdiği kritik bir sıcaklık noktasıdır (Guo ve ark., 2012).

PET termoplastik polimerdir. Polyesterlerden, etilen glikol ve tereftalik asidin düşük vakum basıncı ve yüksek sıcaklık reaksiyonuyla üretilirler. PET düşük maliyet, yüksek kimyasal direnç, düşük yoğunluk ve sert karaktere sahip olduğu için dünyanın en yaygın kullanılan polyesteridir. Şişe gıda kaplarında, tekstil ve gıda ambalajlarında kullanılırlar. Yüksek darbe dayanımı, kimyasal ve solvent direnci, düşük depolama maliyeti, sınırsız raf ömrü ve geri dönüştürülebilirlik özellikleri nedeniyle endüstriyel alanda yaygın kullanımı vardır (Lionetto ve Esposito Corcione, 2021).

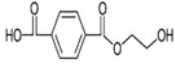
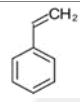
PE grubu MP'ler yoğunluklarına göre iki ana gruba ayrılabilir: HDPE ve LDPE. HDPE çevrede yaygın olarak bulunan MP'lere dendir. HDPE yoğunluğu 0.94 ile 0.97 g/m<sup>3</sup> arasındadır ve suyun yoğunluğundan düşüktür. Bu nedenle HDPE su ortamında yüzer ve dünya çapındaki toplam MP kirliliğinin yaklaşık %46'sını oluşturur. Bu nedenle kara, deniz ve havada PE'nin neden olduğu MP kirliliği yaygındır. PE-MP'in bütün organizmaların üzerinde önemli toksisite etkisi olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, çevredeki PE kirleticilerin azaltımı ve kontrolü önemlidir (Othman ve ark., 2021).

PS petrol bazlı bir sıvı hidrokarbon olan aromatik stiren monomerinden üretilmektedir. Oda sıcaklığında sert ve katı gibi özelliklere sahip olması nedeniyle gıda ve ambalaj endüstrilerinde kullanılmaktadır (Othman ve ark., 2021).

PP birincil ve ikincil MP reaksiyonlardan üretilir. Birincil PP-MP, kozmetiklerde ve kişisel bakım ürünlerinde yaygın olarak bulunur. PP, düşük yoğunluklu plastiktir. PP, ana halka yapısında yalnızca karbon atomları bulunan düz bir hidrokarbon zinciridir. Bu nedenle PP hidrofobik bir yüzeye sahiptir ve bu özelliği onu çevredeki dayanıklı maddelerden biri haline getirir (Othman ve ark., 2021).

Polivinil bazlı MP'ler vinil polimer içerir. Klorun yapısına dahil edilmesi ile PVC üretilir. Dal moleküllerindeki değişiklik, polivinil polimere farklı özellikler vermektedir. Asetatın eklenmesi polivinil asetat/polivinil alkol (PVA) adı verilen plastik malzemeyi oluşturur. Dala bir bütiral molekül eklendiğinde polivinil bütiral (PVB) olarak bilinir (Othman ve ark., 2021). Çizelge 2.2.'de polimerik MP'ler ve monomerleri, monomer yapıları, kimyasal formülleri ve yoğunlukları verilmiştir (Othman ve ark., 2021).

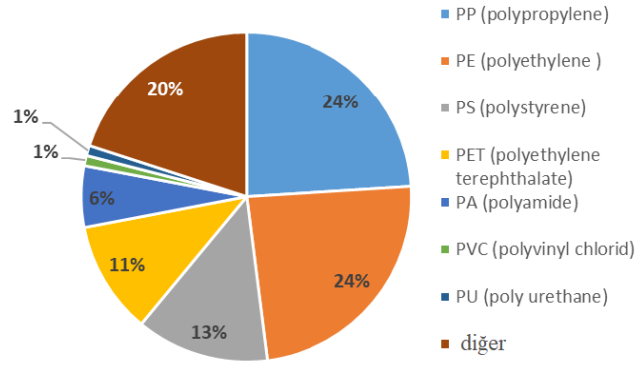
**Çizelge 2.2.** Polimerik MP'ler ve monomerleri, monomer yapıları, kimyasal formülleri ve yoğunlukları

| Polimer adı                       | Monomer adı       | Monomer yapısı  | Kimyasal formül | Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> ) |
|-----------------------------------|-------------------|---|-----------------|-------------------------------|
| Düşük yoğunluk polietilen (LDPE)  | Eten              | $H_2C=CH_2$   | $C_2H_4$        | 0.91-0.92                     |
| Yüksek yoğunluk polietilen (HDPE) | Eten              | $H_2C=CH_2$   | $C_2H_4$        | 0.93-0.97                     |
| Polietilen tereftalat (PET)       | Etilen tereftalat |  | $C_{10}H_8O_4$  | 1.37-1.38                     |
| Polietilen (PP)                   | Propilen          | $H_2C=CH-CH_3$  | $C_3H_6$        | 0.89-0.92                     |
| Polistiren (PS)                   | Stiren            |  | $C_8H_8$        | 0.28-1.04                     |
| Polivinil klorür (PVC)            | Vinil klorür      | $H_2C=CH-Cl$  | $C_2H_3Cl$      | 1.10-1.47                     |

### 2.2.3. Mikroplastiklerin taşınması

MP'ler, hava, deniz suyu, tatlı su, atıksu, AAT'ler, şişelenmiş su, tarımsal drenaj, musluk suyu ve gıda dahil olmak üzere çevrenin farklı alanlarında yaygın olarak bulunur ve taşınırlar. Çevredeki plastikler şekil ve boyut olarak farklılık gösterir ve metreden mikrometreye kadar değişir. Yetersiz atıksu yönetimi, uygun olmayan atık bertarafı ve kentsel akıntılar gibi çeşitli deşarj yolları nedeniyle biyolojik bozunmaya dirençli plastikler çevreye yayılmıştır (Shen ve ark., 2018). MP'ler bileşimlerine, yoğunluklarına ve şekillerine bağlı olarak suda yüzebilirler veya batabilirler. Bu nedenle MP'ler su sütununun her yerinde bulunabilirler. Organizmaların MP yüzeyinde tutunmasının yüzen MP'lerin batmasına neden olabileceğine dair kanıtlar bulunmaktadır. Deniz ortamındaki plastik döküntüler, mikrobiyal biyofilmleri hızla biriktirebilir, bu da alglerin ve omurgasızların plastik yüzeyinde kolonizasyonuna olanak tanımakta ve böylece parçacığın yoğunluğunu arttırmaktadır (Cole ve ark., 2011).

PP, PE, PS ve PET tatlı su sistemlerindeki kirliliğin yaklaşık  $\frac{3}{4}$ 'ünü oluşturduğu görülmektedir. PP ve PE yüksek üretimi ve kullanımı nedeniyle en yüksek tespit oranına sahiptir. Şekil 2.3.'te tatlı su örneklerinde bulunan MP'lerin bileşimi verilmiştir (Li ve ark., 2020).



**Şekil 2.3.** Tatlı su örneklerinde bulunan MP'lerin bileşimi

Vianello ve ark. (2019) Aarhus, Danimarka'da bulunan üç yapının iç mekanında havayla taşınan MP'leri toplamış ve bulunan türleri polyester (%59-92), PE (%5-28), naylon (%0-13) ve PP (%0.4-10) olarak tanımlamıştır. İngiltere'nin Plymouth şehrinde nehir ağzı ve kumsallarda 30 noktadan alınan sediment örneklerinden 23'ünde tipik olarak giysi, ambalaj ve ipten oluşan mikroskobik lifler ve parçalar da dahil olmak üzere dokuz farklı polimerden oluşan MP tespit edilmiştir (Cole ve ark., 2011).

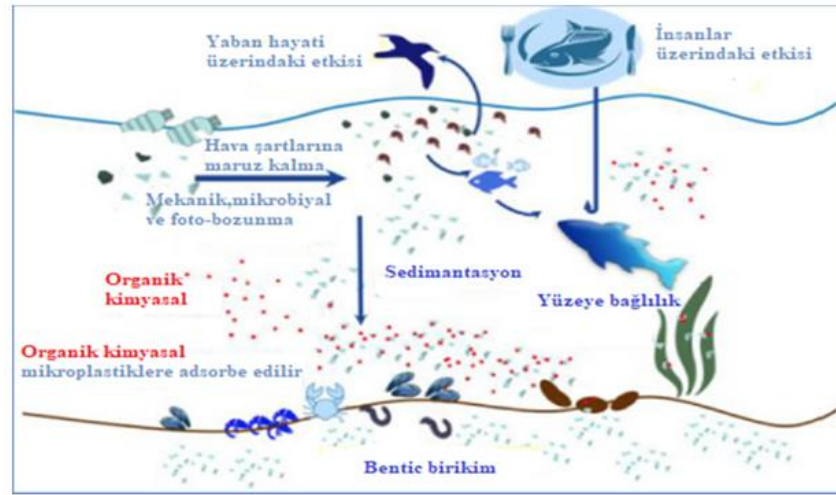
AAT'lerin deş arjı MP'lerin ana kaynaklarından biridir. Güney Kaliforniya'daki AAT'nin üçüncül arıtımının deş arjında neredeyse hiç MP tespit edilmezken, ikincil arıtımın deş arjında düşük miktarda MP tespit edilmiştir (1 MP/1.14 L). Buna karşılık MP'lerin çoğ u birincil arıtma aş amasında; yağ sıyırma prosesinde bulunmuştur (Wang ve ark., 2021). Atıksudaki hidrofobik organik bileşikler, AAT'den geçişleri sırasında MP'lerin yüzeyine adsorbe olabilirler. Daha sonra bu tür kirleticiler MP'ler tarafından taşınarak alıcı su ortamlarına ulaşabilirler (Santana-Viera ve ark., 2021).

MP'lerin suda çözülmüş parçacıklarla birlikte çökelme olasılığ ı yüksektir. Göl ve göletlerde MP'lerin çökelme hız ı nehir sistemlerine göre daha fazladır. MP parçacıkların fiziksel ve kimyasal özellikleri bunların su sistemlerinde taşınması ve tutulması üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Ahmad ve ark., 2020).

#### 2.2.4. Mikroplastiklerin toksisitesi

MP'ler su ortamlarındaki plankton, omurgasızlar ve omurgalılar gibi organizmaları tehdit eder ve öngörülemeyen sonuçlara yol açar. Küçük boyutları ve her yerde bulunmaları nedeniyle çeşitli organizmalar tarafından yutulurlar (Yu ve ark., 2019). Şekil 2.4.'te okyanuslardaki MP'lerin akibeti ve canlı organizmalar üzerindeki etki yolu görülmektedir (Arienzo ve ark., 2021).

MP'ler, uzun vadeli çevresel hava koşulları altında kaldığında yüzey özellikleri değişmekte (yüksek spesifik yüzey alanı, gözeneklilik, amorf yapı vb.) ve bu nedenle çevredeki antropojenik kirleticileri adsorbe etmeye eğilimli hale gelmektedirler. Bu nedenle kıyılarda ve okyanuslarda yaygın kirliliğe katkıda bulunurlar (Zhang ve ark., 2018).



Şekil 2.4. Okyanuslardaki MP'lerin akıbeti ve canlı organizmalar üzerindeki etki yolu

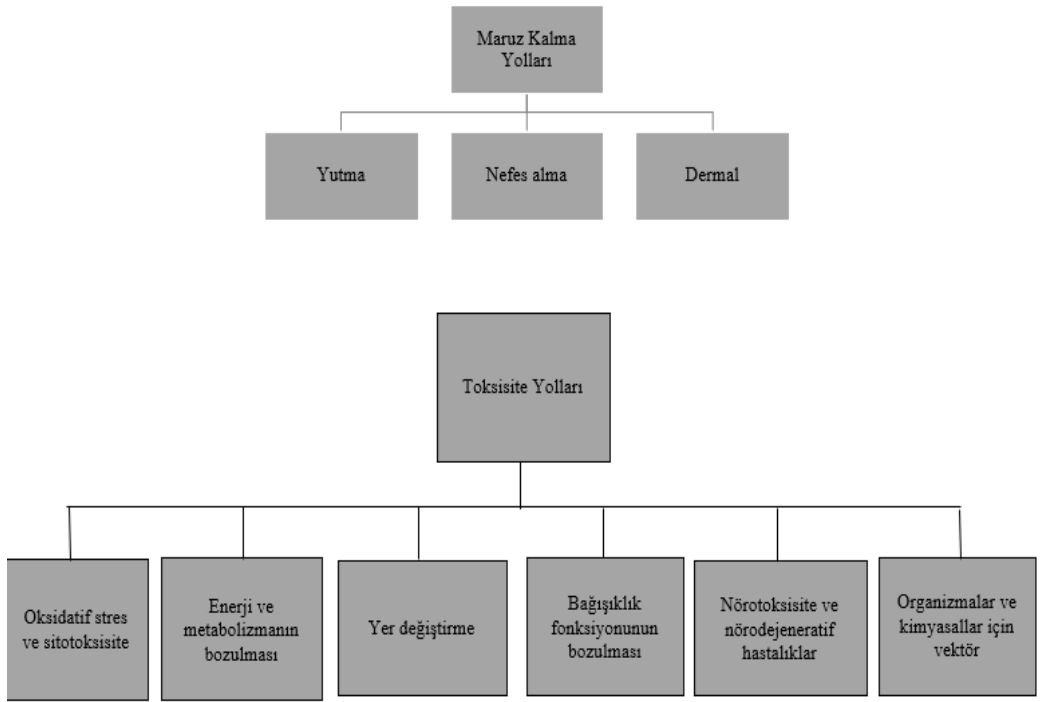
Plastiklerin üretim sırasında, polibromlu difenil eterler, nonilfenol ve triklosan gibi kimyasallar plastiklerin özelliklerini geliştirmek için kullanılır ve bu tür katkı maddeleri, endokrin bozulmasına neden olabilir. Bu da hareketliliği, üremeyi, gelişimi ve DNA'yı etkileyebilir (Yu ve ark., 2019). Plastik katkı maddeleri alev geciktirici etki oluşturmak (bisfenol A(BPA) ve alkilfenol); ısıya karşı direnci arttırmak (polibromlu difenil eterler (PBDE'ler)) oksidasyondan kaynaklanan hasarı önlemek (nonilfenol); biyolojik bozunmaya karşı direnç sağlamak (triklosan); ve yumuşatıcı özellik kazandırmak (ftalatlar) amacıyla kullanılırlar. Bu bileşiklerin çoğu, endokrin bozucu kimyasallar gibi ciddi toksikolojik etkilere yol açabilirler. BPA'nın birçok üründe yasaklanmasının ve yerine bisfenol S ve F, BPS ve BPF'nin getirilmesinin nedeni budur. Ancak bu ürünler de östrojenik, antiöstrojenik, androjenik ve antiandrojenik aktivite açısından BPA ile aynı şekilde davranırlar (Arienzo ve ark., 2021;Joo ve ark., 2021). Ayrıca MP'lere eklenen bu katkı maddeleri denizlerdeki çözünmüş organik karbonun (DOC) miktarını arttırırlar. MP'ler yılda 23.600 ton DOC açığa çıkarırlar ve bunun %60'ı 5 gün içinde deniz organizmaları tarafından kullanılabilir (Yu ve ark., 2019). Plastikler suda yaşayan bitki ve hayvanlarda değişikliklere neden olabilirler; nanoplastiklerin

*Pseudokirchneriella subcapitata*, *Chlorella spp.* ve *Scenedesmus spp.*'nin yüzeyine adsorbe olarak elektrostatik etkileşim yoluyla fotonların ve CO<sub>2</sub>'in alg hücreleri tarafından emilimini ve kullanımını engellediği, böylece alg büyümesini azalttığı tespit edilmiştir (C. Li ve ark., 2020).

İnsanların MP'lere maruz kaldığı yollar sindirim, solunum ve dermal temasır (Wang ve ark., 2021). İnsan vücudu, MP içeren gıdaların tüketilmesi, havadaki MP'lerin solunması, tekstillerde veya tozda bulunan bu parçacıkların dermal teması yoluyla MP'lere maruz kalmaktadır(Prata ve ark., 2020). Dermal temas daha az toksik etkiye sahiptir. Yalnızca 100 µm'nin altındaki nanoplastikler deriden emilebilmektedir (Wang ve ark., 2021). Küçük boyutları ve hem pelajik hem de bentik ekosistemlerdeki varlıkları nedeniyle MP'ler, zooplankton, midye, deniz kuşları ve balinalar dahil olmak üzere bir dizi deniz biyotası tarafından adsorplanma potansiyeline sahiptir (Zhang ve ark., 2018).

MP'lerin deniz biyotası üzerindeki toksikolojik mekanizmaları oldukça fazladır. MP'ler serbest radikal üretimi yoluyla immünolojik yanıtların ve gen ekspresyon profillerinin değişmesi, üreme toksisitesi, gelişimsel nörotoksosite, yavru nesillerin fenotiplerinin modifikasyonu, dış cinsel organ anormallikleri ve endokrin yoluyla oksidatif strese yol açmaktadır. MP'ler balık ve memelilerde, bu toksikolojik sonuçların yanı sıra solunum, sindirim ve bağırsak yollarının tıkanması gibi önemli etkilere yol açmaktadır. MP'ler mide-bağırsak zarlarını geçip endositoz benzeri bir mekanizmayla farklı dokularda birikebilmektedirler (Arienzo ve ark., 2021).

Yutulan MP'ler parçacık toksisitesine ek olarak, katkı maddelerinin ve monomerlerin (örn. PCB'ler, propilen) salınmasının neden olduğu dolaylı kimyasal toksisiteye de yol açmaktadır. Hidrofobik özellikleri nedeniyle organoklorlu pestisitler (OCP'ler) ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) da MP'lere yüksek oranda adsorbe olarak yoğunlaşabilir. MP'ler aynı zamanda Cd, Zn, Ni, Pb ve diğer ağır metalleri de adsorbe edebilirler. Bu nedenle MP'ler, aynı ortamda bulunan kirletici maddeler için vektörel taşınımına sebep olmakta ve dolayısıyla sağlık risklerini arttırmaktadır (Wang ve ark., 2021). Şekil 2.5.'te insan vücudunun MP'lere potansiyel maruz kalma ve toksisite yolları verilmiştir (Prata ve ark., 2020).



Şekil 2.5. İnsan vücudunun MP'lere potansiyel maruz kalma ve toksisite yolları

## 2.3. Su Kaynaklarında Farmasötik Kirliliği

### 2.3.1. Farmasötikler

Farmasötikler ve kişisel bakım ürünleri, tıp, tarım, hayvancılık, su ürünleri yetiştiriciliği ve çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Farmasötikler çevreye doğrudan veya dolaylı yollarla girebilmektedirler. Farmasötikler hastanelerden, evlerden, balık üretme çiftliklerinden, endüstrilerden ve AAT'lerden doğrudan deşarj yoluyla yüzey sularına karışabilmektedir (Aydın ve ark., 2019; Imwene ve ark., 2022). Ekosisteme giren farmasötikler ve metabolitleri, küçük miktarlarda bile insan ve çevre sağlığı için önemli bir risk oluşturmaktadır (Aydın ve ark., 2022). Su ortamında bulunan farmasötikler ve bunların metabolitleri dünya çapında büyük bir endişe kaynağıdır. Sularda farmasötiklerin varlığının ana nedeni, geniş çapta tüketilmeleri ve kentsel AAT'lerde uzaklaştırılmamalarıdır (Nieto-Juárez ve ark., 2021). Farmasötikleri sulardan gidermek için konvansiyonel atıksu arıtma teknikleri yeterli değildir. Farmasötik bileşiklerin biyobozunurluğunun düşük olması nedeniyle biyolojik arıtma proseslerinde çok az giderim olduğu belirlenirken, fiziko-kimyasal arıtma proseslerinde farmasötiklerin uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar ozonlama, klörlama, membran prosesleri ve kum filtresidir (Paxéus, 2004; Sim ve ark., 2010).

### 2.3.2. Antibiyotikler

Küresel antibiyotik tüketimi 2000'den 2015'e kadar %65 oranında artmıştır. Eğer mevcut politikalar ve tüketim modeli kalıcı olursa 2030'da %200 artış olacağı tahmin edilmektedir. İnsanların tedavisinde ve veterinerlikte kullanılan antibiyotiklerin yaklaşık %60'ı ana bileşikler olarak çevreye salınmaktadır. Ortamda kalan antibiyotik kalıntıları, içme suyu ve yiyeceklerin kirlenmesine neden olmaktadır (Liu ve ark., 2022). İlaç endüstrisi atıksuları da önemli miktarda antibiyotik içermektedir. Atıksularda bulunan antibiyotikler alıcı ortamlardaki bakterilerde antibiyotik dirençli genlerin (ARG'ler) gelişmesine neden olmaktadır (Imwene ve ark., 2022). Bu durum süper mikropların ortaya çıkmasına yol açmaktadır (Phoon ve ark., 2020). Dünya sağlık örgütüne (WHO) göre antibiyotiğe dirençli bakteriler (ARB) en önemli halk sağlığı tehditleri arasında yer almaktadır (Imwene ve ark., 2022). ARG'lerin ilaç endüstrisi atıksularının deşarj edildiği atıksularda nispeten yüksek olduğu belirlenmiştir (Phoon ve ark., 2020).

Makrolid antibiyotikler bakteriyel patojenlerin neden olduğu bulaşıcı hastalıklarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Zhang ve ark., 2022). Makrolid antibiyotiklerin geleneksel tedavi süreçleri sırasında zayıf bir şekilde parçalanabildiği tespit edilmiştir (Baumann ve ark., 2015). Makrolid antibiyotikler, bakteriyel enfeksiyonlar, bulaşıcı hastalıklar ve mide ülserlerini tedavi etmek için diğer ilaçlarla kombinasyon halinde kullanılırlar. Çok tüketilen makrolid antibiyotik türleri; Clarithromycin (CLAR), Erythromycin (ERY), Roxithromycin (RXM), Azithromycin (AZI), Tylosin (TYL) ve Clindamycin (CLD)'dir. Geleneksel aktif çamur prosesinde CLAR (330-600 ng/L), ERY (60–190 ng/L) ve AZI (90-380 ng/L) için sırasıyla %20, %6 ve %55'ten daha düşük giderim oranları rapor edilmiştir (Shearer ve ark, 2022).

AAT'deki toplam ilaç yükünün %62'si hanelerden deşarj edilen ilaç miktarı olurken, geri kalan %38'i hastanelerden kaynaklanmaktadır. Aydın ve ark. (2019) tarafından hastane deşarj sularındaki toplam antibiyotik konsantrasyonu yazın  $21.2 \pm 0.13$ – $4886 \pm 3.80$  ng/L iken kışın  $497 \pm 3.66$  –  $322,735 \pm 4,58$  ng/L olarak belirlenmiştir. AAT girişindeki toplam antibiyotik konsantrasyonu ( $166 \pm 1.68$  -  $6735 \pm 3.42$  ng/L/ye) ve AAT çıkışındaki toplam antibiyotik konsantrasyonu ( $34.7 \pm 0.80$ -  $4315 \pm 2.98$  ng/L) olarak kaydedilmiştir.

Verlicchi ve ark. (2012) İtalya'da iki farklı hastanenin atıksuyunda ve bir AAT giriş ve çıkış suyunda bir çalışma yapmışlardır. Hastane A atıksuyunda Ofloxacin ( $19 \mu\text{g/L}$ ) ve Ciprofloxacin (CIPRO) ( $12 \mu\text{g/L}$ ), Hastane B atıksuyunda Ofloxacin ( $3.7 \mu\text{g/L}$ ) ve Sulfamethoxazole ( $1.8 \mu\text{g/L}$ ) en yüksek konsantrasyondaki antibiyotik bileşikleri

olmuştur. AAT çıkışında CIPRO (2.2 µg/L), ofloxacin (1.0 µg/L) ve CLAR (0.28 µg/L) tespit edilen antibiyotik bileşikleridir.

CLAR ve ana metaboliti 14 hidroksi (R)-klaritromisin yüzey sularında yaygındır. Almanya'da makrolid-antibiyotik CLAR'ın tüketim oranları 2002-2009'da iki katına çıkarak 15 tona ulaşmış ve 2013'te yaklaşık 13.7 ton tüketilmiştir. Tüketilen CLAR'ın %40'a kadarı değişmeden ana bileşik olarak atılmış ve yaklaşık %60'ı metabolize olmuştur (Baumann ve ark., 2015).

$C_{38}H_{72}N_2O_{12}$  kimyasal formülüne sahip olan AZI (9-deokso-9a-metil-9a-aza-9a-homo eritromisin A), aglikon halkasındaki karbonilin (9a) metil nitrojenle değiştirilmesiyle üretilir (Heidary ve ark., 2022). İkinci nesil, geniş spektrumlu, sentetik bir makrolid antibiyotiktir. 1980'lerin başından beri çok çeşitli solunum yolu ve deri enfeksiyonlarının bakteriyel ve mikobakteriyel enfeksiyonlarını tedavi etmek için kullanılmıştır (Oliver ve Hinks, 2021). AZI yarı sentetiktir ve eritromisinden türetilmiştir. AZI son derece lipofiliktir ve suda çözünürlüğü sınırlıdır. Sindirimden sonra %37'lik oldukça zayıf bir oral biyoyararlanımı vardır. AZI gram pozitif ve gram negatif mikroorganizmalar gibi bakterilerin çoklu ve çeşitli hastalıklarını tedavi etmek için kullanılır (Al-Hakkani ve ark., 2022). AZI fotokatalitik bozunma işlemi ve ozonlama işlemiyle ileri oksidasyon gibi çeşitli fizikokimyasal yöntemler veya teknikler kullanılarak giderilebilir. Adsorpsiyon prosesi uygun maliyetlidir ve yüksek performansa sahiptir. Ayrıca antibiyotiklerin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında en güvenli ve en etkili stratejilerden biridir. AZI'nın sulu çözeltilerden giderilmesinde nano ölçekte çeşitli adsorbanlar yaygın olarak kullanılmaktadır (Al-Hakkani ve ark., 2022).

$C_{17}H_{18}FN_5O_3$  kimyasal formülüne sahip olan CIPRO, molekül adı bir-siklopropil-6-floro-4-okso-7-(piperazin-1-il)-1,4-dihidrokinolin-3-karboksilik asittir (Shariati ve ark., 2022). İnsanlarda ve hayvanlarda deri, solunum yolu, karın içi ve idrar yolu enfeksiyonlarının tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. 1983 yılında Bayer A.G. tarafından ikinci nesil bir florokinolon antibiyotik olarak geliştirilmiştir. CIPRO, yüzey suyu (0,1–100 ng/L) ve kentsel atıksu (100 ng/L–332,154 mg/L) dahil olmak üzere çeşitli su ortamlarında büyük konsantrasyonlarda sıklıkla tespit edilmiştir. CIPRO yapısında bulunan flor atomu (F), onu suda stabil bir kirletici haline getirmektedir. CIPRO, sudaki antimikrobiyal dirençli genlerin (AMR'ler) büyümesini tetikleyebilen ve hızlandırabilen biyoaktif bir bileşiktir. Dolayısıyla insan ve hayvan sağlığı için ciddi riskler oluşturabilir (Qin ve ark., 2023).

## 2.4. Su Ortamındaki Farmasötiklerin Mikroplastiklere Adsorpsiyonu

### 2.4.1. Adsorpsiyon teorisi

Sorpsiyon, kimyasalların sıvılardan ve gazlardan katılara aktarılmasıdır. MP'ler, geniş yüzey alanları, güçlü hidrofobik özellikleri, suda düşük çözünürlükleri, elektrostatik etkileşim özellikleri ile karakterize edilirler. Böylece ortamdaki kirleticileri kolayca adsorbe edebilirler (Fu ve ark., 2021).

### 2.4.2. Farmasötiklerin mikroplastiklere adsorpsiyonunu etkileyen faktörler

Antibiyotikler, non-steroidal antiinflamatuvar ilaçlar, psikiyatrik ilaçlar ve kardiyovasküler ilaçlar, MP'lerin yüzeyine adsorbe olabilen farmasötiklere örnektir. Farmasötiklerin MP'ler üzerine adsorpsiyonu, çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu faktörler hem plastiğin hem de farmasötiğin fizikokimyasal özellikleriyle. Şekil 2.6'te görüldüğü gibi MP'ler ve farmasötiklerin etkileşimini etkileyen birçok faktör vardır (Santos ve ark., 2021).



Şekil 2.6. MP'lerin ve farmasötiklerin etkileşimiyle ilgili ana faktörler

MP'ler ve farmasötiklerin etkileşimini etkileyen ana faktörler şunlardır;

#### 1-MP'lerin yüzey alanı ve parçacık boyutu

Genel olarak, MP'lerin parçacık boyutu ne kadar küçük ve spesifik yüzey alanı ne kadar büyük olursa, adsorpsiyon bölgelerinin sayısı ve adsorpsiyon kapasitesi de o kadar büyük olmaktadır (Fu ve ark., 2021). Zhang ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada PS'nin parçacık boyutu azalınca 9-NAnt'ın adsorpsiyon kapasitesinde bir artış meydana gelmiştir (Gao ve ark., 2022). Parçacık yüzeyinde birden fazla düzensiz kıvrım olması nedeniyle daha fazla boşluk oluştuğu ve gözenek alanının arttığı tespit edilmiştir. Hem

kıvrımlar hem de gözenek boşlukları adsorpsiyonun başarılı bir şekilde gerçekleşmesi için genişletilmiş yüzey alanı sağlamıştır. Organik kirleticilerin amorf polimerlerin gevşek biçimde düzenlenmiş polimer zincirlerine kolaylıkla hareket edebildiği, ancak yüksek yoğunluklu moleküler yapılarda adsorpsiyonun sınırlı olduğu tespit edilmiştir (Atugoda ve ark., 2020).

Moura ve ark. (2022) tarafından yapılan adsorpsiyon çalışmasında mikrosistinlerin en yüksek adsorpsiyonu, en küçük boyuttaki MP'lerde meydana gelmiştir. Parçacık boyutu arttıkça MP'lere adsorbe edilen mikrosistin miktarı azalmıştır.

MP'lerin amorf bölgesi daha büyük bir serbest hacme sahiptir ve organik kirleticiler bu amorf bölge için kristal bölgeye göre daha büyük bir afiniteye sahiptir. MP'lerin kristalliği ne kadar yüksek olursa, organik kirleticilere yönelik adsorpsiyon kapasitelerinin de o kadar zayıf olduğu tespit edilmiştir (Fu ve ark., 2021).

### *2-MP'lerin yüzey yükü*

Elektrostatik yüzey yükü adsorpsiyonu önemli ölçüde etkiler. Adsorpsiyon ortamının pH'ı MP'lerin sıfır yük noktasını (pHpzc) aşarsa, yüzeyleri negatif yüklenecek ve elektrostatik olarak pozitif yüklü organik kirleticileri çekecektir (Fu ve ark., 2021). Atugoda ve ark. (2020) tarafından yapılan adsorpsiyon çalışmasında MP'lerin adsorpsiyon davranışının pH ile değişen yüzey yüküne bağlı olduğu tespit edilmiştir.

### *3-MP'lerin polimer türü*

Guo ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada, kirleticiler ile PE, PVC ve PS gibi çeşitli MP türleri arasında Van der Waals etkileşimleri meydana geldiği tespit edilmiştir. MP'lerin polaritesi adsorpsiyon mekanizmalarını etkileyebilmektedir. PA, PS, PVC ve PP, PE ve PET'ten daha polardır. Polar gruplar (örneğin, PA'daki -CO-NH-, PS'deki benzen halkası, PVC'deki -Cl ve PP'deki -CH<sub>3</sub>), dipol-dipol etkileşimi yoluyla MP'ler ve polar kirleticiler arasındaki elektrostatik reaksiyon enerjilerini artırır. Ayrıca PVC'deki -Cl gibi özel fonksiyonel gruplar da elektron alıcısı olarak görev yapabilir. Bu nedenle, sulfamethazine'nin (SMT) PA, PS, PVC ve PP üzerindeki soğurulmasına hem elektrostatik hem de Van der Waals etkisi hakim olmuştur. İncelenen diğer MP'ler ile (polietilen tereftalat glikol, polistiren) karşılaştırıldığında mikrosistin analoglarının (MC LR, -LA ve -LF) PP'den yapılmış kaplara daha fazla adsorplandığı tespit edilmiştir (48 saatlik temastan sonra yaklaşık %40-80 adsorpsiyon) (Kamp ve ark., 2016).

#### 4- $pK_a$ ve $pK_{ow}$

Adsorpsiyon ortamının pH'ı, organik kirleticilerin asit ayrışma sabitini ( $pK_a$ ) aştığında, bunlar protondan arındırılacak ve anyonik bir formda olacak, elektrostatik itmeye neden olacak ve MP'ler tarafından adsorpsiyonun engellenmesine yol açacaktır. Bu nedenle elektrostatik etkileşim, MP'lerin elektrifikasyonu, organik kirleticilerin şekli ve ilgili yük miktarı ile yakından ilişkilidir (Fu ve ark., 2021). Farmasötik bileşiklerin hidrofobikliği ile ilgili oktanol-su dağılım katsayısı ( $\log K_{ow}$ ) ve  $pK_a$  gibi özellikleri de MP'ler üzerindeki sorpsiyon afiniteleri üzerinde çok önemli bir role sahiptir. Farmasötikler, yüksek  $\log K_{ow}$ 'a sahip olmaları nedeniyle MP'lere güçlü bir afiniteye sahiptirler (Santos ve ark., 2021).

#### 2.4.3. Adsorpsiyon kinetikleri

Adsorpsiyon kinetik modelleri kirletici maddelerin MP'ler üzerindeki adsorpsiyon mekanizmalarını araştırmak için kullanılırlar (Fu ve ark., 2021). Adsorpsiyon kinetiğinin analizi, çözünen bir maddenin bir adsorban tarafından adsorpsiyon hızını belirler (Zhang ve ark., 2020). Adsorpsiyon hızı adsorpsiyon prosesinin değerlendirilmesi için önemli bir parametredir. Kinetik çalışma sonuçları adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon verimi ile ilgili bilgi sağlamaktadır.

En yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetik modelleri: Yalancı birinci derece kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik modeli, parçacık içi difüzyon modeli ve film difüzyon modelidir (Fu ve ark., 2021). Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerinin formülleri sırasıyla Eşitlik (1) ve Eşitlik (2)'de verilmiştir (Lagergren, 1898; Ho ve McKay, 1999)

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots\dots\dots \text{Eşitlik (1)}$$

$$q = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \dots\dots\dots \text{Eşitlik (2)}$$

Burada:

$q_e$ : Bileşiğin dangedeki adsorplanan miktarı (mg/g)

$q_t$ : Bileşiğin t anındaki adsorplanan miktarı (mg/g)

$k_1$  : Yalancı birinci derece hız sabiti (1/dk)

$k_2$  : Yalancı ikinci derece hız sabiti (1/dk)

t: Temas süresi (dk)

#### 2.4.4. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, genellikle katı bir yüzeye adsorbe olabilen adsorbat miktarını tahmin etmek ve adsorpsiyon mekanizmasının doğrusal tek katmanlı mı yoksa çok katmanlı adsorpsiyon mu olduğunu belirlemek için kullanılırlar (Fu ve ark., 2021).

Antibiyotiklerin adsorpsiyon izotermi belirlemek için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Li ve ark., 2018). Langmuir izotermi öncelikle gazlar ve katı yüzeyler arasındaki adsorpsiyonun tanımlanması için ve adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için kullanılmıştır. Bu izoterm adsorpsiyonun adsorban üzerindeki tek tabakalı homojen bölgelerde gerçekleştiğini kabul etmektedir. Bu modele göre adsorpsiyon ve desorpsiyon denge içinde gerçekleşmektedir (Langmuir, 1918). Freundlich izotermi, adsorpsiyonun adsorban üzerindeki çok tabakalı heterojen bölgelerde gerçekleştiğini kabul etmektedir. Bu modele göre adsorpsiyon ısı ve afinitesi heterojen yüzeyde düzgün şekilde dağılmamaktadır ve adsorpsiyon tersinirdir (Freundlich, 1906).

Langmuir adsorpsiyon izoterm modelinin lineer formu Eşitlik 3'te, Freundlich adsorpsiyon izoterm modelinin lineer formu Eşitlik 4'te verilmiştir.

Langmuir izoterm modeli:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(q_e k_L)} + \frac{C_e}{q_e} \dots \dots \dots \text{Eşitlik (3)}$$

Freundlich izoterm modeli:

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n \ln C_e} \dots \dots \dots \text{Eşitlik (4)}$$

Burada:

$C_e$ : Denge durumunda bileşik konsantrasyonu (mg/L)

$q_e$ : Bileşiğin dengedeki adsorplanan miktarı (mg/g)

$k_L$ : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)

$k_f$ : Freundlich partitasyon oranı (mg/g)

$n$ : Freundlich adsorpsiyon sabiti; yüzey heterojenite faktörü

$q_{max}$  ve  $k_L$  değerleri ( $C_e/q_e$ ) karşı  $C_e$  lineer eğrisinden,  $k_f$  ve  $n$  değerleri ise  $\log q_e$ 'ye karşı  $\log C_e$  lineer eğrisinden tespit edilmektedir.

Dubin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm modeli, genellikle heterojen yüzeyler üzerinde Gauss enerji dağılımına sahip adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için

uygulanmış ampirik bir adsorpsiyon modelidir. Bu izoterm yalnızca orta aralıktaki adsorbat konsantrasyonları için uygundur. Model, adsorpsiyonun gözenek doldurma mekanizmasını takip ettiği yarı deneysel bir denklemdir. Van Der Waals kuvvetlerini içeren, fiziksel adsorpsiyon süreçlerine uygulanabilen çok katmanlı bir karakter varsayar ve gazların ve buharların mikro gözenekli sorbentler üzerindeki adsorpsiyonunu niteliksel olarak tanımlayan temel bir denklemdir. Genellikle metal iyonunun fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonunu ayırt etmek için uygulanır (Ayawei ve ark., 2017).

Dubinin-Radushkevich izoterm modeli formülleri (Hutson ve Yang, 1997):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta E^2 \dots\dots\dots \text{Eşitlik (5)}$$

$$E = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e}\right) \dots\dots\dots \text{Eşitlik (6)}$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \dots\dots\dots \text{Eşitlik (7)}$$

Burada:

$E$ : Polanyi potansiyeli (kJ/mol)

$C_e$ : Denge adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

$\beta$ : Dubinin-Radushkevich sabiti ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ )

$R$ : Universal gaz sabiti ( $8.31 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),

$T$ : Mutlak sıcaklık (K)

$E$ : Ortalama adsorpsiyon enerjisi; serbest enerji (kJ/mol)

$q_m$ : Teorik maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

#### 2.4.5. Su ortamındaki farmasötiklerin mikroplastiklere adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar

Nguyen ve ark. (2021) tarafından yapılan çalışmada, sucul ortamlarda sıklıkla bulunan bir antibiyotik olan Tetracyclines (TC) ortalama boyutu  $45 \mu\text{m}$  olan HDPE partikülleri üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada PE parçacıkları (ortalama boyut  $40\text{--}48 \mu\text{m}$ ) ve yüksek saflıkta tetrasiklin hidroklorür (%99.9) kullanılmıştır. TC konsantrasyonunun tespiti için yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılmıştır. TC'nin HDPE partikülleri üzerine adsorpsiyon karakteristiğinin tespiti için seyreltik sulu çözeltilerde adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. PE yüzeyinde TC adsorpsiyonu, yalancı-ikinci derece kinetiği ile uyum göstermiştir. Langmuir adsorpsiyon izotermi, TC adsorpsiyonunu iyi tanımlamıştır ( $r^2 > 0.99$ ). TC ve PE yüzeyi arasındaki

etkileşimden kimyasal adsorpsiyon ve hidrojen bağı oluşumunun sorumlu olduğu tespit edilmiştir. Maksimum TC adsorpsiyonu pH 7.0'de gerçekleşmiştir. Genel adsorpsiyon enerjisinin 1.0 kJ-mol olduğu, bunun da PE yüzeyinde TC adsorpsiyonunun termodinamik olarak gerçekleştiği değerlendirilmiştir. Yabancı iyonların varlığı, elektriksel çift tabakanın sıkıştırılması ve kompleks oluşumunun ( $Mg^{2+}$  ve  $Ca^{2+}$  gibi) sağlanması nedeniyle TC adsorpsiyonunu artırmıştır. Çözünmüş organik maddenin varlığı da, TC adsorpsiyonunu küçük miktarda artırma yönünde etkilemiştir.

Atugoda ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada, PE-MP'ler üzerine CIPRO adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada adsorpsiyon verimine pH, iyonik kuvvet ve DOM'un etkisi değerlendirilmiştir. MP'ler üzerine adsorpsiyon davranışı, PE'nin yüzey yüküne bağlı olarak pH ile değişmiştir. CIPRO'nun PE-MP'lere maksimum adsorpsiyonu pH 6.5-7.5 civarında gözlenmiştir. İyonik kuvvetin etkisinin araştırıldığı deneyler sonucunda, 0.1 M  $NaNO_3$ 'ün CIPRO adsorpsiyonunda %17'lik bir azalma etkisi yarattığı tespit edilmiştir. Ortama hümik asit (HA) eklenmesi adsorpsiyon potansiyelinin %89 oranında azaltmıştır. Bu durum CIPRO'nun HA ile kompleksleşmeye yönelik daha yüksek bir afinitesi olduğuyla açıklanmıştır. CIPRO'nun MP'ler üzerinde fiziksel bir sorpsiyonu olduğu belirlenmiştir. Bu durumda küçük çevresel değişikliklerin CIPRO'nun MP'lerden desorpsiyonuna sebep olabileceği değerlendirilmiştir.

Yu ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada PVC, PE ve PS, MP'lerin Levofloxacin (OFL) antibiyotiğini adsorplama potansiyeli araştırılmıştır. Bu MP'lerin mikromorfolojisi ve yüzey yapısı, taramalı elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu çalışmada, farklı adsorbent konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık, ağır metal, iyonik kuvvet ve fulvik asit gibi çeşitli koşullar altında kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneysel çalışmalar sonucunda, PVC'nin partikül boyutu ve dozajı, adsorpsiyon prosesi üzerinde önemli bir etki göstermiştir. Adsorbent dozu arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Tüm adsorpsiyon işlemi, partikül içi ve dış difüzyon tarafından ortaklaşa kontrol edilmiştir. Denge halindeki adsorpsiyon verileri, OFL'nin PVC üzerindeki adsorpsiyonunun tek tabaka adsorpsiyonu olduğunu gösteren Langmuir izoterm modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Termodinamik çalışmalar, adsorpsiyon işleminin ekzotermik ve kendiliğinden olmayan doğasını göstermiştir. İyonik güç ve fulvik asit, OFL'nin elektrostatik etkileşimler ve iyon değişiminin neden olduğu PVC üzerine adsorpsiyonunu açıkça engellemiştir. Ağır metallerin varlığı, ağır metallerin türü ve konsantrasyonu ile ilgili olan adsorpsiyon sürecini hem desteklediği hem de engellediği belirlenmiştir. Halojen bağı, hidrojen bağı, elektrostatik etkileşimler

ve iyon değişimi bu sonuca katkıda bulunan ana faktörler olmuştur. Bu sonuçlar, tipik antibiyotiklerin ve ağır metallerin MP'lerle etkileşime girdiği mekanizmayı ortaya koymuş, gerçek su ortamında MP'ler ve kirleticiler arasındaki etkileşimi açıklamıştır. Yaşlanan MP'lerin, OFL ve ağır metaller için daha güçlü bir adsorpsiyon kapasitesi sergilediği tespit edilmiştir.

Chen ve ark. (2021) tarafından yapılan çalışmada TC'nin PE üzerine adsorpsiyonu, laboratuvar deneyleri ve moleküler dinamik simülasyonu kullanılarak incelenmiştir. FTIR ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile araştırılan adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon termodinamiğinin analizi sonucunda, TC'lerin adsorpsiyon davranışının yalnızca PE yüzeylerinde meydana geldiği ve adsorpsiyon işleminin esas olarak moleküller arası van der Waals kuvveti ve mikro gözeneklerin doldurma mekanizması ile açıklanabileceği belirtilmiştir.

Li ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada 5 antibiyotiğin [sulfadiazine (SDZ), Amoxicillin (AMX), TC, CIPRO ve Trimethoprim (TMP)] 5 tür MP'ye (PE, PS, PP, PA, PVC) tatlı su ve deniz suyu sistemlerinde adsorpsiyonu araştırılmıştır. SEM ve X-ışını kırınım ölçer (XRD) analizi, MP'lerin karakterizasyonu için kullanılmıştır. Çalışma sonucunda PA'nın antibiyotikler için en güçlü adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon adsorbanın gözenekli yapısı, hidrojen bağları ve oktanolsu dağılım katsayıları (Log Kow) ile pozitif korelasyon göstermiştir. Tatlı su sistemiyle karşılaştırıldığında deniz suyundaki adsorpsiyon kapasitesi önemli ölçüde azalmıştır. Sonuçlar, sularda yaygın olarak gözlemlenen PA parçacıklarının su ortamında antibiyotik taşıyıcısı olarak görev yapabileceğini göstermiştir.

Moura ve ark. (2022) tarafından yapılan çalışmada MP'lerin sekiz microcysin analogu için bir vektör olarak potansiyel rolünü araştırılmıştır. Bulgular MP'lerin sekiz farklı mikrosistin analogunu adsorbe edebildiğini göstermiştir. Mikrosistin analoglarının hidrofobikliği ve polimerik malzeme ve parçacıkların boyutu mikrosistinlerin MP'lere adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörler olmuştur. Araştırma sonuçları yüksek derecede toksik, hidrofobik mikrosistin analoglarının, MP'ler tarafından besin zincirine taşınma potansiyelinin yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Hidrofobik mikrosistin adsorpsiyonu, PP gibi kauçuksu polimerlerin küçük parçacıklarıyla temas ettiğinde artmıştır. Ayrıca yüzey alanı ve yüzeyin yüksek gözenekliliği ve pürüzlülüğü gibi parçacık özellikleri MP'lerin adsorpsiyon potansiyelini arttıran faktörler olmuştur.

Puckowski ve ark. (2021) tarafından yapılan çalışmada, dokuz farmasötik bileşiğin [enrofloxacin (ENR), ciprofloxacin (CIPRO), norfloxacin (NOR), 5-

fluorouracil(5) -FU), methotrexate (MET), flubendazole (FLU), fenbendazole (FEN), propranolol (PRO) ve nadolol (NAD)] MP'lere adsorpsiyonu araştırılmıştır. Adsorban olarak PP, LDPE, HDPE ve PVC kullanılmıştır. Adsorpsiyonu etkileyen faktörlerin farmasötik türü, plastik türü, çevresel koşullar (iyonik güç ve ortamın pH'ı), hidrofobik ve elektrostatik etkileşimler olduğu tespit edilmiştir.

Guo ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada PA, PE, PET, PP, PS ve PVC dahil olmak üzere altı tip MP'nin Sulfamethazine (SMT) adsorpsiyonu araştırılmıştır. pH ve tuzluluk arttığında MP'lere SMT adsorpsiyonu azalmıştır. Moleküler dinamik simülasyon sonuçları, sorpsiyonda yer alan ana mekanizmaların elektrostatik kuvvetler ve Van der Waals etkileşimi olduğunu göstermiştir.

Guo ve Wang (2019) tarafından yapılan çalışmada Sulfamethoxazole (SMX), Sulfamethazine (SMT), Cephalosporinc C (CEP-C)'nin tatlı su ve simüle edilmiş deniz suyu sistemlerinde PE-MP'lere adsorpsiyonu araştırılmıştır. SMT'nin MP'ler üzerindeki doygunluk dengesine 8 saat içinde ulaştığı tespit edilmiştir. SMX ve CEP-C'nin MP'lere doygunluk denge süresi 16 saat olmuştur. Simüle edilmiş deniz suyu sisteminde CEP-C'nin sorpsiyon denge süresi 24 saattir. Sorpsiyon miktarı  $SMX > SMT > CEP-C$  sırasını takip etmiştir. Simüle edilmiş deniz suyunda, yalnızca CEP-C eskimiş MP'lere adsorblanmıştır. Bileşiklerin hidrofobikliği, van der Waals kuvvetleri ve elektrostatik etkileşimler ana mekanizmalar olarak tanımlanmıştır. Çizelge 2.3.'te literatürde yer alan çalışmaların özeti verilmiştir.

**Çizelge 2.3.** Su ortamındaki farmasötiklerin plastıklere adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar

| MP Türü             | MP Boyutu                                  | Antibiyotik   | Log kow                       | Çözücü                                  | Kullanılan Cihaz                                | Adsorpsiyon Mekanizması   | Referans              |
|---------------------|--|---|-------------------------------|---|---|---|-----------------------|
| PE                  | 100 µm                                     | Ciprofloxacin (CIPRO)   | 1.32                          | Metanol                                 | Thermo Scientific 10S UV-Vis spektrofotometresi | İyonlaşabilen CPX'in adsorpsiyon süreci, hidrofobik ve elektrostatik etkileşimler tarafından yönetilir.   | Atugoda ve ark., 2020 |
| PE, PS, PP, PA, PVC | 75- 180 µm, 5µm                            | Sulfadiazine (SDZ); Amoxicillin (AMX), Tetracycline (TC), Ciprofloxacin (CIPRO), Trimethoprim (TMP) | 0.09, 0.87, -1.37, 1.32, 0.91 | Ultra saf su ve filtrelenmiş deniz suyu | HPLC  | Hidrojen bağı, hidrofobik etkileşim, van der Waals kuvveti ve elektrostatik etkileşim, MP'ler ve antibiyotikler arasındaki ana adsorpsiyon mekanizmalarıdır.  | Li ve ark., 2018      |
| PET, PP             | 15 µm PET, 100 µm PET, 25 µm PE, 100 µm PE | Cyanotoxins: Microcysin analoglar: MC-RR, -YR,-LR,-WR,-LA,-LY,-LW ve -LF                            | -                             | Yapay tatlı su                          | HPLC  | Ana adsorpsiyon mekanizmasının, küçük PP'nin yüksek yüzey alanına bağlı olarak gözenek doldurma olduğu tespit edilmiştir. Genellikle gözenek doldurma, camsı polimerlerin (örn. PET) adsorpsiyonundan sorumlu mekanizmadır. Kauçuksu polimerler (örn. PP) üzerinde adsorpsiyon sırasında partitasyon ve gözenek doldurmanın bir | Moura ve ark., 2022   |

|                          |                         |  |  |   |          |  |                            |
|--------------------------|-------------------------|--|--|---|----------|--|----------------------------|
|                          |                         |  |  |   |          | kombinasyonu<br>gerçekleşmektedir .  |                            |
| PE                       | 40-48 µm                | Tetracyclines<br>hidroklorür   | -  | TC'nin stok çözümü                          | HPLC     | TC'nin PE parçacıkları<br>üzerine adsorpsiyonu<br>hidrojen bağı ve<br>hidrofiliklik gibi kimyasal<br>interaksiyonların yanı sıra<br>polar kuvvetler ile de<br>kontrol edilmiştir.  | Nguyen ve ark.,<br>2021    |
| LD-PE, HD-PE,<br>PP, PVC | 63-125 µm               | Enrofloxacin<br>(ENR),<br>ciprofloxacin<br>(CIPRO),<br>Norfloxacin<br>(NOR),<br>Propranolol<br>(PRO),<br>Nadolol<br>(NAD),<br>5-fluorouracil<br>(5-FU),<br>Methotrexate<br>(MET),<br>Flubendazole<br>(FLU),<br>Fenbendazole<br>(FEN),<br>Phenanthrene<br>(PHE) | 1.10,<br>0.40,<br>0.46,<br>3.48,<br>0.85,<br>-1.00,<br>-1.85,<br>3,<br>3.80,<br>4.46 | Farmasötiklerin<br>stok çözeltisi           | HPLC-DAD | Adsorpsiyonun hem<br>hidrofobik hem de<br>elektrostatik etkileşimler<br>tarafından yürütüldüğü<br>tespit edilmiştir. Sonuçlar<br>aynı zamanda MP'lerin<br>seçilen farmasötiklerin<br>doğal çevredeki dağılımı<br>ve biyoyararlanımı<br>üzerindeki etkisinin önemli<br>olmayabileceğini de ortaya<br>koymuştur. | Puckowski ve<br>ark., 2021 |
| PS köpük,<br>PE elyaf    | 0.5-1 mm;<br>0.1-0.2 mm | Sulfamethoxazole<br>(SMX),<br>Sulfamethazine<br>(SMT),   | 0.89,<br>0.14,<br>-2.4   | Simüle edilmiş<br>deniz suyu ve tatlı<br>su | HPLC     | Tatlı sudaki MP'ler<br>üzerinde antibiyotiklerin<br>soğurulmasının ana<br>mekanizmaları;   | Guo ve Wang,<br>2019       |

|                             |                   |   |                                 |   |      |      |  |                             |
|-----------------------------|-------------------|---|---------------------------------|---|------|------|--|-----------------------------|
|                             |                   | Cephalosporinc C<br>(CEP-C)                                   |                                 |   |      |      | hidrofobik etkileşimler,<br>van der Waals kuvvetleri<br>ve elektrostatik<br>etkileşimlerdir.   |                             |
| PS                          | 0.45-1.00 mm      | Oxytetracycline<br>(OTC)                                      | 1.22                            | Elektrolit olarak NaCl ve biyosit olarak NaN <sub>3</sub> |      | HPLC | Oksitetrasiklinin işlenmemiş PS'ye soğurulmasında esas olarak katyonik değişim mekanizmaları hakimdir; Oksitetrasiklinin işlenmemiş PS'ye soğurulmasına hidrofobik etkileşim veya hidrojen bağları hakim olmuştur. | Zhang ve ark.,<br>2018      |
| PE, PS, PN, PA              | 40-48µm<br><50 µm | Carbamazepine<br>Chlorpromazine<br>Nitrofurazone<br>Ibuprofen | 2.25,<br>5.41,<br>0.23,<br>3.97 | Yapay deniz suyu  |      | UPLC | Bu çalışma, farmasötiklerin su ortamının tuzluluğuna dayalı olarak soğurulduğunu göstermiştir. Genel olarak düşük tuzluluğun MP'lerin soğurma kabiliyetini artırdığı ortaya konmuştur.                             | Klavins ve ark.,<br>2022    |
| PA, PE, PET,<br>PP, PS, PVC | 100–150 µm        | Sulfamethazine<br>(SMT)                                       | 0.14                            | SMT'nin çözeltisi   | stok | HPLC | Van der Waals kuvvetleri ve elektrostatik reaksiyonlar, SMT'nin MP'ler üzerine soğurulması sürecinde iki ana mekanizmadır.   | Guo., 2019                  |
| PA, PE, PET,<br>PP, PS, PVC | 100–150 µm        | Sulfamethoxazole<br>(SMX)                                     | < 2                             | SMX'in çözeltisi  | stok | HPLC | Hidrojen bağı oluşumunun ve elektrostatik etkileşimlerin SMX'in altı MP tipine soğurulması için ana mekanizma olduğu belirlenmiştir;   | Guo, Chen, ve<br>ark., 2019 |

|                 |  |   |   |   |      |                              |   |                    |
|-----------------|--|---|---|---|------|------------------------------|---|--------------------|
|                 |  |   |   |   |      |                              | PA, SMX ile hidrojen bağı yoluyla etkileşime giren amid grubu nedeniyle SMX'e en yüksek afiniteye sahiptir.   |                    |
| PVC, PE, PS     | PVC (1µm-75µm)<br>PE (125µm) PS (75µm) | Levofloxacin (OFL)  | - | OFL'nin çözeltisi                           | stok | U2900UV/VIS spektrofotometre | Halojen bağı, hidrojen bağı, elektrostatik etkileşimler ve iyon değişimi tüm adsorpsiyon sürecinin ana mekanizmalarıdır.  | Yu ve ark., 2020   |
| PE, PP, PS, PVC | <200 mm                                | Tylosin (TYL)   | - | 0.001 mol L <sup>-1</sup> NaNO <sub>2</sub> |      | HPLC                         | TYL'nin MP'ler üzerindeki adsorpsiyon süreci, elektrostatik etkileşimler, hidrofobik etkileşimler ve yüzey kompleksleri tarafından yönetilir.   | Guo ve ark., 2018  |
| PE              | 0.15 mm - 0.425 mm                     | Tetracyclien hydrochloride (TC), chlortetracycline hydrochloride (CTC), oxytetracycline hydrochloride (OTC) | - | TCs ve NaNO <sub>3</sub> çözeltisi          |      | UV/VIS spektrofotometre      | Adsorpsiyon sürecinin esas olarak moleküller arası van der Waals kuvvetini içeren fiziksel etkileşim tarafından kontrol edildiği sonucuna varılmıştır. Mikro gözeneklerin doldurma mekanizması. | Chen ve ark., 2021 |
| PE              | 150–250 µm                             | Tetracycline (TC)   | - | TC stok çözeltisi                           |      | UV/VIS Spektrofotometre      | pH, sıcaklık, iyonik güç, yaşlanma süresi ve HA konsantrasyonu gibi yaşlanma koşullarının, TC için yaşlı MP'lerin adsorpsiyon performansı üzerindeki etkileri sistematik olarak araştırıldı.    | Shen ve ark., 2018 |

---

|        |              |                   |   |                   |      |  |                   |
|--------|--------------|-------------------|---|-------------------|------|--|-------------------|
| PP, PE | 0.15–0.50 mm | Tetracycline (TC) | - | TC stok çözeltisi | HPLC | Hidrofobik etkileşimin adsorpsiyon prosesinin ana mekanizması olduğunu göstermektedir. | Gao ve ark., 2022 |
|--------|--------------|-------------------|---|-------------------|------|--|-------------------|

---

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve standartlar





Deneysel çalışmalarda kullanılan antibiyotiklerin; Claritromisin (CLAR), Azitromisin (AZI), Ciprofloksasin (CIPRO) sertifikalı referans materyalleri temin edilmiştir. Antibiyotiklerin çözülmesi için metanol  $CH_3OH$  (Merck, Almanya) kullanılmıştır. 5 mM amonyum format  $NH_4HCO_2$  (HPLC için  $\geq 99.0\%$ ) ve 0,1% formik asit hareketli faz olarak kullanılmıştır. pH ayarlamak için sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır (Merck, Almanya). İyonik şiddetin etkisinin tespiti için sodyum klorür (NaCl) ve doğal su örnekleri kullanılmıştır.





##### 3.1.2. Kullanılan cihazlar ve aletler


Çizelge 3.1’de bu çalışmada kullanılan cihazlar ve aletlere ait bilgiler verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan cihazlar ve aletler

| No | Cihaz Adı   | Kullanım Amacı  |
|----|---|---|
| 1  | Kütle spektrofotometresi ile donatılmış sıvı kromatografisi kullanılmıştır (HPLC-MS) Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD | Hedef adsorbatları analiz etmek için kullanılmıştır.  |
| 2  | Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) Thermo Scientific – Nicolet iS20)   | Adsorban malzemelerin yüzey kimyalarının karakterizasyonu belirlenmesi için kullanılmıştır. |

|   |   |   |
|---|---|---|
| <p>3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)<br/>Hitachi – SU 1510</p> |   | <p>Adsorban malzemelerin fiziksel yüzey karakterizasyonunun belirlenmesi için kullanılmıştır.</p> |
| <p>4 Brunauer - Emmett - Teller (BET)</p>                         |   | <p>Adsorban malzemelerin yüzey alanı ve gözenek boyutunu belirlemek için kullanılmıştır.</p>      |
| <p>5 Termostatlı çalkalayıcı, incubator (Shin Saeng, Kore)</p>    |  | <p>Numuneyi kontrollü sıcaklıkta ve hızda çalkalamak için kullanılmıştır.</p>                     |
| <p>6 Blender</p>  |  | <p>Plastikleri mikroplastik hale getirmek için kullanılmıştır.</p>                                |

|    |  |  |   |
|----|--|--|---|
| 7  | Hassas terazi, (AND GH-202),Max 220g, Min 1mg, e = 1mg, d = 0.01/0.1mg                   |     | Tartım için kullanılmıştır.   |
| 8  | Ultrasaf su cihazı (Direct-Q <sup>3</sup> UV)  |    | Distile su üretmek için kullanılmıştır.                                 |
| 9  | Transferpette  |   | Mikrometer ve millimeter ölçülerde hacim ayarlamak için kullanılmıştır. |
| 10 | Tek kullanımlık şırınga filtresi, Steril olmayan, PTFE membran gözenek büyüklüğü 0.45 µm |  | MP'leri çözeltiliden ayırmak için kullanılmıştır.                       |

|    |                  |   |
|----|------------------|---|
| 11 | 5 mm elek        |  <p>Büyük boyutta olan PET ve PE'lerin ayrılması için kullanılmıştır.</p> |
| 12 | 2 mm elek        |  <p>Küçük boyutta olan PET ve PE'lerin ayrılması için kullanılmıştır.</p> |
| 13 | pH metre (HQ40d) |  <p>Çözeltilerin pH'ını ayarlamak için kullanılmıştır.</p>               |

### 3.1.3. Kullanılan adsorban malzemeler

Adsorban olarak kullanılan PET ticari olarak piyasada satışı olan 500 mL su şişesinden elde edilmiştir. PET kullanımdan önce saf su ile yıkanarak kurutulmuştur. PET öğütücüde küçültülerek 5 mm elekten geçenler büyük PET, 2 mm'lik elekten geçenler küçük PET olarak ayrılmıştır.

Adsorban olarak kullanılan PE Konya İli'nde yer alan bir geri dönüşüm tesisinden temin edilmiştir. Geri dönüşüm tesisleri plastikleri cinslerine göre ayırmaktadır. PE hammadde plastik üretim firmasında yumuşatıcı kimyasal madde eklenerek ısı ile işleme maruz bırakılmaktadır. Eritilen malzemeye pelet şekli verilerek soğutma amacıyla suya

atılmaktadır. Daha sonra üretilen malzeme kurutma cihazında kurutulmaktadır. Tanımı “polietilen moblen granül” olan bu granül çeşidi, genellikle plastik enjeksiyon ve ekstrüzyon işlemlerinde sıklıkla kullanılan bir tür polietilen ham maddesidir. Hafif, dayanıklı ve yüksek mukavemeti ile bilinen PE moblen granül, termoplastik polimer olarak sıklıkla tercih edilir. Adsorpsiyon deneylerinde PE moblen granül önce saf su ile yıkanarak kurutulmuştur. 5 mm’lik elekten geçenler mevcut pelet haliyle kullanılmıştır. PE öğütücüde 1 mm boyutuna getirilen parçacıklar küçük PE olarak ayrılmıştır. Kullanılan adsorban malzemeler Çizelge 3.2. görünmektedir.

**Çizelge 3.2.** Kullanılan adsorban malzemeler

| Polimer tipi | Renk   | kod | Kaynak                  | Büyük MP   | Küçük MP   |
|--------------|--------|-----|-------------------------|--|--|
| PET          | Şeffaf | 01  | piyasadan               |   |   |
| PE           | Siyah  | 04  | geri dönüşüm tesisinden |  |  |

### 3.1.4. Mikroplastiklerin karakterizasyonu

PET-MP ve PE-MP’lerin CLAR adsorbsiyonu öncesi ve sonrası yüzey kimyasal karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ile belirlenmiştir. 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, 16 tekrarlı tarama ve 4  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlük ile ölçüm yapılmıştır. FT-IR spektroskopisi temel olarak kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulması esasına dayanmaktadır. Hammaddenin tasarımı, üretimi ve kullanım sırasındaki değişimi dahil tüm aşamalarda tanımlanması için kullanılabilen bir yöntemdir.

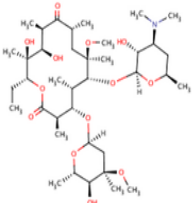
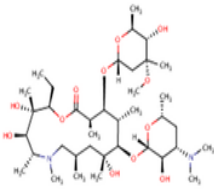
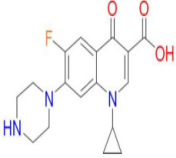
Bu çalışmada PET-MP ve PE-MP’lerin yüzey fiziksel karakterizasyonu SEM ile yapılmıştır. Numunelerin 20 kV’da farklı büyütme oranlarında yüzey morfolojisi görüntülenmiştir. SEM, Hitachi – SU 1510 ile her çeşit malzemenin yüzey morfolojisi incelenebilmektedir. Bu çalışmada kullanılan PET-MP ve PE-MP’ler iletken olmadığı için, 20 kV vakum altında çok ince (yaklaşık 3 Å/saniye) iletken malzemeyle kaplanarak incelenebilir hale getirilmiştir.

Brunauer, Emmett ve Teller (BET) methoduyla 77 K'deki sıvı azot ortamında, azot (N<sub>2</sub>) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü yapılmaktadır. Adsorbsiyon ve desorbsiyon kapasiteleri sayesinde BET yüzey alanı ve por boyut dağılımı tespit edilebilmektedir. Bu çalışmada kullanılan PET-MP ve PE-MP'lerin BET analizleri, 24 saat süre ile 30 °C'de gerçekleştirilmiştir.

### 3.1.5. Hedef adsorbatlar

Çizelge 3.3'de bu çalışmada adsorbat olarak kullanılan antibiyotik bileşiklerinin yapısı, molekül ağırlığı, log Kow katsayısı (octanol-su partitasyon oranı) gibi fizikokimyasal özellikleri ve endikasyonları görülmektedir. Log Kow bileşiklerin lipofilikliğin bir göstergesidir. Hidrofobik bileşikler yüksek Kow değerine sahiptir ve Kow değeri düşük olan bileşiklerin suda çözünürlüğü yüksektir. Kow değeri ayrıca bileşiklerin adsorpsiyonunu da etkilemektedir. Düşük Kow değerine sahip bileşik ile toprak sediment ve çözünmüş organik madde arasındaki afinite düşüktür.

**Çizelge 3.3.** Çalışmada kullanılan antibiyotiklerin fizikokimyasal özellikleri ve endikasyonları

| Bileşik                       | Yapısı  | Molekül ağırlığı (g/mol) | Çözünürlük (25 °C, su) (mg/L) | Log Kow | Log pka | Endikasyonları   |
|-------------------------------|---|--------------------------|-------------------------------|---------|---------|--|
| <b>Clarithromycin (CLAR)</b>  |  | 747.953                  | 1.69                          | 3.18    | 8.99    | Solunum yolu enfeksiyonları, hafif ve orta şiddetli deri ve yumuşak doku enfeksiyonları  |
| <b>Azythromycin (AZI)</b>     |  | 748.984                  | 2.37                          | 3.24    | 9.57    | Üst ve alt solunum yolu enfeksiyonları, genital enfeksiyonlar  |
| <b>Ciprofloksasin (CIPRO)</b> |  | 331.3                    | 0.514                         | 0.40    | 6       | Kemik, eklem, karın içi enfeksiyonlar, bazı bulaşıcı ishal türleri, solunum yolu ve cilt enfeksiyonları, tifo ve idrar yolu enfeksiyonları |

### 3.1.6. Doğal su örnekleri

Adsorpsiyon deneylerinin son basamağında doğal sulardaki adsorpsiyonun tespiti amacıyla 3 adet su örneği kullanılmıştır. Yüzeysel su örnekleri sahadan uygun koruma şartlarında alınarak deneysel çalışmalara kadar 4 °C’de buzdolabında saklanmıştır. Doğal su örneklerinin pH, elektriksel iletkenlik (EC), çözülmüş oksijen (ÇO), bulanıklık, kalıntı klor, toplam organik karbon (TOK), organik madde içeriğinin bir göstergesi olan UV254 ve su örneklerinde bulunan doğal organik maddelerin hidrofobikliğinin bir göstergesi olan spesifik UV absorban (SUVA) değerleri Çizelge 3.4’de verilmiştir.

**Çizelge 3.4.** Doğal su örneklerinin fizikokimyasal özellikleri

| Numune no | Numune noktası adı       | pH   | EC (µS/cm) | ÇO (%O <sub>2</sub> ) | Bulanıklık k (NTU) | Kalıntı klor (mg/L) | TOK (mg/L) | UV254 (cm <sup>-1</sup> ) | SUVA (L/mg .m) |
|-----------|--------------------------|------|------------|-----------------------|--------------------|---------------------|------------|---------------------------|----------------|
| 1         | Yazır Mah.               | 7.43 | 535        | 8.97                  | 0.19               | 0.3                 | 3.405      | 0.009                     | 0.264          |
| 2         | Aydınlık Pompa İstasyonu | 7.75 | 821        | 9.47                  | 1.5                | 0.5                 | 1.639      | 0.046                     | 2.807          |
| 3         | Sille Ak Mah.            | 8    | 548        | 8.75                  | 0.16               | 1                   | 5.742      | 0.017                     | 0.296          |

## 3.2. Metot

### 3.2.1. Sıvı kromatografi cihazı optimum çalışma şartlarının tespiti ve metot teyidi

Hedef bileşiklerin kantitatif analizleri için bir kütle spektrofotometresi ile donatılmış sıvı kromatografisi kullanılmıştır (HPLC-MS, Agilent Technologies). Hedef bileşiklerin HPLC-MS ile analizleri için 10 mg/L konsantrasyonunda CLAR, AZI, CIPRO standart çözeltileri kullanılarak sistemin optimum kolon sıcaklık programı ve taşıyıcı sıvısı belirlenmiştir. Agilent Poroshell 120 EC-C18 (100 mm x 3 mm, partikül boyutu 2,7 µm) kolonu ile kromatografik ayırma gerçekleştirilmiştir. Doğrusal aralıkta en az yedi standart çözelti kullanılarak kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Çalışılan konsantrasyon aralığında lineer sonuçların elde edilmesi hedeflenmiştir. Her numune iki tekrarlı olarak analiz edilmiştir.

Elde edilen deneysel verilerin analitik kalitesi laboratuvar şahit numuneleri, matrikse eklenen standart bileşik geri kazanımı, cihaza ve metoda ait dedeksiyon limiti (LOD) ve kantifikasyon limiti (LOQ) değerleri, doğrusal cevap aralığı, lineerlik, doğruluk, kesinlik ve tekrarlanabilirlik gibi değerlerle ölçülebilmektedir. Böylelikle

analizler esnasında meydana gelebilecek hataların minimuma indirgenmesi ile kalite güvencesi sağlanmış ve kalite kontrolü gerçekleştirilmiştir. Her bir bileşik için metodun ve analiz işlemlerinin kesinliği tekrarlanan ölçüm sonuçlarının %RSD (Relatif Standart Sapma) değerleri kullanılarak değerlendirilmiştir.

### 3.2.2. Adsorpsiyon deneyleri

MP'lerin antibiyotik adsorpsiyon potansiyeli, termostatlı bir çalkalayıcı (Shin Saeng, Kore) 25 °C de ve 220 hızında, üzerinde kesikli deneysel çalışmalar yapılarak belirlenmiştir. Adsorbe edilen antibiyotik miktarı ( $q_e$ ) ve uzaklaştırma yüzdesi (% Giderim) sırasıyla Eşitlik (8) ve Eşitlik (9) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} \times v \dots\dots\dots \text{Eşitlik (8)}$$

$$\% \text{ Giderim} = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \times 100 \dots\dots\dots \text{Eşitlik (9)}$$

Burada:

$q_e$ , dengede adsorbe edilen antibiyotik miktarı (mg/g),  $C_0$ , antibiyotiğin başlangıç konsantrasyonu (mg/L),  $C_e$ , antibiyotiğin denge konsantrasyonu (mg/L),  $m$ , adsorban miktarı (g) ve  $V$  çözelti hacmidir (L).

Deneysel çalışma modeli olarak öncelikle 10 mg/L konsantrasyonda CLAR içeren 50 mL çözeltiye 3 g/L PET-MP ve PE-MP ilave edilmiş ve paralel deneysel çalışmalar yapılmıştır. Adsorpsiyon sonrası çözeltilerde kalan antibiyotik konsantrasyonu, HPLC-MS sistemi kullanılarak belirlenmiştir. Çözeltilerin analizi öncesinde şırınga filtreden süzülerek MP'lerin ayrılması sağlanmıştır. Optimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH tespit edilmiş (pH2-pH11), optimum pH'ta adsorbatın denge adsorpsiyonuna ulaştığı süre tespit edilmiştir. Bu amaçla 15 dk - 360 dk süre aralığında çözeltilerden alınan numunelerin analizi yapılmış, elde edilen sonuçlar ile adsorpsiyon kinetiği belirlenmiştir. Daha sonra adsorpsiyona en uygun izoterm modelinin tespiti için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Redushkevic izoterm modelleri kullanılmıştır.

Çevresel şartların adsorpsiyona etkisinin tespiti için iyonik şiddet (0,01 M NaCl; 0,1 M NaCl; 1 M NaCl) ve farklı konsantrasyonda organik madde ve bulanıklık içeren doğal su örneklerinin etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmanın son aşamasında optimum deney şartlarında AZI ve CIPRO bileşiklerinin PET-MP ve PP-MP ile adsorpsiyonu da değerlendirilmiştir. Çalışmada tüm adsorpsiyon deneyleri iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve sonuçlar ortalama olarak verilmiştir.

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

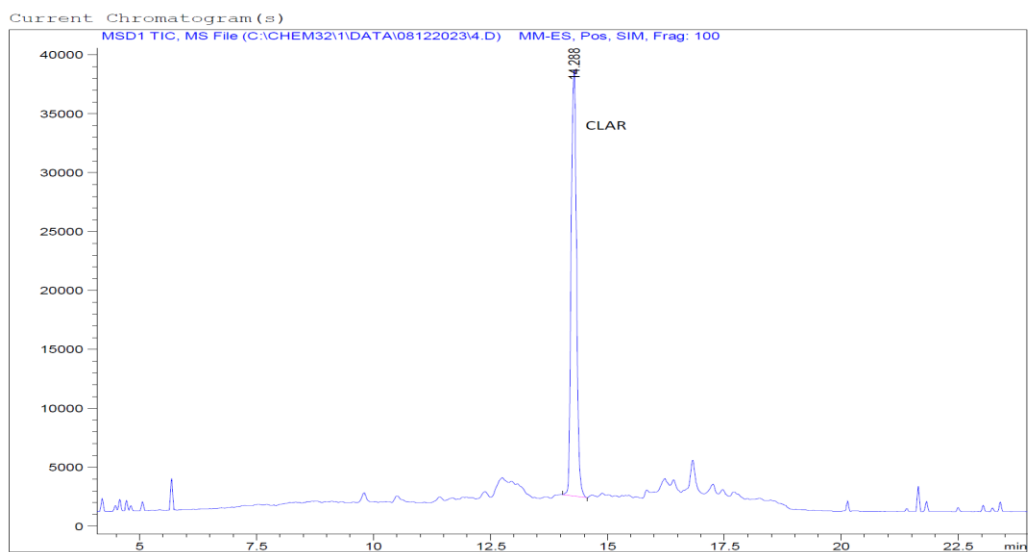
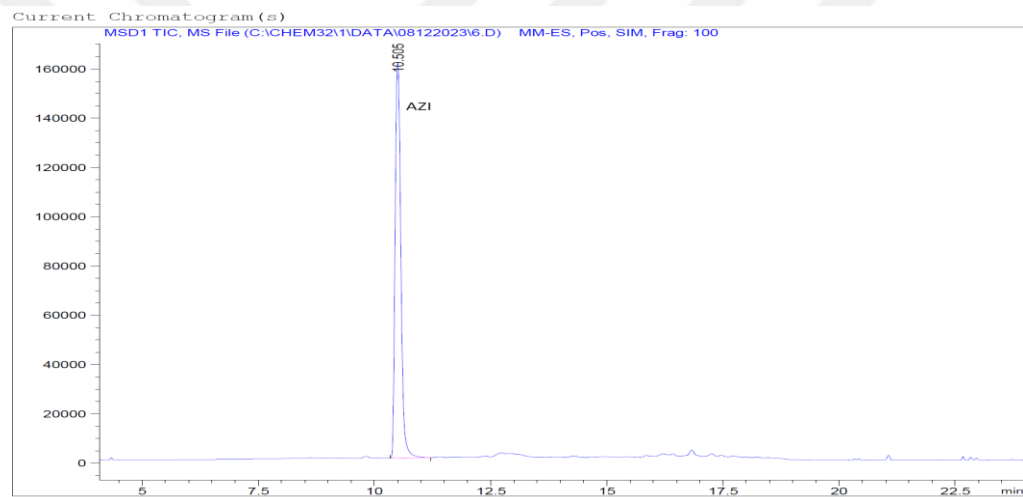
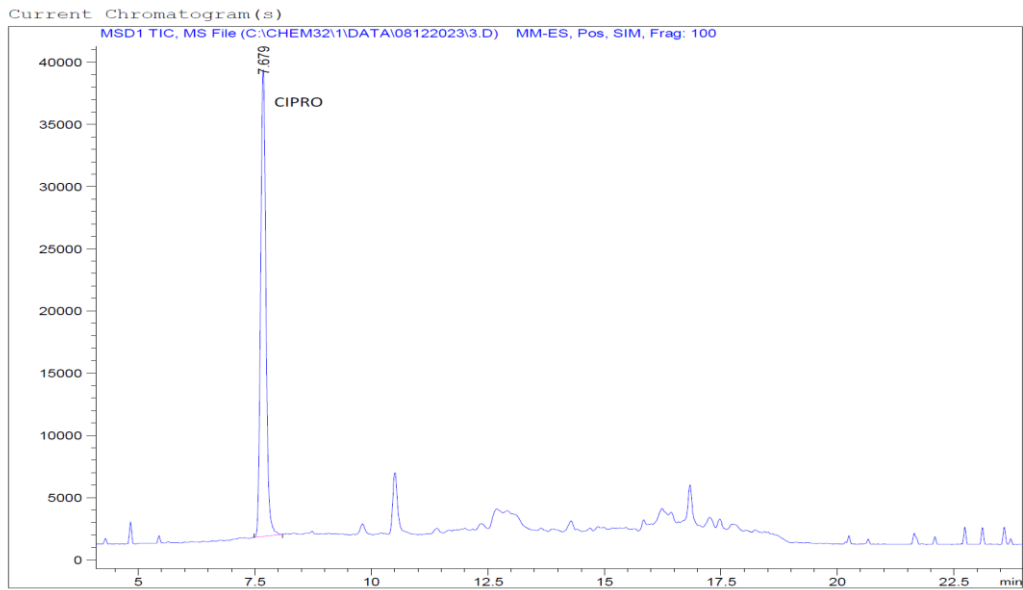
### 4.1. Antibiyotik Bileşikleri İçin Tespit Edilen Analitik Parametreler

Antibiyotik bileşikleri pozitif modda çalışılmış olup en uygun taşıyıcı faz A: %0.1 formik asit ve 5 mM amonyum format içeren su, taşıyıcı faz B: metanol olarak belirlenmiştir. En uygun taşıyıcı faz akış hızı 0.6 mL/dak olarak tespit edilmiştir. Başlangıç taşıyıcı faz oranı %90 (A): %10 (B) olup 1 dk boyunca bu oranda tutulmuştur. Sonra taşıyıcı faz B lineer olarak 3 dk içinde %30'a, 8 dk içinde %70'e, 2 dk içinde %95'e çıkartılmış ve 2 dk bu oranda tutulmuştur. Başlangıç taşıyıcı faz şartlarına tekrar dönülerek, gelecek enjeksiyondan önce 4 dk bu şartlarda çalışma gerçekleştirilmiştir. Kolon sıcaklığı 35 °C ve enjeksiyon hacmi 2 µL'dir. 10 ng/µL konsantrasyonunda hazırlanan her bileşiğe ait standart HPLC-MS sistemine scan modda enjekte edilerek protonlanmış ürün iyonu [M+H]<sup>+</sup> tespit edilmiştir.

Çizelge 4.1'de antibiyotik bileşikleri için optimum HPLC-MS şartlarında kolondan çıkış süreleri (RT) ve m/z değerleri görülmektedir. Şekil 4.1'de ise optimum HPLC-MS şartlarında antibiyotik bileşikleri standart kromatogramı yer almaktadır. Çalışılan antibiyotik bileşikleri için LOD değerleri  $3.8 \times 10^{-6}$  ng/L ile  $8.6 \times 10^{-4}$  ng/L aralığında, LOQ değerlerinin ise  $1.27 \times 10^{-5}$  ng/L ile  $2.89 \times 10^{-3}$  ng/L aralığında tespit edilmiştir. R<sup>2</sup> değerlerinin 0.9928-0.9998 aralığında değiştiği görülmektedir. Tekrarlanabilirlik bağıl standart sapması (RSD) değerleri %1.52 ve %9.12 (n=6) arasında değişmektedir. Doğrusal cevap aralığı 2-500 µg/L arasındadır.

**Çizelge 4.1.** Antibiyotikler için optimum HPLC-MS şartlarında kolondan çıkış süreleri

| Bileşik adı | m/z                         | RT (dk) |
|-------------|-----------------------------|---------|
| CIPRO       | 332, 314 [M+H] <sup>+</sup> | 7.679   |
| AZI         | 749, 375 [M+H] <sup>+</sup> | 10.505  |
| CLAR        | 748, 590 [M+H] <sup>+</sup> | 14.288  |



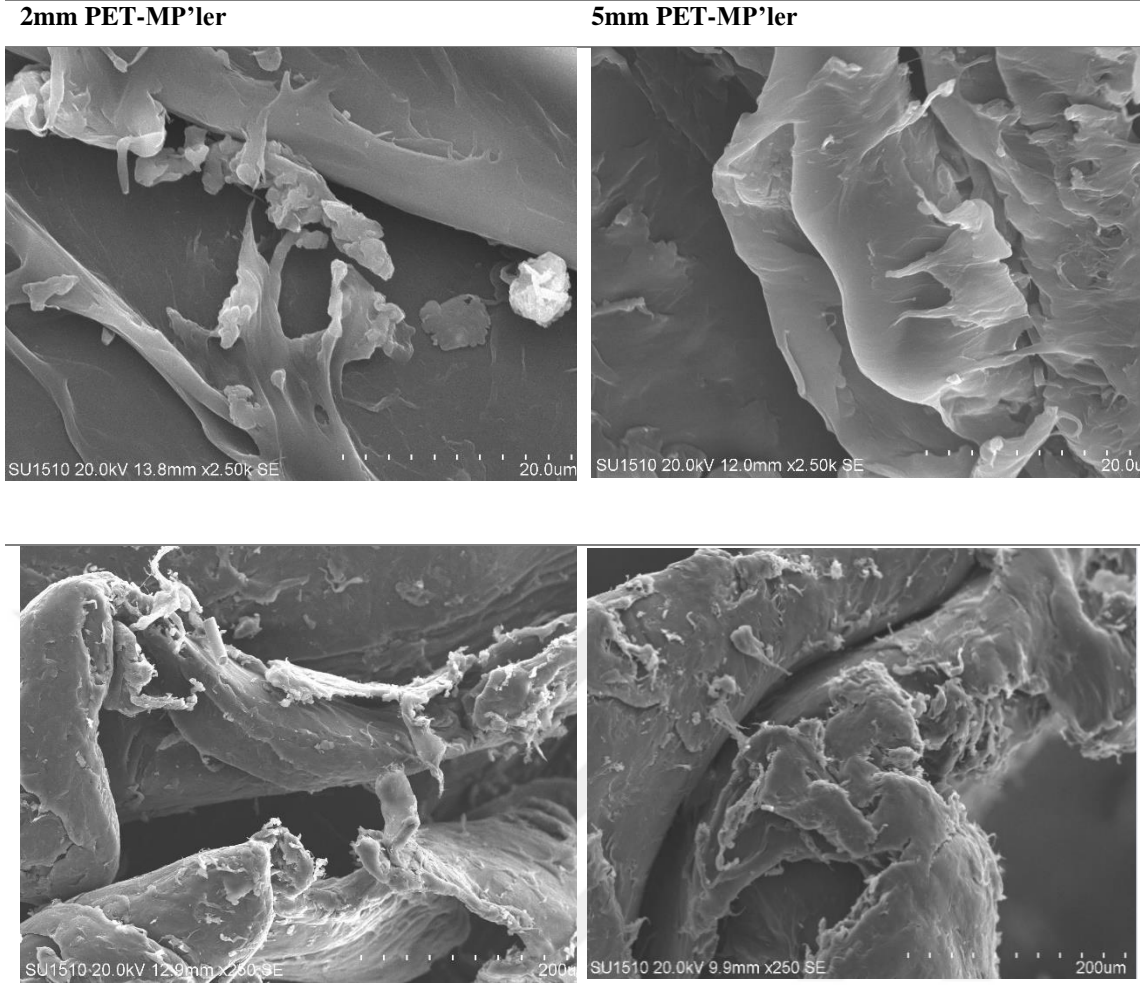
Şekil 4.1. Optimum HPLC-MS şartlarında CIPRO, AZI, CLAR bileşiklerinin standart kromatogramı (10 ng/ $\mu$ L)

## 4.2. Mikroplastiklerin Karakterizasyonu

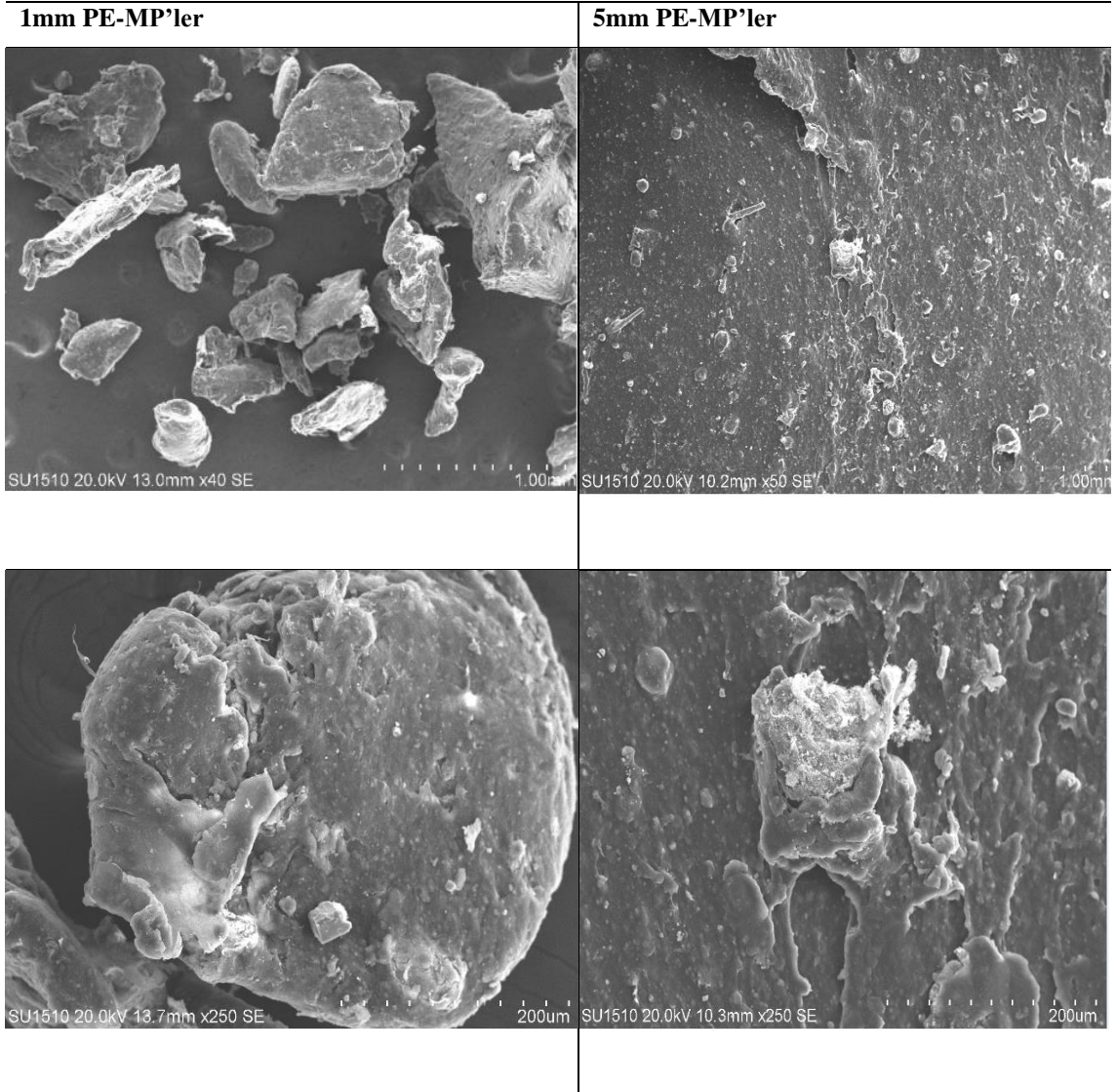
### 4.2.1. SEM ve BET analizi

2 mm ve 5 mm PET-MP ve 1 mm ve 5 mm PE-MP numunelerinin SEM ile 20 kV'da farklı büyütme oranlarında yüzey morfoloji görüntüleri sırasıyla Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmiştir. Parçacık yüzeylerindeki birden fazla düzensiz kıvrım, daha fazla boşluk ve gözenek alanı yaratmaktadır. MP'lerin parçacık boyutu ne kadar küçük ve spesifik yüzey alanı ne kadar büyük olursa, adsorpsiyon bölgelerinin sayısı ve adsorbe edebilecekleri antibiyotik miktarı da o kadar fazla olmaktadır. PET-MP ve PE-MP numuneleri düşük derecede kristallik özellik göstermektedir. Bu durum antibiyotik moleküllerinin Vander Waals kuvvetleriyle gevşek biçimde düzenlenmiş polimer yapısına emilmesine olanak tanımaktadır (Nguyen ve ark., 2021 ; Atugoda ve ark., 2020 ; Fu ve ark., 2021).

Çoklu nokta BET analizi sonucunda 2 mm PET-MP'lerin yüzey alanı  $0.002 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 1 mm PE-MP'lerin yüzey alanı  $0.235 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak tespit edilmiştir. Çoklu nokta BET analizi sonucunda 5 mm MP'ler için yüzey alanı belirlenememiştir. DFT metodu ile yapılan analiz sonucunda 5 mm PET-MP'lerin yüzey alanı  $0.145 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 5 mm PE-MP'lerin yüzey alanı  $0.126 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak tespit edilmiştir.



**Şekil 4.2.** 2 mm ve 5 mm PET-MP'lerin SEM görüntüleri



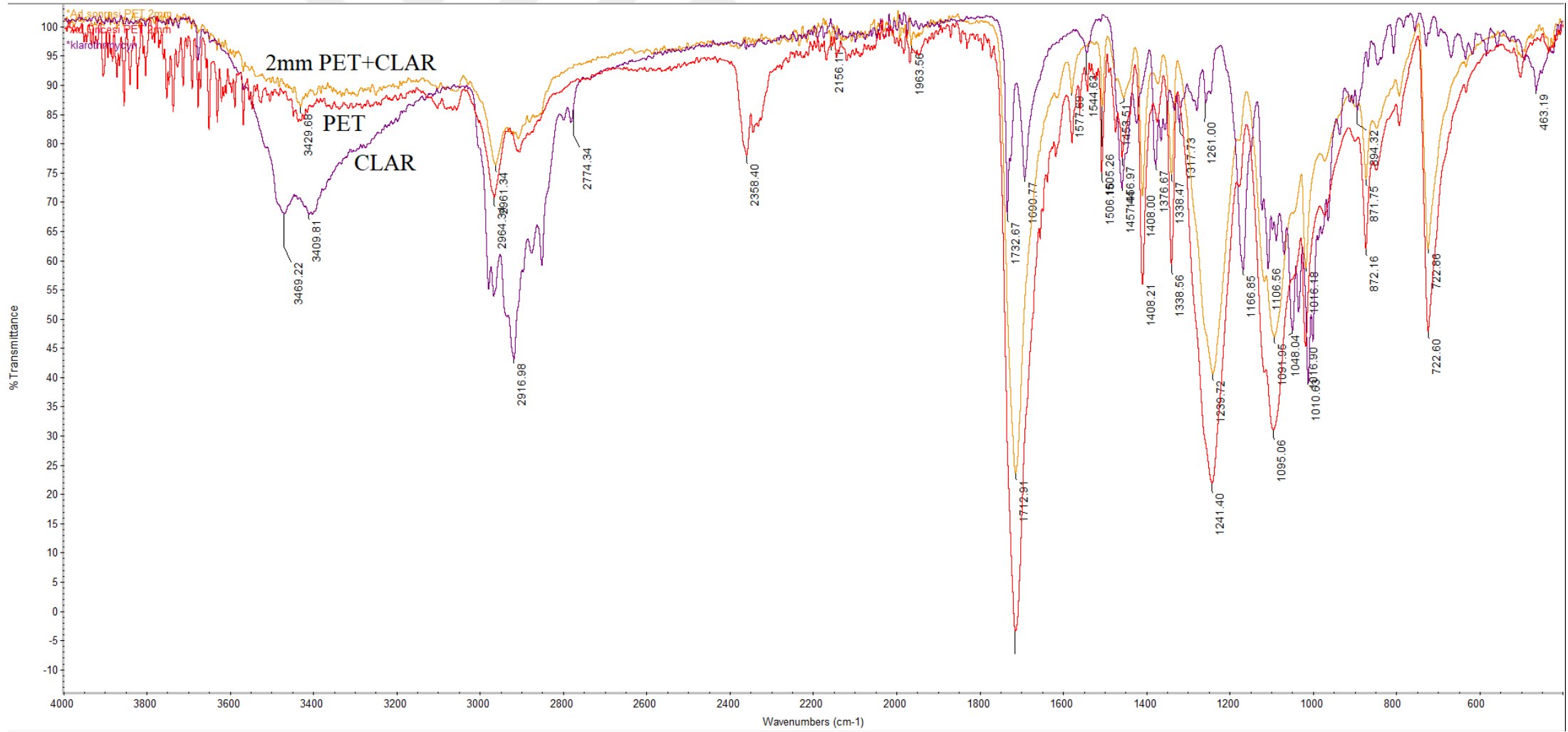
Şekil 4.3. 1 mm ve 5 mm PE-MP'lerin SEM görüntüleri

#### 4.2.2. FT-IR analizi

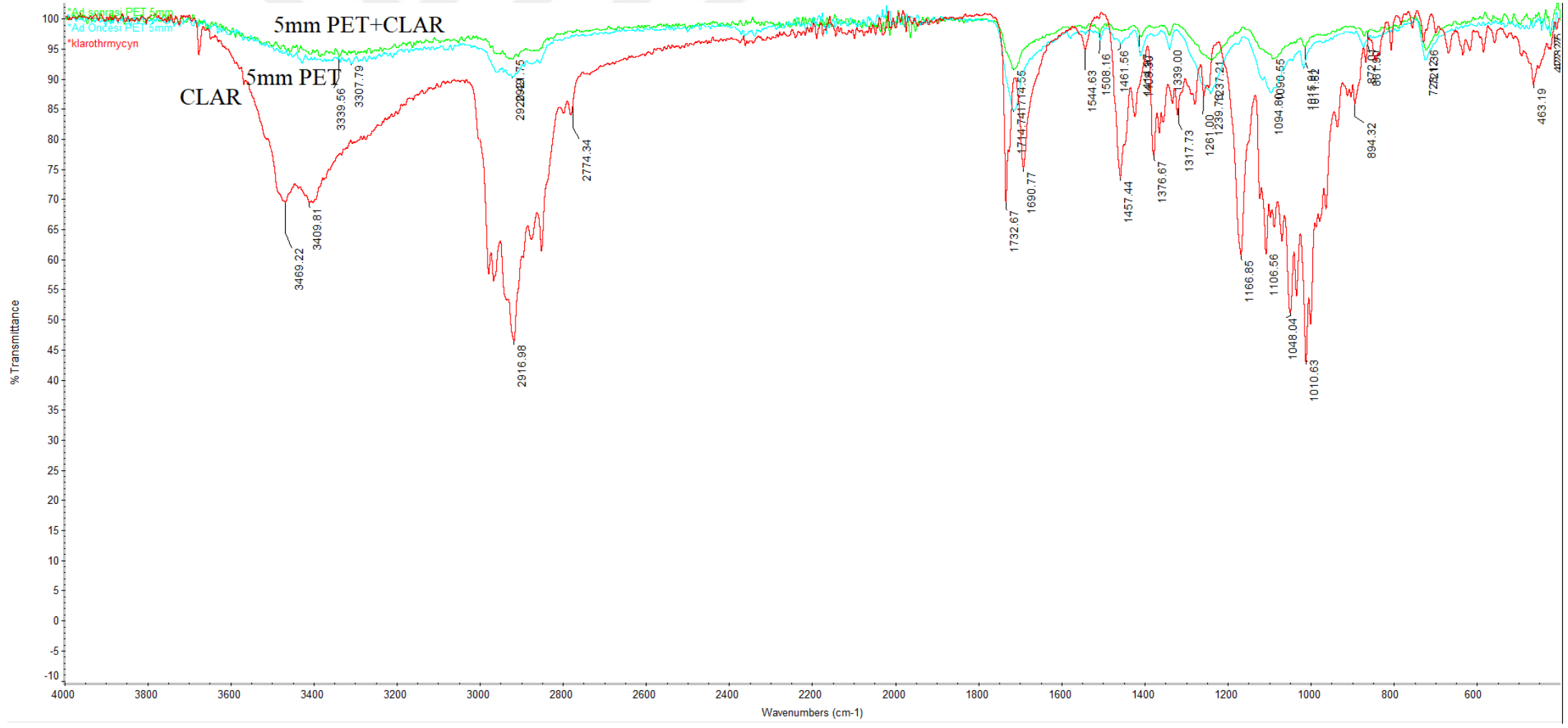
CLAR adsorpsiyonundan önce ve sonra PET-MP ve PE-MP'nin FTIR spektrumları alınmıştır. En sık tespit edilen pikler 700-3800  $\text{cm}^{-1}$  aralığında yer almaktadır. 400-1500 arasındaki bölge (parmak izi bölgesi) spesifik bileşikleri ve 1500-4000 arasındaki bölge (fonksiyonel grup bölgesi) mevcut kimyasal bağ türlerini temsil etmektedir (Dovbeshko ve ark., 2000; Movasaghi ve ark., 2008). Çizelge 4.2.'de PET-MP ve PE-MP'lerin, CLAR adsorpsiyonu öncesi ve sonrası önemli FT-IR pikleri ve tanımlanan fonksiyonel grupları ve Şekil 4.4.'te PET-MP ve PE-MP'lerin CLAR adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları verilmiştir. FT-IR spektrumlarında en yüksek titreşimin olduğu; en yüksek pikin alındığı nokta adsorpsiyon frekansı olarak tanımlanmıştır. 2 mm PET-MP; 5 mm PET-MP; 1 mm PE-MP ve 5 mm PE-MP'nin CLAR adsorpsiyonu sırasıyla 1725  $\text{cm}^{-1}$ , 1000  $\text{cm}^{-1}$ , 2900  $\text{cm}^{-1}$  ve 2900  $\text{cm}^{-1}$  frekansta gerçekleşmiştir. PET örneklerinde carboksil ve vinyl eter, PE örneklerinde alkan bileşikleri tanımlanmıştır. C=O ve C-H gerilmesi ve C-O riboz bağı tespit edilmiştir. MP parçacıklar, üretici tarafından sağlanan spesifikasyonları teyit edecek şekilde karakterize edilmiştir. MP'lerin FT-IR analizi, analiz edilen parçacıkların spektrumlarının, cihaz veri tabanındaki PET ve PE için karşılık gelen spektrumlarla eşleştiği tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.2.** PET-MP ve PE-MP'lerin, CLAR adsorpsiyonu öncesi ve sonrası önemli FT-IR pikleri ve tanımlanan fonksiyonel gruplar

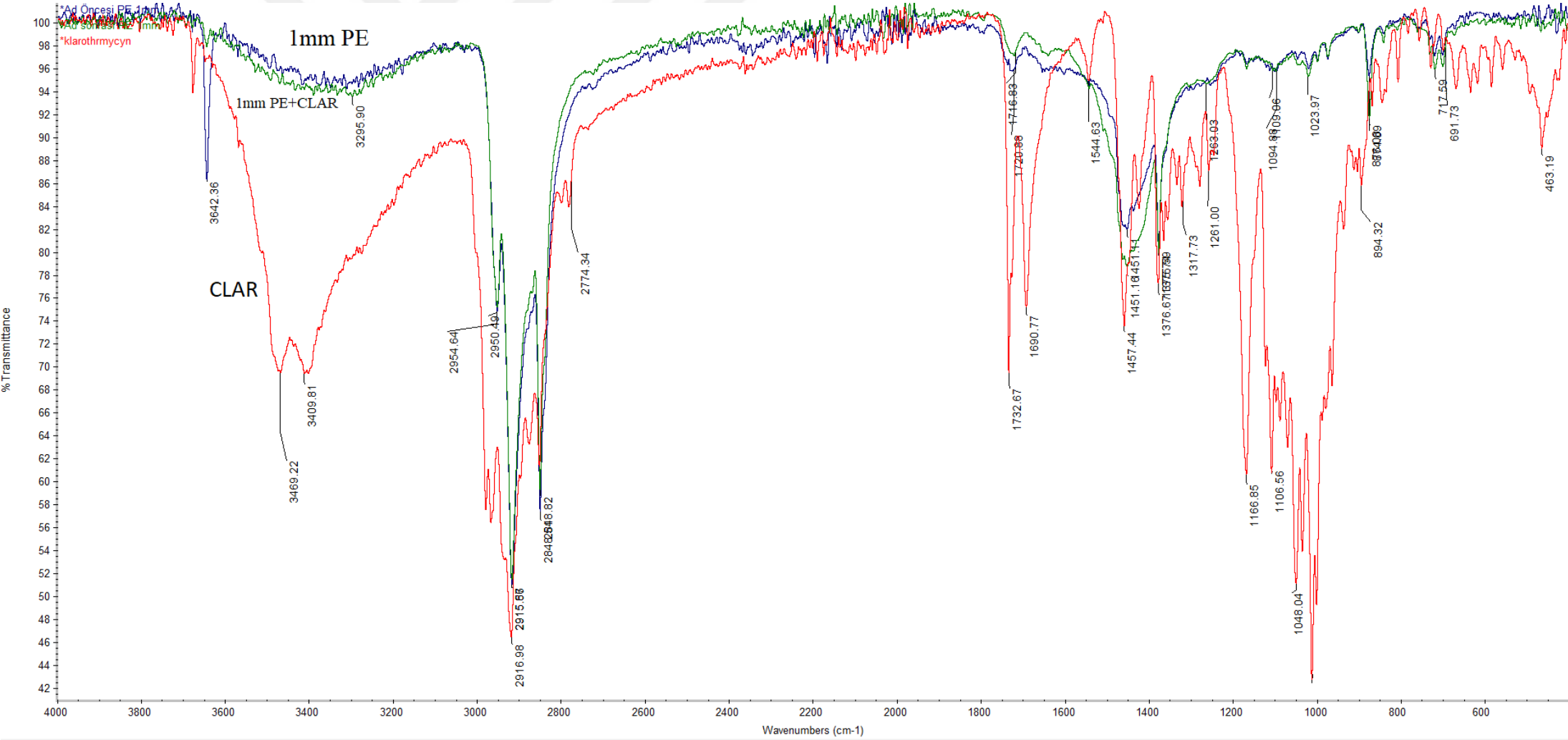
| MP       | Adsorpsiyon Öncesi ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Adsorpsiyon Sonrası ( $\text{cm}^{-1}$ ) | CLAR ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Adsorpsiyon Frekansı ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Fonksiyonel grup | Bileşikler |
|----------|---|--|---------------------------|---|------------------|------------|
| PET-2 mm | 1718.85                                 | 1712.91                                  | 1732.67                   | 1725                                      | (C=O gerilmesi)  | Carboksil  |
| PET-5 mm | 1015.91                                 | 1011.82                                  | 1010.63                   | 1000                                      | (C-O Riboz bağı) | Vinyl Eter |
| PE-1 mm  | 2915.56                                 | 2915.87                                  | 2916.98                   | 2900                                      | (C-H gerilmesi)  | Alkane     |
| PE-5 mm  | 2916.12                                 | 2918.18                                  | 2916.98                   | 2900                                      | (C-H gerilmesi)  | Alkane     |



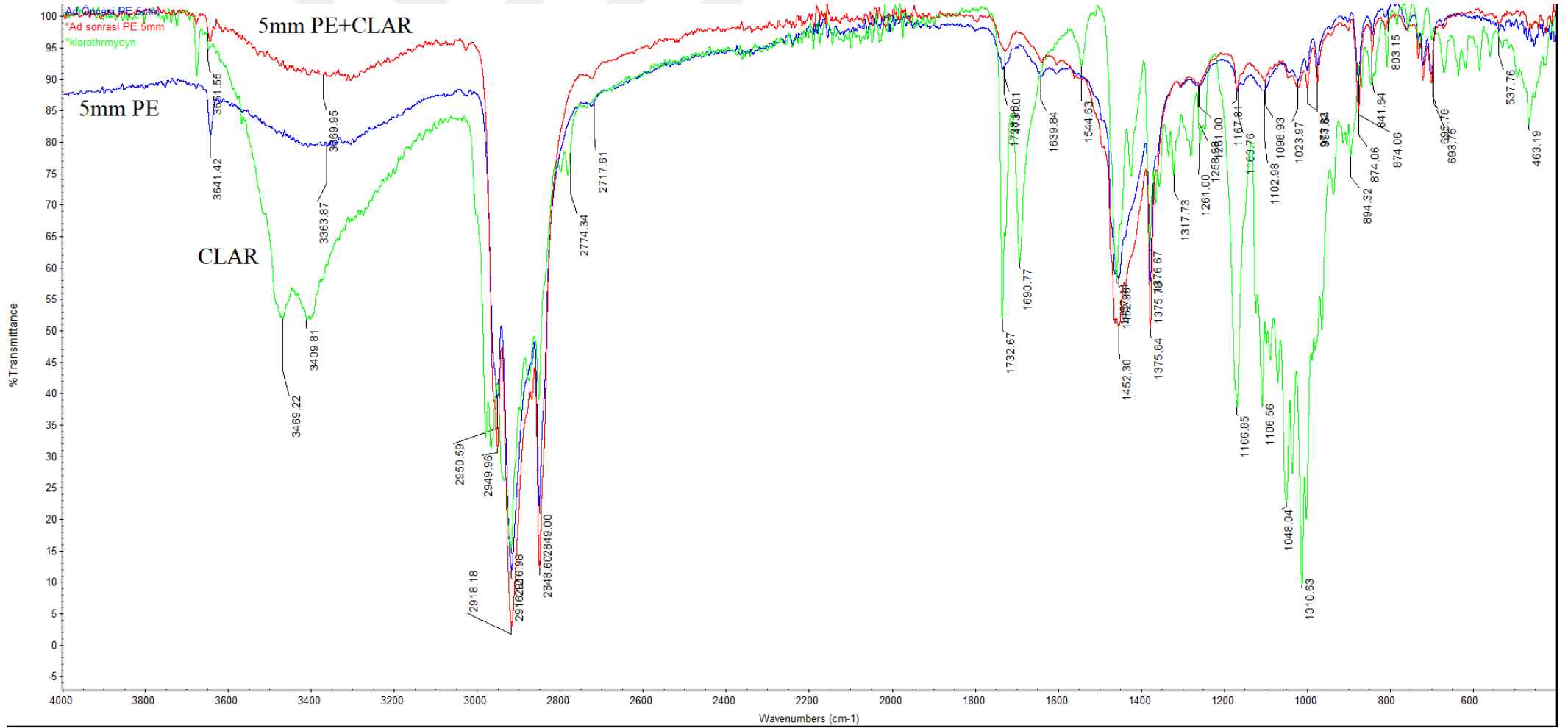
(a)



(b)



(c)



(d)

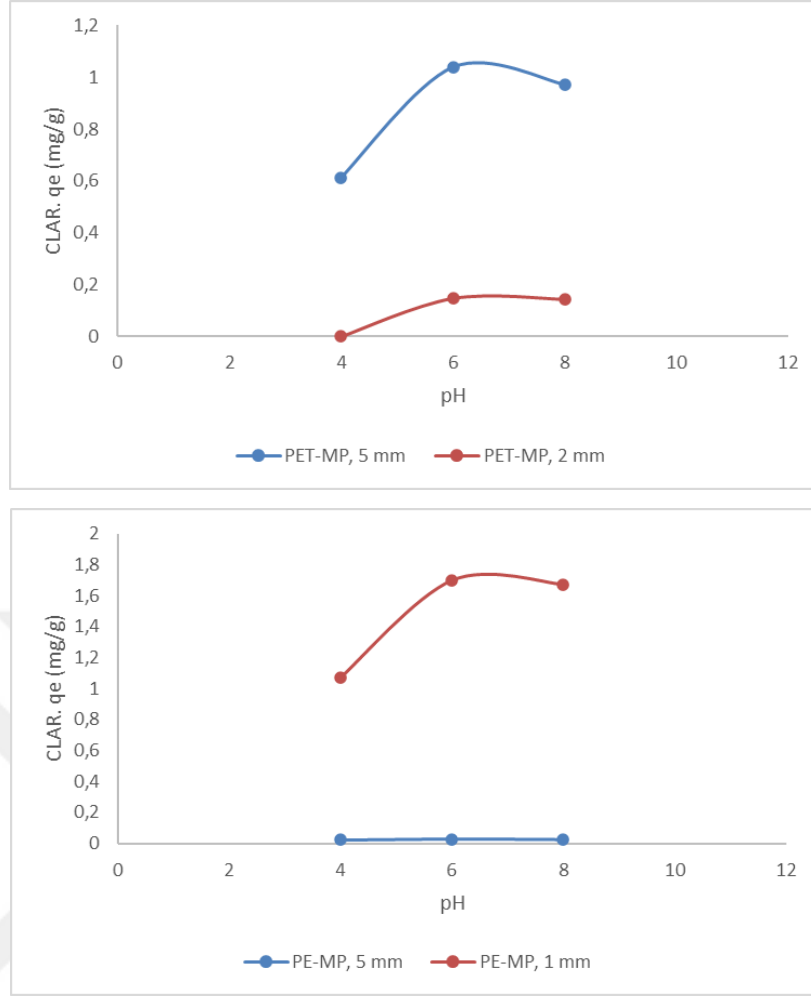
Şekil 4.4. PET-MP ve PE-MP'lerin CLAR adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları  
(a: 2mm PET + CLAR; b: 5 mm PET + CLAR; c: 1 mm PE + CLAR; d: 5 mm PE + CLAR)

### 4.3. pH'ın Adsorpsiyona Etkisi

Bu çalışmada pH 2-11 aralığında PET-MP ve PE-MP'lerin CLAR adsorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. pH2 ve pH11'de bileşiğin bozunduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle pH4-pH8 aralığında elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir (Şekil 4.5). Chen ve ark. (2021) tarafından da tespit edildiği gibi, adsorpsiyon kapasitesi asidik-nötral koşullarda artmış ve pH6 ile pH7 aralığında maksimum adsorpsiyon gerçekleşmiştir. pH8'i aştığında ve pH6'nın altına düştüğünde MP'lerin adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. % giderim oranları pH6'da 5 mm PET-MP için %52; 2 mm PET-MP için %7; 5 mm PE-MP için %14, 1 mm PE-MP için %85 olarak tespit edilmiştir. pH8'de 5 mm PET-MP için %49; 2 mm PET-MP için %7; 5 mm PE-MP için %13 ve 1 mm PE-MP %84 olarak tespit edilmiştir.

MP'lerin yüzeyleri negatif yüklüdür. Bu nedenle ortamdaki iyonlar bağlanma bölgelerine elektrostatik olarak bağlanarak yüzeyin yük dengesini bozabilir (Moura ve ark., 2022). Elektrostatik etkileşim belirli pH'ta meydana gelir. Adsorpsiyon ortamının pH'ı MP'lerin sıfır yük noktasını ( $pH_{pzc}$ ) aşarsa, yüzeyleri negatif yüklenecek ve elektrostatik olarak pozitif yüklü organik kirleticileri çekecektir. Bununla birlikte, adsorpsiyon ortamının pH'ı, organik kirleticilerin asit ayrışma sabitini ( $pK_a$ ) aştığında, kirleticiler protondan arındırılacak, anyonik bir forma girecek, bu da elektrostatik itmeye neden olacak ve MP'ler tarafından adsorpsiyonu engellenecektir. Bu nedenle elektrostatik etkileşim, MP'lerin elektrifikasyonu, organik kirleticilerin şekli ve ilgili yük miktarı ile yakından ilişkilidir (Fu ve ark., 2021). Nguyen ve ark. (2021) tarafından yapılan çalışmada, pH'ın PE parçacıklarının TC adsorpsiyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. PE parçacıklarının yüzeyinin  $pH > pH_{pzc}$ 'de ( $\sim 1,8$ ) negatif yüklendiğine dikkat çekilmiş ve sonuç olarak, TC adsorpsiyon kapasitesinin pH ile arttığı, pH 7.0'de maksimum 6.4 mg/g değerine ulaştığı, ardından pH'ın daha da artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir. Sonuçlar, TC'nin sırasıyla  $pH < 3,3$  ve  $3,3 < pH < 8$ 'de ağırlıklı olarak pozitif ve nötr olarak yüklendiğini göstermektedir.

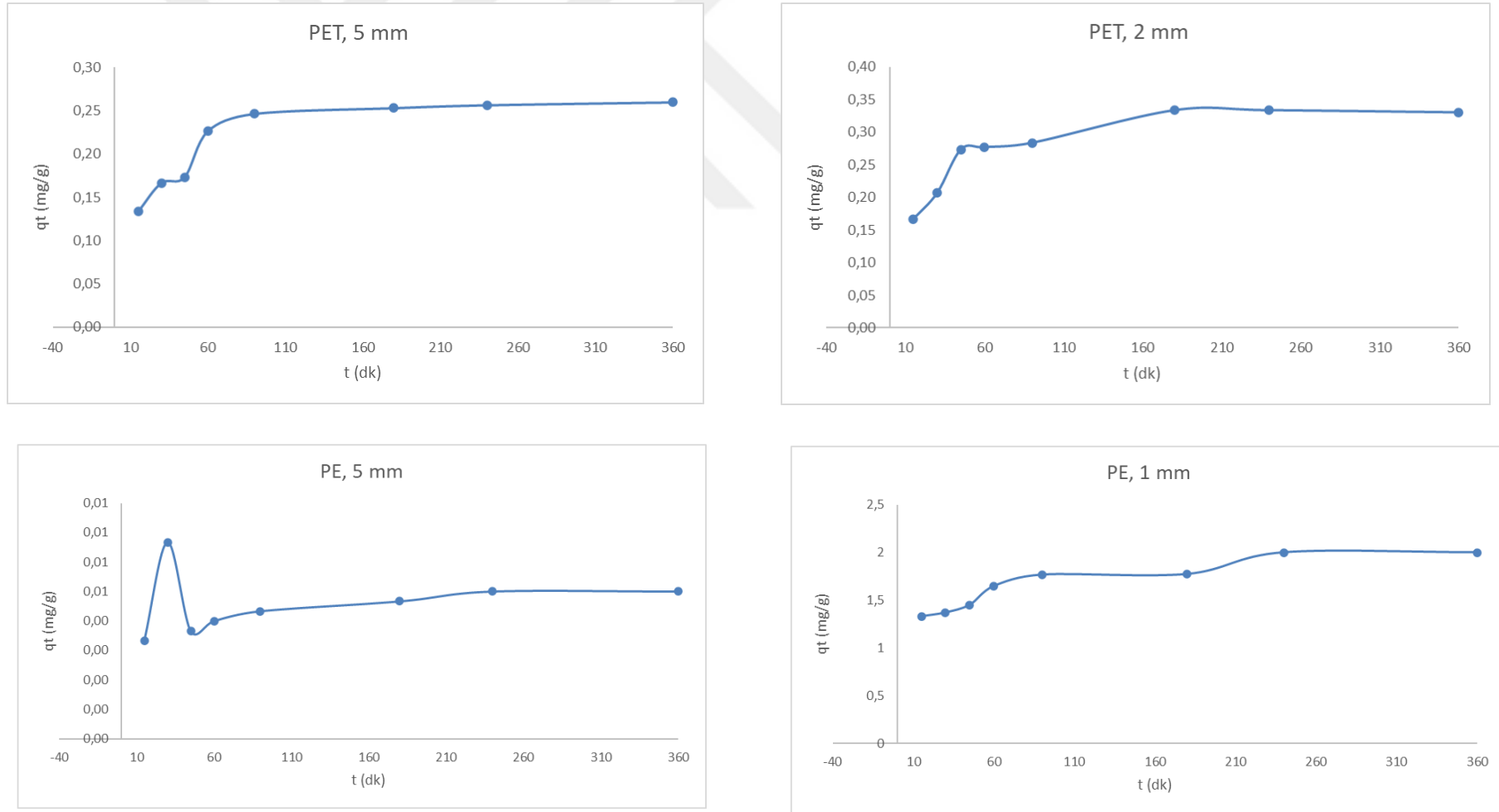
Antibiyotikler iyonlaşabilen bileşiklerdir. Ancak çeşitli antibiyotiklerin iyonizasyon sabiti ( $pK_a$ ), spesifik fonksiyonel gruplarından dolayı genellikle önemli ölçüde farklılık gösterir. Antibiyotikler pH'a bağlı olarak katyonlar, zwitter iyonlar veya anyonlar halinde olabilir. Bu nedenle, belirli bir pH koşulunda, iyonik kimyasalların türleşmesi, MP'ler üzerindeki sorpsiyon derecelerini etkileyebilir (Li ve ark., 2018;Fu ve ark., 2021). Antibiyotiklerin PET-MP ve PE-MP'lere adsorpsiyonu, pH'a belirgin bir bağımlılık gösterir (Atugoda ve ark., 2020).



**Şekil 4.5.** pH'ın PET-MP ve PE-MP ile CLAR adsorpsiyonu üzerinde etkisi (Deney şartları; adsorban: 3 g/L PET-MP ve PE-MP, t:4 saat,  $C_0$ : 6 mg/L CLAR, 50 mL çözelti, 0,1 M HCl, 0,1 M NaOH ile pH ayarlama, 220 rpm, 25 °C, n=2)

#### 4.4. Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

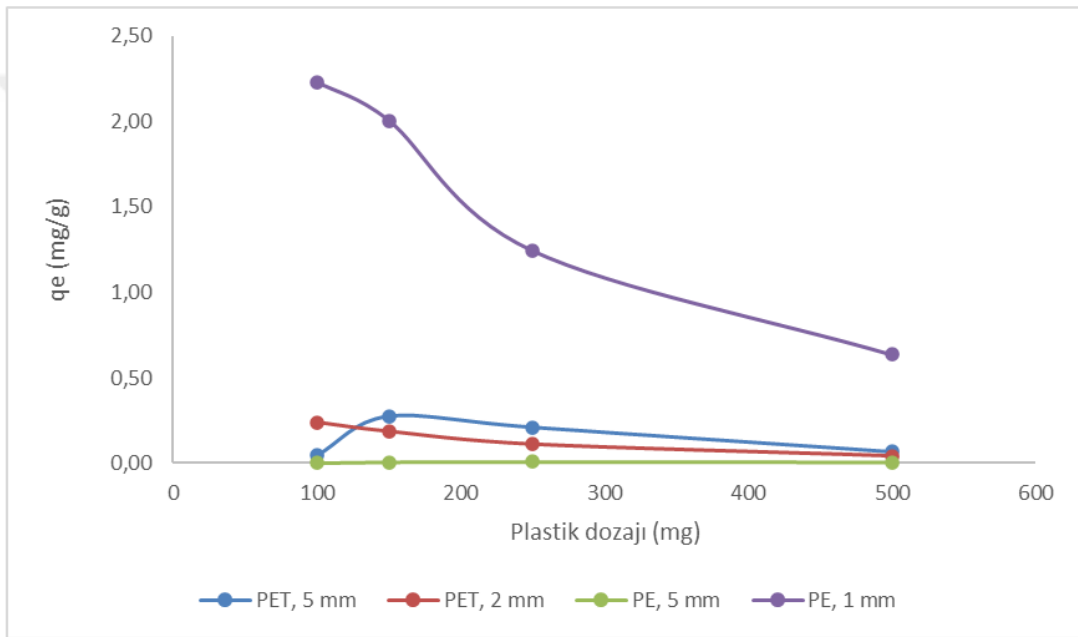
Adsorpsiyon deneylerinde öncelikle optimum pH'ta adsorbatın denge adsorpsiyonuna ulaştığı süre tespit edilmiştir. Bu amaçla 15 dk - 360 dk süre aralığında çözeltilerden alınan numunelerin analizi yapılmıştır. qt olarak hesaplanmış çalışma sonuçları Şekil 4.6'da verilmiştir. 240 dk'da denge adsorpsiyonuna ulaşılmıştır. Deneysel çalışmalara 240 dk. olarak devam edilmiştir. Adsorbe edilen CLAR ilk reaksiyon aşamasında hızla artmış ve daha sonra yavaşlamıştır. Bu durum başlangıç aşamasında adsorpsiyon için çok sayıda boş bağlanma bölgesinin bulunması ile açıklanabilir (Chen ve ark., 2021).



**Şekil 4.6.** PET-MP ve PE-MP ile CLAR adsopsiyonunun zamansal değişimi (Deney şartları; adsorban: 3 g/L PET-MP ve PE-MP,  $t$ : 6 saat,  $C_0$ : 6 mg/L CLAR, 50 mL çözelti, pH6, 220 rpm, 25 °C,  $n=2$ )

#### 4.5. Adsorban Dozajının Adsorpsiyona Etkisi

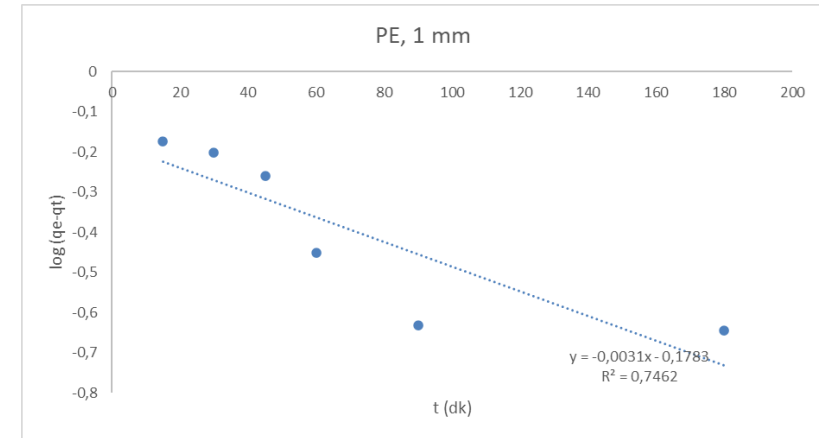
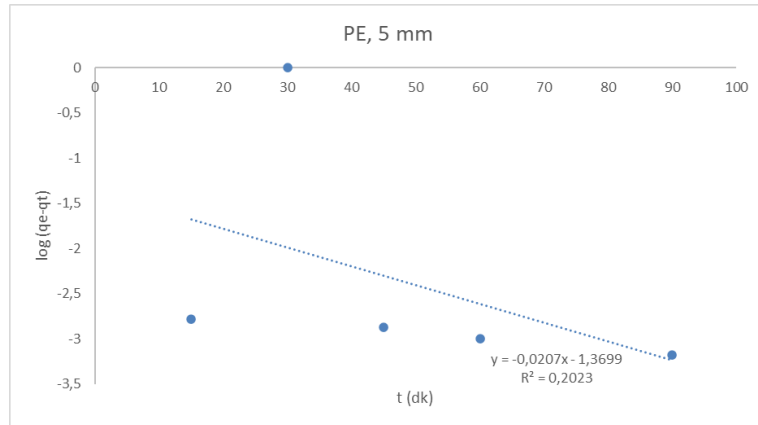
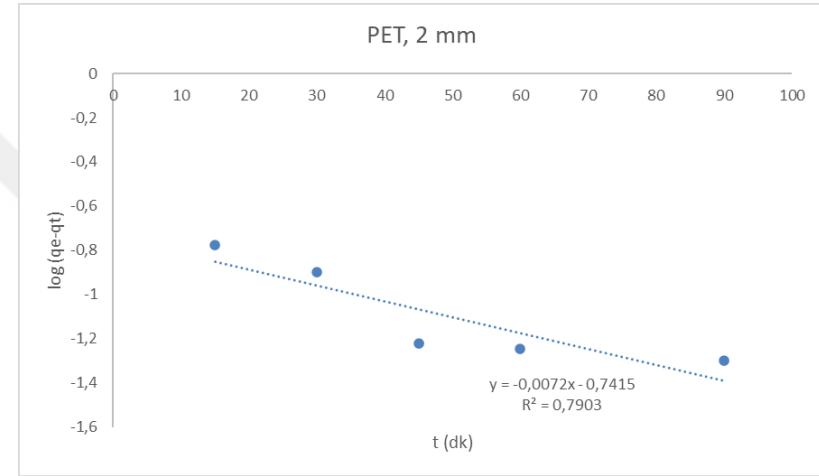
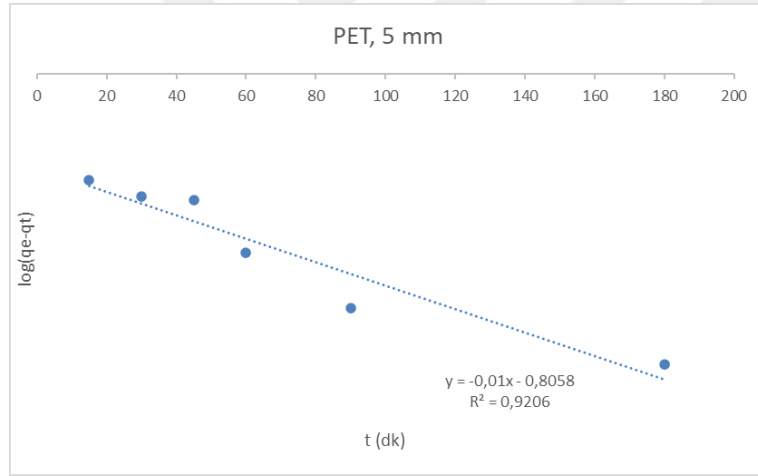
Şekil 4.7’de görüldüğü gibi, 1 mm PE-MP adsorban dozajı 100 mg’dan 500 mg’a arttıkça adsorpsiyon kapasitesi 2.23 mg/g’dan 0.636 mg/g’a düşmüştür. 5 mm PE-MP, 5 mm PET-MP ve 2 mm PET-MP için de benzer bir durum söz konusudur. Adsorban dozajı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir. Bu durum çözeltideki CLAR moleküllerinin sayısının adsorban üzerindeki mevcut bağlanma bölgelerine göre daha az olması ile açıklanabilir (Yu ve ark., 2020). Bu nedenle adsorban dozajı, CLAR’ın adsorpsiyonu için yeterli kabul edilen 150 mg’da (3 g/L) tutulmuştur.



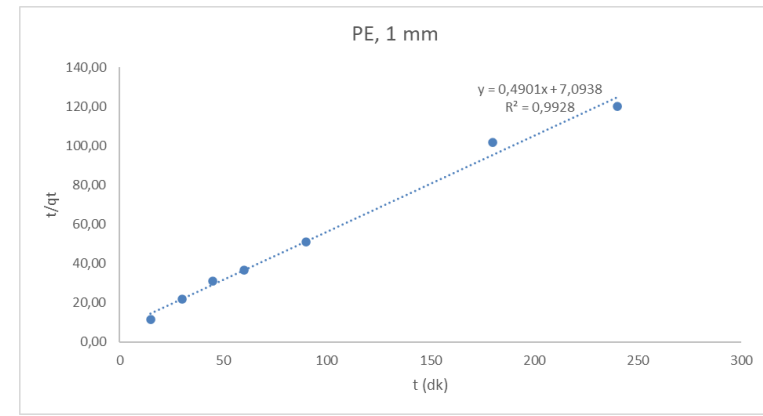
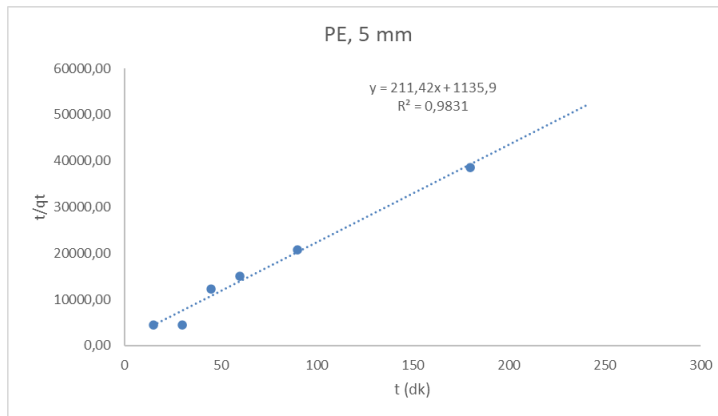
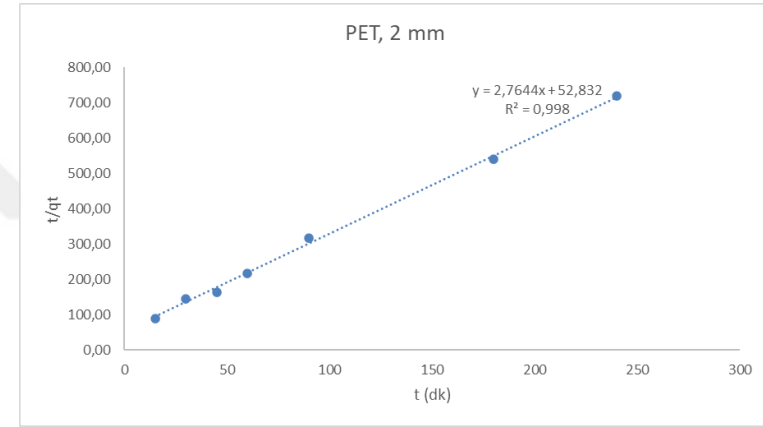
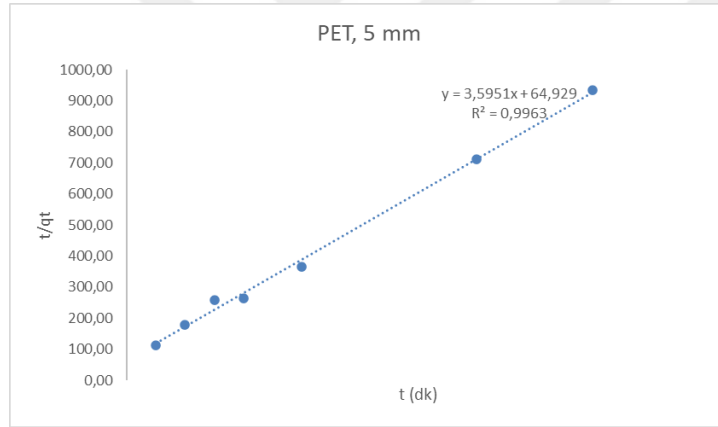
Şekil 4.7. CLAR adsorpsiyonuna adsorban dozajının etkisi (Deney şartları; pH 6, t:4 saat, C0: 7.18 mg/L CLAR, 50 mL çözelti, adsorban: 2, 3, 5, 10 g/L, 220 rpm, 25 °C, n=2 )

#### 4.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyonun zamansal değişim datasının yalancı 1. derece ve yalancı 2. derece kinetik modelleri ile uyumu sırasıyla Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da verilmiştir.



**Şekil 4.8.** PET-MP ve PE-MP ile CLAR adsorpsiyonunun yalancı 1. derece kinetik modeli (Deney şartları; adsorban: 3 g/L PET-MP ve PE-MP, t:15, 30, 45, 60, 90, 180, 240 dk., Co: 6 mg/L CLAR, 50 mL çözelti, pH6, 220 rpm, 25 °C, n=2)



**Şekil 4.9.** PET-MP ve PE-MP ile CLAR adsorpsiyonunun yalancı 2. derece kinetik modeli (Deney şartları; adsorban: 3 g/L PET-MP ve PE-MP, t:15,30,45,60,90,180,240 dk, Co: 6 mg/L CLAR, 50 mL çözelti, pH6, 220 rpm, 25 °C, n=2)

Adsorpsiyonun zamansal değişim datusının yalancı 1. derece ve yalancı 2. derece kinetik modelleri ile uyumu değerlendirildiğinde tüm MP'ler için adsorpsiyonun yalancı 2. derece kinetik modeli ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. t'ye karşı t/qt datusı kullanılarak çizilen grafiklerde R<sup>2</sup> değerleri 0.98-0.99 arasında değişmiştir. Nguyen ve ark. (2021) tarafından TC antibiyotiğinin 45 µm boyutundaki HDPE üzerine adsorpsiyonunun da yalancı 2. derece kinetiğine uyduğu tespit edilmiştir.

Deneyssel olarak tespit edilen qe değerlerinin, yalancı 2. derece kinetik modeli ile hesaplanan qe değerleri ile önemli ölçüde örtüştüğü tespit edilmiştir (Çizelge 4.3). Yalancı 2. derece kinetik sabitleri Çizelge 4.4'te verilmiştir. Yalnız PE, 5 mm ile elde edilen sonuçlarda hesaplanan qe ile deneyssel qe örtüşmemektedir. Bu durum PE, 5 mm ile adsorpsiyonun oldukça düşük seviyelerde olması ile açıklanabilir.

**Çizelge 4.3.** Deneyssel olarak bulunan ve yalancı 2. derece kinetik ile hesaplanan qe değerleri

|  | 2 mm PET-MP | 5 mm PET-MP | 1 mm PE-MP | 5 mm PE-MP         |
|--|-------------|-------------|------------|--------------------|
| Deneyssel qe (mg/g)                                | 0.33        | 0.26        | 2          | 0.2                |
| Yalancı 2. derece kinetik ile hesaplanan qe (mg/g) | 0.36        | 0.27        | 2.04       | 4×10 <sup>-3</sup> |

**Çizelge 4.4.** Yalancı 2. derece kinetik sabitleri

| <b>Yalancı 2. Derece Kinetik Sabitleri</b> | 2 mm PET-MP         | 5 mm PET-MP         | 1 mm PE-MP | 5 mm PE-MP            |
|--|---------------------|---------------------|------------|-----------------------|
| R <sup>2</sup>                             | 0.99                | 0.99                | 0.99       | 0.98                  |
| k1 (g/mg.dk)                               | 25×10 <sup>-4</sup> | 12×10 <sup>-4</sup> | 0.59       | 1.97×10 <sup>-8</sup> |
| qe (mg/g)                                  | 0.362               | 0.278               | 2          | 0.004                 |

#### 4.7. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Bu çalışmada, adsorpsiyona en uygun izoterm modelinin tespiti için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Redushkevich izoterm modelleri kullanılmıştır. Bu amaçla C<sub>0</sub> konsantrasyonu 2-20 mg/L CLAR olan çözeltide PET-MP ve PE-MP'lerin adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. PET-MP ve PE-MP'lerin dozajı 3 g/L ve pH6 olarak ayarlanmıştır. Çalkalama işlemi denge adsorpsiyon süresi olan 240 dk olarak uygulanmıştır. Elde edilen sonuçların Langmuir, Freundlich ve Dubinin Radushkevich adsorpsiyon izoterm modelleri ile uyumu lineer regresyon analizi ile elde edilen R<sup>2</sup> değerlerine göre değerlendirilmiştir. Çizelge 4.5'te Langmuir, Freundlich ve Dubinin

Radushkevich izoterm sabitleri verilmiştir. 1 mm PE-MP'nin Langmuir izoterm modeline uyduğu ( $R^2=0.9471$ ), 2 mm PET-MP ( $R^2=0.737$ ) ve 5 mm PET-MP'nin ( $R^2=0.83$ ) Freundlich izoterm modeline uyduğu; 5 mm PE-MP'nin  $R^2$  değerlerine göre Langmuir, Freundlich veya Dubinin-Redushkevich modellerine uyum sağlamadığı tespit edilmiştir. Şekil 4.10. ve Şekil 4.11.'de PET-MP ve PE-MP'lerin sırasıyla Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait lineer regresyon grafikleri verilmiştir.

**Çizelge 4.5.** Langmuir, Freundlich ve Dubinin Radushkevich izoterm sabitleri

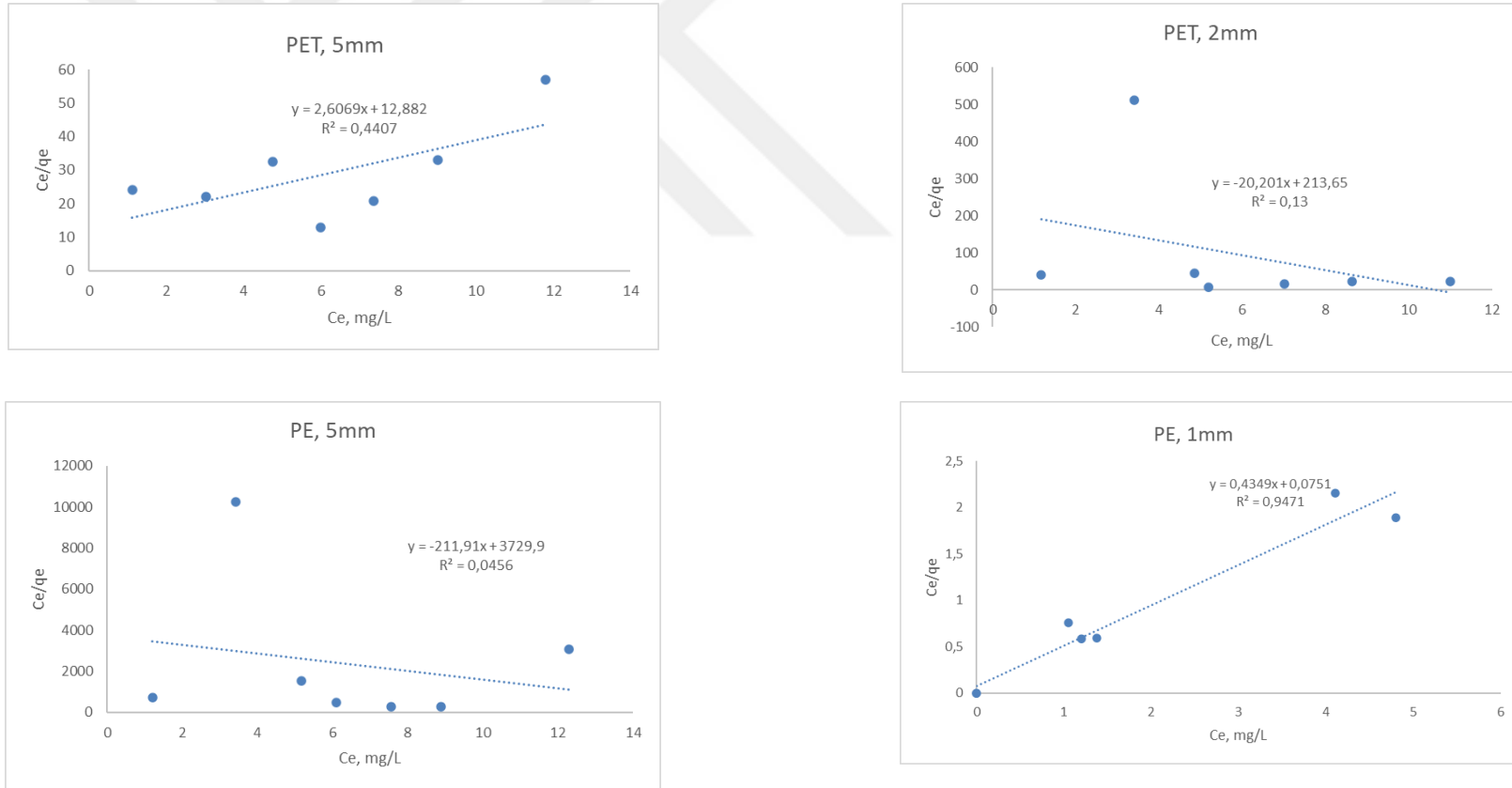
| MP                        | Langmuir |                 |                 | Freundlich |                 |       | Dubinin Radushkevich |                 |                 |
|---------------------------|----------|-----------------|-----------------|------------|-----------------|-------|----------------------|-----------------|-----------------|
|                           | $R^2$    | $Q_0$<br>(mg/g) | $k_L$<br>(L/mg) | $R^2$      | $k_f$<br>(mg/g) | $n$   | $R^2$                | $q_m$<br>(mg/g) | $E$<br>(KJ/mol) |
| <b>PET,</b><br><b>2mm</b> | 0.13     | 0.0495          | 4315.9          | 0.73       | 35.53           | 0.76  | 0.26                 | 4.07            | 707.11          |
| <b>PET,</b><br><b>5mm</b> | 0.44     | 0.3836          | 33.582          | 0.83       | 22.95           | 1.005 | 0.74                 | 3.635           | 845.15          |
| <b>PE,</b><br><b>1mm</b>  | 0.94     | 2.2994          | 30.618          | 0.25       | 1.78            | 6.14  | 0.34                 | 2.38            | 2236.07         |
| <b>PE,</b><br><b>5mm</b>  | 0.04     | 0.0047          | 790403          | 0.5        | 2598.4          | 0.579 | 0.2                  | 131.38          | 790.57          |

1 mm PE-MP ile CLAR adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyması, adsorpsiyonun adsorban üzerindeki tek tabakalı homojen bölgelerde gerçekleştiğini kabul etmektedir. Bu modele göre adsorpsiyon ve desorpsiyon denge içinde gerçekleşmektedir. 2 mm PET-MP ve 5 mm PET-MP ile CLAR adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline uyması, adsorpsiyonun adsorban üzerindeki çok tabakalı heterojen bölgelerde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Bu modele göre adsorpsiyon ısısı ve afinitesi heterojen yüzeyde düzgün şekilde dağılmamaktadır ve adsorpsiyon tersinirdir.

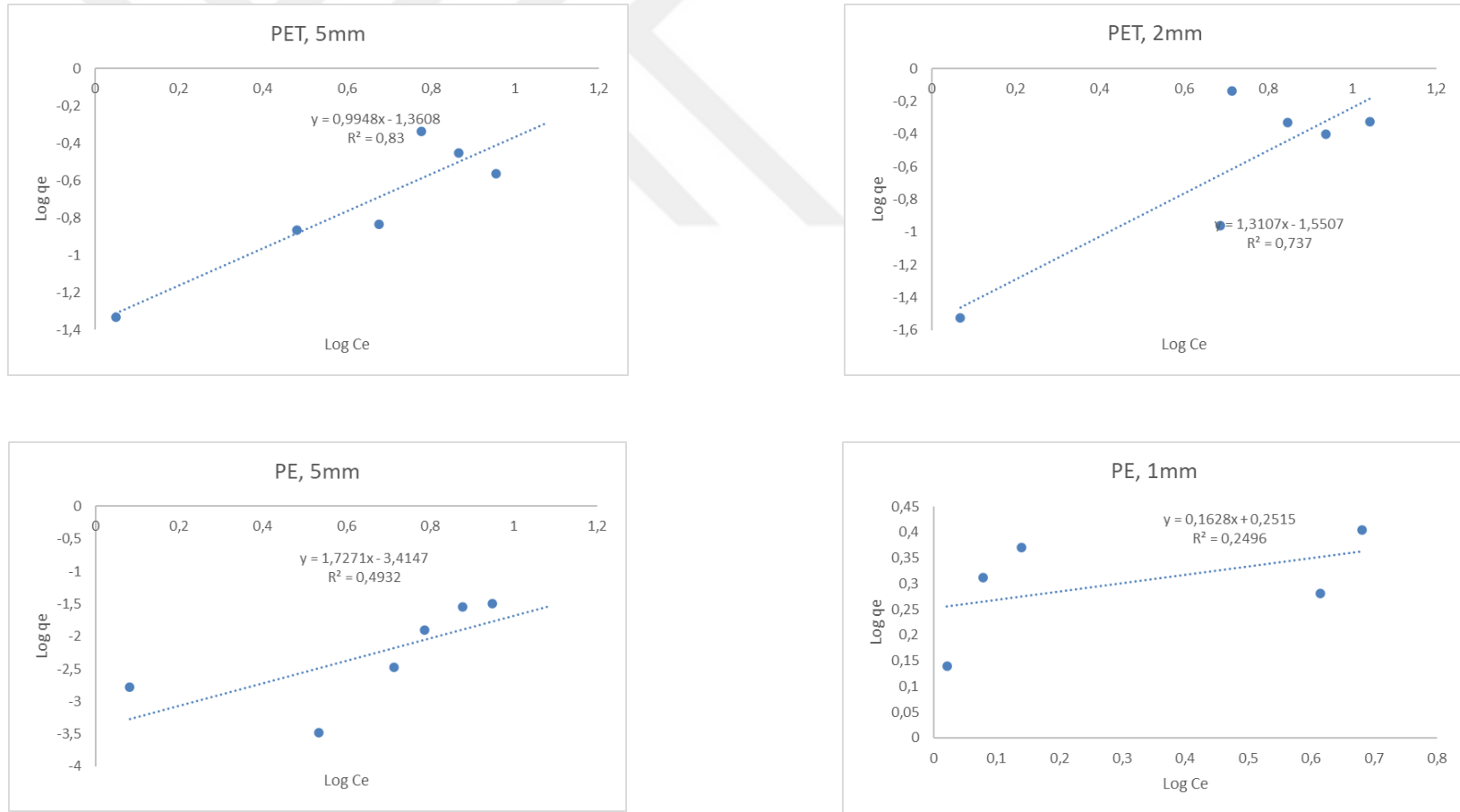
Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde genellikle farmasötiklerin plastikler üzerine adsorpsiyonunun non-lineer olan Langmuir, Freundlich ve Dubinin Radushkevich izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Nguyen ve ark. (2021) tarafından TC antibiyotiklerin 45  $\mu$ m boyutunda HDPE üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyonun Lineer, Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluğu değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha uygun olduğunu göstermiştir ( $R^2=0.99$ ). Atugoda ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada, PE-MP'ler üzerine CIPRO adsorpsiyonunun Freundlich, Langmuir, Hill ve Dubinin

Radushkevich izoterm modellerine uyumu incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda adsorpsiyonun Hill izoterm modeline uyduğu tespit edilmiştir.





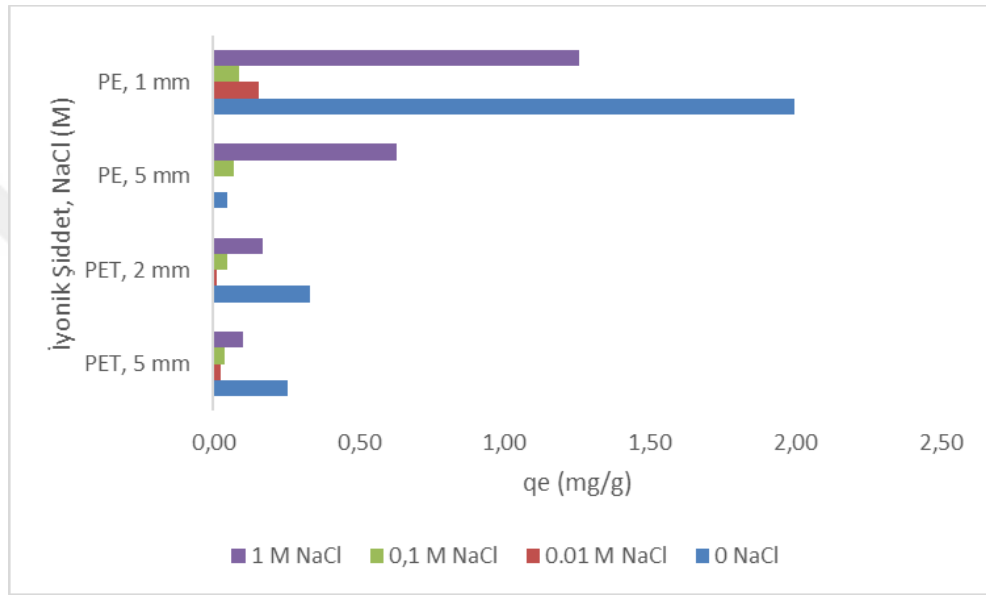
**Şekil 4.10.** PET-MP ve PE-MP ile CLAR adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafikleri (Deney şartları; adsorban: 3 g/L PET-MP ve PE-MP, t: 240 dk,  $C_0$ : 2,5,8,10,12,15,29 mg/L CLAR, 50 mL çözelti, pH6, 220 rpm, 25 °C, n=2)



**Şekil 4.11.** PET-MP ve PE-MP ile CLAR adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafikleri (Deney şartları; adsorban: 3 g/L PET-MP ve PE-MP, t: 240 dk, C0: 2,5,8,10.12.15.29 mg/L CLAR, 50 mL çözelti, pH6, 220 rpm, 25 °C, n=2)

#### 4.8. İyonik Gücün CLAR Adsorpsiyonuna Etkisi

Bu çalışmada çözeltinin iyonik şiddeti 0.01 M NaCl içerecek şekilde artırıldığında tüm MP'lerin adsorpsiyon kapasitesi önemli ölçüde azalmıştır (Şekil 4.12). İyonik şiddet 0.1 M NaCl içerecek şekilde ayarlandığında 1 mm PE-MP için adsorpsiyon azalmaya devam etmiş, 2 mm ve 5 mm PET-MP ve 5 mm PE-MP örnekleri için adsorpsiyon bir miktar artmıştır. Ancak çözeltinin iyonik şiddeti 1 M NaCl'ye ulaştığında tüm MP'lerin adsorpsiyon kapasitesi diğer iyonik şiddet deneylerine kıyasla artmıştır.



**Şekil 4.12.** CLAR adsorpsiyonuna iyonik gücün etkisi (Deney şartları; adsorban: 3 g/L PE-MP ve PET-MP, pH 6-7, t:4 saat, C0: 10 mg/L CLAR, 50 mL çözelti, iyonik şiddet: 0.01 M NaCl, 0,1 M NaCl,1 M NaCl, 220 rpm, 25 °C, n=2)

Genel olarak farmasötiklerin laboratuvar ortamındaki distile sularla gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde çözeltinin iyonik kuvveti düşük olmaktadır. Ancak doğal sularda tuzluluk ve dolayısıyla iyon gücü büyük ölçüde farklılık göstermektedir. Tatlı su kaynakları, deniz veya okyanus sularına göre önemli ölçüde daha az çözünmüş tuza sahiptir. Dolayısıyla MP'lerin çevreye giriş noktasına bağlı olarak farmasötiklerin MP'ler üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi önemli ölçüde farklılık gösterebilir. MP'lerin doğal çevreye farklı giriş noktaları vardır; genellikle AAT'ler yoluyla nehirlere ve bazı durumlarda doğrudan denizlere ve okyanuslara verilmektedir (Klavins ve ark., 2022). Tuzluluk arttığında, adsorpsiyon kapasitesi azalır; çünkü  $\text{Na}^+$  iyonları negatif yüklü PET ve PE'ye elektrostatik olarak bağlanarak yüzeyin yük dengesini bozar ve antibiyotiğin bağlanma bölgelerini azaltır (Atugoda ve ark.,

2020).Guo ve ark (2019) tuzluluğun artmasıyla birlikte MP'lere SMT adsorpsiyon miktarının azaldığını tespit etmişler, sorpsiyon prosesinde elektrostatik reaksiyonun önemini ortaya koymuşlardır. Elektrostatik bir mekanizma ile organik kirleticiler MP'ler tarafından adsorbe edildiğinde, tuz iyonları ve organik maddeler MP'ler üzerindeki adsorpsiyon bölgeleri için rekabet etmekte, böylece adsorpsiyon kapasitei tuz miktarı arttıkça azalmaktadır (Fu ve ark., 2021). Zhang ve ark. (2018) tarafından yapılan deneyde NaCl, CaCl<sub>2</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ın iyonik kuvvetlerinin oksitetrasiklinin (OTC) PE tarafından adsorpsiyonu üzerindeki etkisi incelenmiş ve sonuç olarak, Ca<sup>2+</sup> ve Na<sup>+</sup> un katyon değişimi için OTC ile rekabet etmesi nedeniyle artan iyonik kuvvetle birlikte OTC'nin PE tarafından adsorpsiyonunun azaldığı tespit edilmiştir. Aynı şekilde, 9-Nitroantrasen'in PP ve PS üzerinde adsorpsiyonu Ca<sup>2+</sup> ve Na<sup>+</sup> varlığında azalmıştır. Bu durum bu iyonların MP'lerin yüzeylerindeki adsorpsiyon bölgelerini işgal etmesiyle açıklanmıştır. Ayrıca yüksek Na<sup>+</sup> konsantrasyonları çözeltinin yoğunluğunu ve viskozitesini arttırmakta ve analitin çözeltilen MP'lerin yüzeyine hareketini engellemektedir (Zhang ve ark., 2020).

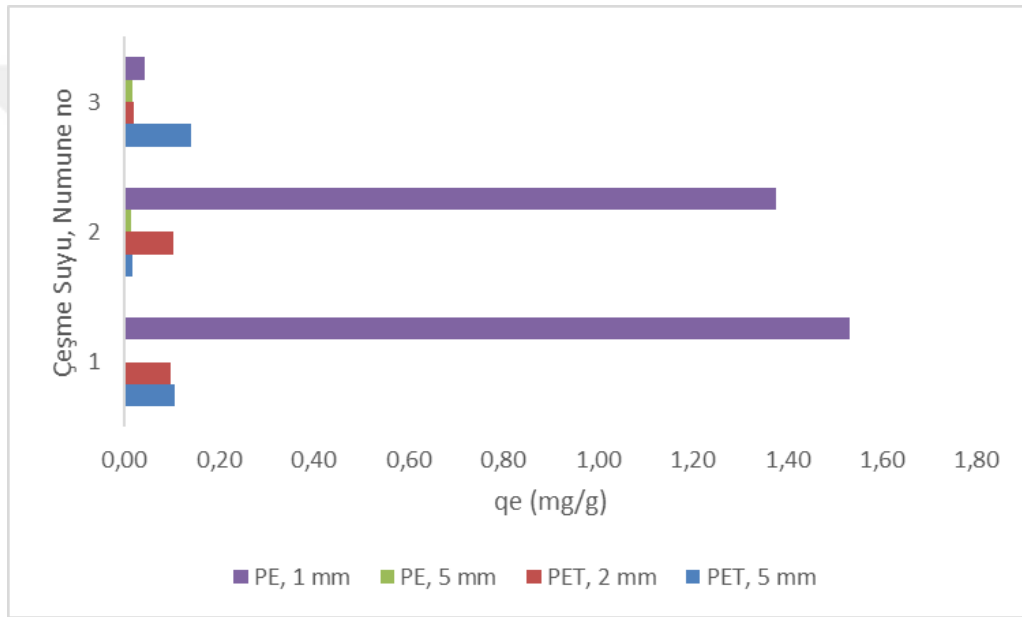
Ancak tuz iyonlarının varlığı aynı zamanda organik kirleticilerin çözünürlüğünü azaltmakta, MP'lerle hidrofobik etkileşimlerini arttırmakta ve böylece tuz giderme; salting out etkisini indüklemektedir. Bu çalışmada iyonik şiddetin bir noktadan sonra artması ile tüm MP'lerin adsorpsiyon kapasitesinin artması bu etkiden kaynaklanmaktadır.

Na<sup>+</sup> varlığı triclosanın (TCS) sulu çözeltilerdeki çözünürlüğünü azaltmış ve bunların PE'ye adsorpsiyonunu artırmıştır. NaCl içeriği %8,75'ten %35'e çıktığında, PVC-S'nin (küçük PVC parçacığı) TCS'yi adsorpsiyon kapasitesi %43,8 artarken, PVC-L'nin (büyük PVC parçacığı) TCS'yi adsorpsiyon kapasitesi %73,4'e ulaşmıştır. Bu öncelikle adsorpsiyon sırasında meydana gelen ve TCS'nin çözelti içindeki çözünürlüğünü azaltan ve TCS'nin PVC üzerine adsorpsiyonunu artıran "salting out" etkisiyle açıklanmıştır (Ma ve ark., 2019). Per-/poli-floroalkil maddelerin bir türünün (PFOS) MP'ler üzerindeki adsorpsiyonunun, hidrofobik kuvvetler ve tuzlanma etkisi yoluyla arttığı rapor edilmiştir. Yüksek tuzlulukta, PFOS'un PE ve PS üzerinde kolayca adsorbe olduğu tespit edilmiş, PFOS'un deniz suyundaki MP'ler üzerinde emilimi bu etkilerle açıklanmıştır (Joo ve ark., 2021).

#### **4.9. Su Matriksinin CLAR Adsopsiyonuna Etkisi**

Bu çalışmada, toplam organik karbon (TOC) değerleri farklı olan 3 adet çeşme suyu numunesi için deneysel çalışma sonuçları Şekil 4.13'te verilmiştir. TOC değerleri 1

nolu su örneği 3.405 mg/L; 2 nolu su örneği 1.639 mg/L ve 3 nolu su örneği 5.742 mg/L'dir. CLAR adsorpsiyonu TOC değeri yüksek olan 3 numaralı su örneği için önemli ölçüde azalmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri 1 mm PE-MP için 1.53 mg/g'dan, 0.04 mg/g'a; 2 mm PET-MP için 0.1 mg/g'dan 0.02 mg/g'a kadar düşmüştür. 5 mm PET-MP ve PE-MP için çeşme suyu örneklerinde önemli bir qe değişimi kaydedilmemiştir. 3 numaralı su numunesinin yüksek TOC içeriği (5.742 mg/L) adsorpsiyonu azaltmıştır. 2 numaralı numunede TOC diğer su örneklerine göre düşük olmasına karşılık bulanıklığı nispeten daha yüksektir (1.5 NTU). Bulanıklık oluşturan askıdaki katıların adsorpsiyon etkisi nedeniyle MP'lerin adsorpsiyon potansiyeli düşmüştür.



**Şekil 4.13.** CLAR adsorpsiyonuna doğal suların etkisi (Deney şartları; adsorban: 3 g/L PET-MP ve PE-MP, pH 6-7, t:4 saat, C0:10 mg/L CLAR, 50 mL çözelti, 3 tane doğal su numunesi, 220 rpm, 25 °C, n=2)

İç sulardaki hümitik maddelerin konsantrasyonları yüksek olabilir ve dolayısıyla bunların varlığı farmasötikler ve MP'ler arasındaki etkileşimleri etkileyebilir. Hümitik maddelerin farmasötiklerin MP'lere adsorpsiyonunda son derece etkili olduğu belirtilmiştir. Hümitik maddeler açısından zengin doğal sularda, farmasötiklerle emilimin ve etkileşimin öncelikle MP yerine doğal olarak oluşan hümitik madde ile gerçekleşeceği tespit edilmiştir (Klavins ve ark., 2022).

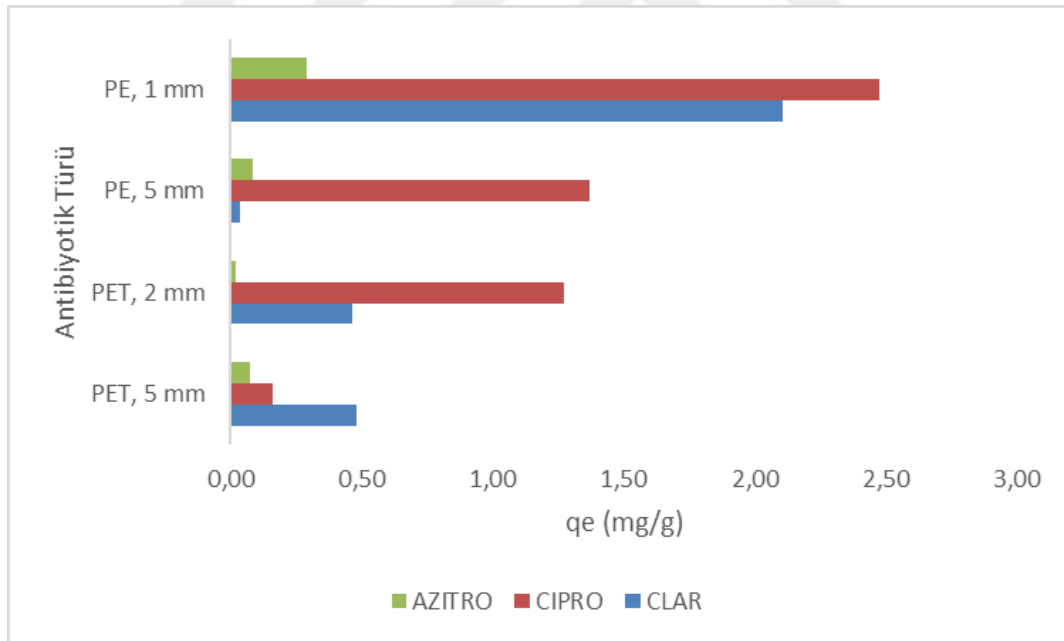
Nguyen ve ark. (2021) çözeltideki hümitik asit konsantrasyonunun 1 mg/L'den 20 mg/L'ye çıkartılması durumunda TC antibiyotiğinin PE'ye adsorpsiyonunu bir miktar arttığını tespit etmiştir. PE yüzey morfolojisinin adsorpsiyon veya hidrofilik etkileşim yoluyla hümitik asitle temas ettikten sonra pürüzlü hale geldiği değerlendirilmiştir. Hümitik

asitin yaklaşık 312-714 nm aralığında ortalama çapa sahip olduğu ve PE yüzeyindeki gözenekleri tıkayabileceği belirtilmiştir.

Shen ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada 2 mg/L hümik asit içeren bir çözeltide ham ve yaşlandırılmış MP'ler tarafından adsorbe edilen TC miktarı incelenmiştir. Hümik asit varlığının MP'lerin özelliklerini değiştirdiği ve TC adsorpsiyonunda bir azalmaya yol açtığı tespit edilmiştir.

#### 4.10. AZI ve CIPRO'nun PET ve PE'ye adsorpsiyonu

PET-MP ve PE-MP'lerin CIPRO, AZI ve CLAR adsorpsiyon kapasiteleri değerlendirilmiştir. CIPRO'nun genel olarak en çok adsorplanan bileşik olduğu, AZI'nin nispeten düşük oranda adsorplandığı tespit edilmiştir (Şekil 4.14). 1 mm PE-MP yaklaşık 2 mg/g CIPRO ve CLAR adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu bulgular PET-MP ve PE-MP'lerin diğer antibiyotikler için de doğada vektör olabileceklerini ortaya koymuştur (Atugoda ve ark., 2020).



Şekil 4.14. AZI ve CIPRO'nun PET-MP ve PE-MP'ye adsorpsiyonu (Deney şartları; adsorban: 3 g/L PET-MP ve PE-MP, pH 6, t:4 saat, C<sub>0</sub>: 10 mg/L CLAR, 50 mL çözelti, 220 rpm, 25 °C, n=2)

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada, PET-MP ve PE-MP'lerin CLAR adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Öncelikle PET-MP ve PE-MP'lerin SEM, BET ve FT-IR analizleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. MP'lerin SEM görüntüleri parçacık yüzeylerinde birden fazla düzensiz kıvrım olduğu, bu yüzey morfolojisinin adsorpsiyon alanları yarattığı tespit edilmiştir. Çoklu nokta BET analizi sonucunda 2 mm PET-MP'lerin yüzey alanı 0.002 m<sup>2</sup>/g ve 1 mm PE-MP'lerin yüzey alanı 0.235 m<sup>2</sup>/g olarak tespit edilmiştir. Çoklu nokta BET analizi sonucunda 5 mm MP'ler için yüzey alanı belirlenememiştir. FT-IR analizi sonucunda 2 mm PET-MP; 5 mm PET-MP; 1 mm PE-MP ve 5 mm PE-MP'nin CLAR adsorpsiyonu sırasıyla 1725 cm<sup>-1</sup>, 1000 cm<sup>-1</sup>, 2900 cm<sup>-1</sup> ve 2900 cm<sup>-1</sup> frekansta gerçekleşmiştir. Adsorpsiyonun gerçekleştiği frekanslarda C=O ve C-H gerilmesi ve C-O riboz bağı tespit edilmiştir. MP parçacıklar, üretici tarafından sağlanan spesifikasyonları teyit edecek şekilde karakterize edilmiştir.

Çözelti pH'ı, temas süresi, adsorban konsantrasyonu, çözeltinin iyonik şiddeti ve doğal suların adsorpsiyona etkisi değerlendirilmiştir. CLAR'ın PET-MP ve PE-MP'ler üzerindeki adsorpsiyon davranışı pH'a bağlı olarak değişmiştir. Maksimum adsorpsiyonun pH6-pH7 civarında gerçekleştiği tespit edilmiştir. Doğal suların genel olarak nötral pH değerlerine sahip olması dolayısıyla, doğal pH şartlarında PET-MP ve PE-MP'lere maksimum adsorpsiyonun gerçekleşeceği değerlendirilmiştir.

MP konsantrasyonu arttıkça CLAR adsorpsiyon kapasitesi düşmüştür. Bu durum çözeltideki CLAR moleküllerinin sayısının adsorban üzerindeki mevcut bağlanma bölgelerine göre daha az olması ile açıklanmıştır. Optimum adsorban dozajı 3 g/L olarak belirlenmiştir.

240 dk'da denge adsorpsiyonuna ulaşılmıştır. Tüm PET-MP ve PE-MP'ler için adsorpsiyonun yalancı 2. derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. Deneysel olarak tespit edilen qe değerlerinin, yalancı 2. derece kinetik modeli ile hesaplanan qe değerleri ile önemli ölçüde örtüştüğü tespit edilmiştir. Yalancı 2. derece kinetik ile 2 mm PET-MP; 5 mm PET-MP; 1 mm PE-MP ve 5 mm PE-MP'nin CLAR adsorpsiyonu için hesaplanan qe değerleri sırasıyla 0.36 mg/g, 0.27 mg/g, 2.04 mg/g ve 0.004 mg/g olmuştur. Elde edilen sonuçlar 1 mm PE-MP'nin en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Adsorpsiyona en uygun izoterm modelinin tespiti için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Redushkevic izoterm modelleri kullanılmıştır. 1 mm PE-MP ile adsorpsiyonun

Langmuir izoterm modeline uyduğu ( $R^2=0.94$ ), 2 mm PET-MP ( $R^2=0.73$ ) ve 5 mm PET-MP ile adsorpsiyonun ( $R^2=0.83$ ) Freundlich izoterm modeline uyduğu; 5 mm PE-MP'nin lineer regrasyon ile hesaplanan  $R^2$  değerlerine göre Langmuir, Freundlich veya Dubinin-Redushkevich modellerine uyum sağlamadığı tespit edilmiştir.

Çözeltinin iyonik şiddetindeki küçük (0.01 M NaCl) artışların CLAR adsorpsiyonunu azalttığı, artan iyonik şiddetin (1 M NaCl) “salting out” etkisiyle adsorpsiyonu nispeten artırdığı tespit edilmiştir.

Doğal su örneklerindeki TOC ve bulanıklık değerlerinin adsorpsiyonu etkilediği tespit edilmiştir. 2 mm PET-MP ve 1 mm PE-MP örneklerinin CLAR adsorpsiyonu TOC değeri nispeten yüksek olan (5.742 mg/L) doğal su örneğinde azalmıştır. 5 mm PET-MP ve PE-MP için doğal su örneklerinde önemli bir qe değişimi kaydedilmemiştir.

PET-MP ve PE-MP'lerin model kirletici olarak seçilen CIPRO, AZI ve CLAR bileşiklerinin tümünü adsorpladığı, CIPRO'nun genel olarak en çok adsorplanan bileşik olduğu tespit edilmiştir.

Elde edilen bulgular PET-MP ve PE-MP'lerin antibiyotiklerin doğal sulardaki vektörel taşınımına katkı sağladığını, adsorpsiyonun MP'nin boyutu, antibiyotiğin tipi, ortamın pH'ı, iyonik şiddeti şartlarından etkilendiğini ortaya koymuştur.

## 5.2 Öneriler

MP'lerin doğal sularda antibiyotiklerin vektörel taşınımına sebep olması antibiyotiklerin sucul ortamlarda yayılması ile sonuçlanmaktadır. Bu durumun kontrolü için öncelikle plastiklerin kullanımı azaltılmalı ve kullanım sonrası geri dönüşümleri sağlanmalıdır. MP'lerin alıcı su ortamlarındaki canlılar üzerinde yarattığı toksik etki yalnız MP'den değil, aynı zamanda üzerinde adsorpladığı kirleticilerden de kaynaklanmaktadır. Antibiyotiklerin artan miktarlardaki kullanımı doğada antibiyotiklere dirençli türlerin oluşum potansiyelini arttırmaktadır. Gerçek çevre ortamları son derece karmaşık olduğundan antibiyotikler ve diğer farmasötiklerin çevrede yayılmalarını etkileyen birçok faktör söz konusudur. Bu nedenle bu bileşiklerin kaynaktan kontrolünün sağlanması ve arıtma sistemlerinde sulardan giderimi önem arz etmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- Ahmad, M., Li, J. L., Wang, P. D., Hozzein, W. N., & Li, W. J. (2020). Environmental perspectives of microplastic pollution in the aquatic environment: a review. In *Marine Life Science and Technology* (Vol. 2, Issue 4). <https://doi.org/10.1007/s42995-020-00056-w>
- Al-Hakkani, M. F., Gouda, G. A., Hassan, S. H. A., Mohamed, M. M. A., & Nagiub, A. M. (2022). Environmentally azithromycin pharmaceutical wastewater management and synergetic biocompatible approaches of loaded azithromycin@hematite nanoparticles. *Scientific Reports*, *12*(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-14997-y>
- Andrady, A. L. (2015). Plastics and Environmental Sustainability. In *Plastics and Environmental Sustainability*. <https://doi.org/10.1002/9781119009405>
- Arienzo, M., Ferrara, L., & Trifuoggi, M. (2021). The dual role of microplastics in marine environment: Sink and vectors of pollutants. In *Journal of Marine Science and Engineering* (Vol. 9, Issue 6). <https://doi.org/10.3390/jmse9060642>
- Atugoda, T., Wijesekara, H., Werellagama, D. R. I. B., Jinadasa, K. B. S. N., Bolan, N. S., & Vithanage, M. (2020). Adsorptive interaction of antibiotic ciprofloxacin on polyethylene microplastics: Implications for vector transport in water. *Environmental Technology and Innovation*, *19*. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100971>
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. In *Journal of Chemistry* (Vol. 2017). <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- Aydin, S., Aydin, M. E., Ulvi, A., & Kilic, H. (2019). Antibiotics in hospital effluents: occurrence, contribution to urban wastewater, removal in a wastewater treatment plant, and environmental risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, *26*(1). <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3563-0>
- Aydın, S., Ulvi, A., & Aydın, M. E. (2022). Monitoring and ecological risk of illegal drugs before and after sewage treatment in an area. *Environmental Monitoring and Assessment*, *194*(4). <https://doi.org/10.1007/s10661-022-09974-x>
- Baumann, M., Weiss, K., Maletzki, D., Schüssler, W., Schudoma, D., Kopf, W., & Kühnen, U. (2015). Aquatic toxicity of the macrolide antibiotic clarithromycin and its metabolites. *Chemosphere*, *120*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.089>
- Chen, Y., Li, J., Wang, F., Yang, H., & Liu, L. (2021). Adsorption of tetracyclines onto polyethylene microplastics: A combined study of experiment and molecular dynamics simulation. *Chemosphere*, *265*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129133>
- Chia, W. Y., Ying Tang, D. Y., Khoo, K. S., Kay Lup, A. N., & Chew, K. W. (2020). Nature's fight against plastic pollution: Algae for plastic biodegradation and bioplastics production. In *Environmental Science and Ecotechnology* (Vol. 4). <https://doi.org/10.1016/j.es.2020.100065>
- Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., & Galloway, T. S. (2011). Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. In *Marine Pollution Bulletin* (Vol. 62, Issue 12). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>
- Dovbeshko, G. I., Gridina, N. Y., Kruglova, E. B., & Pashchuk, O. P. (2000). FTIR spectroscopy studies of nucleic acid damage. *Talanta*, *53*(1). [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00462-8](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00462-8)

- Fu, L., Li, J., Wang, G., Luan, Y., & Dai, W. (2021). Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics. In *Ecotoxicology and Environmental Safety* (Vol. 217). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112207>
- Gao, P., Ju, C., Tang, Z., & Qin, Y. (2022). Enhanced adsorption of tetracycline on polypropylene and polyethylene microplastics after anaerobically microbial-mediated aging process. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 6. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100075>
- Grigore, M. E. (2017). Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic polymers. In *Recycling* (Vol. 2, Issue 4). <https://doi.org/10.3390/recycling2040024>
- Guo, X., Chen, C., & Wang, J. (2019). Sorption of sulfamethoxazole onto six types of microplastics. *Chemosphere*, 228. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.155>
- Guo, X., Liu, Y., & Wang, J. (2019). Sorption of sulfamethazine onto different types of microplastics: A combined experimental and molecular dynamics simulation study. *Marine Pollution Bulletin*, 145. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.063>
- Guo, X., Pang, J., Chen, S., & Jia, H. (2018). Sorption properties of tylosin on four different microplastics. *Chemosphere*, 209. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.100>
- Guo, X., & Wang, J. (2019). Sorption of antibiotics onto aged microplastics in freshwater and seawater. *Marine Pollution Bulletin*, 149. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110511>
- Guo, X., Wang, X., Zhou, X., Kong, X., Tao, S., & Xing, B. (2012). Sorption of four hydrophobic organic compounds by three chemically distinct polymers: Role of chemical and physical composition. *Environmental Science and Technology*, 46(13). <https://doi.org/10.1021/es301386z>
- Heidary, M., Ebrahimi Samangani, A., Kargari, A., Kiani Nejad, A., Yashmi, I., Motahar, M., Taki, E., & Khoshnood, S. (2022). Mechanism of action, resistance, synergism, and clinical implications of azithromycin. In *Journal of Clinical Laboratory Analysis* (Vol. 36, Issue 6). <https://doi.org/10.1002/jcla.24427>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5). [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Hutson, N. D., & Yang, R. T. (1997). Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation. *Adsorption*, 3(3). <https://doi.org/10.1007/BF01650130>
- Imwene, K. O., Ngumba, E., & Kairigo, P. K. (2022). Emerging technologies for enhanced removal of residual antibiotics from source-separated urine and wastewaters: A review. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 322). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116065>
- Joo, S. H., Liang, Y., Kim, M., Byun, J., & Choi, H. (2021). Microplastics with adsorbed contaminants: Mechanisms and Treatment. In *Environmental Challenges* (Vol. 3). <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100042>
- Kamp, L., Church, J. L., Carpino, J., Faltin-Mara, E., & Rubio, F. (2016). The effects of water sample treatment, preparation, and storage prior to cyanotoxin analysis for cylindrospermopsin, microcystin and saxitoxin. *Chemico-Biological Interactions*, 246. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2015.12.016>
- Klavins, M., Klavins, L., Stabnikova, O., Stabnikov, V., Marynin, A., Ansone-Bertina, L., Mezulis, M., & Vaseashta, A. (2022). Interaction between Microplastics and Pharmaceuticals Depending on the Composition of Aquatic Environment. *Microplastics*, 1(3). <https://doi.org/10.3390/microplastics1030037>

- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster Stoffe. Stockholm Kongl. svenska vetenskaps-akad. *Handlinger*, 24(4).
- Li, C., Busquets, R., & Campos, L. C. (2020). Assessment of microplastics in freshwater systems: A review. In *Science of the Total Environment* (Vol. 707). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135578>
- Li, J., Zhang, K., & Zhang, H. (2018). Adsorption of antibiotics on microplastics. *Environmental Pollution*, 237. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.050>
- Li, Z., Hu, X., Qin, L., & Yin, D. (2020). Evaluating the effect of different modified microplastics on the availability of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Water Research*, 170. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115290>
- Lionetto, F., & Esposito Corcione, C. (2021). An overview of the sorption studies of contaminants on poly(Ethylene terephthalate) microplastics in the marine environment. In *Journal of Marine Science and Engineering* (Vol. 9, Issue 4). <https://doi.org/10.3390/jmse9040445>
- Liu, D., Xu, Y. Y., Junaid, M., Zhu, Y. G., & Wang, J. (2022). Distribution, transfer, ecological and human health risks of antibiotics in bay ecosystems. *Environment International*, 158. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106949>
- Ma, J., Zhao, J., Zhu, Z., Li, L., & Yu, F. (2019). Effect of microplastic size on the adsorption behavior and mechanism of triclosan on polyvinyl chloride. *Environmental Pollution*, 254. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113104>
- Moura, D. S., Pestana, C. J., Moffat, C. F., Hui, J., Irvine, J. T. S., Edwards, C., & Lawton, L. A. (2022). Adsorption of cyanotoxins on polypropylene and polyethylene terephthalate: Microplastics as vector of eight microcystin analogues. *Environmental Pollution*, 303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119135>
- Movasaghi, Z., Rehman, S., & Rehman, I. U. (2008). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues. In *Applied Spectroscopy Reviews* (Vol. 43, Issue 2). <https://doi.org/10.1080/05704920701829043>
- Munoz, M., Ortiz, D., Nieto-Sandoval, J., de Pedro, Z. M., & Casas, J. A. (2021). Adsorption of micropollutants onto realistic microplastics: Role of microplastic nature, size, age, and NOM fouling. *Chemosphere*, 283. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131085>
- Nguyen, T. B., Ho, T. B. C., Huang, C. P., Chen, C. W., Hsieh, S. L., Tsai, W. P., & Dong, C. Di. (2021). Adsorption characteristics of tetracycline onto particulate polyethylene in dilute aqueous solutions. *Environmental Pollution*, 285. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117398>
- Nieto-Juárez, J. I., Torres-Palma, R. A., Botero-Coy, A. M., & Hernández, F. (2021). Pharmaceuticals and environmental risk assessment in municipal wastewater treatment plants and rivers from Peru. *Environment International*, 155. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106674>
- Oliver, M. E., & Hinks, T. S. C. (2021). Azithromycin in viral infections. In *Reviews in Medical Virology* (Vol. 31, Issue 2). <https://doi.org/10.1002/rmv.2163>
- Othman, A. R., Hasan, H. A., Muhamad, M. H., Ismail, N. 'Izzati, & Abdullah, S. R. S. (2021). Microbial degradation of microplastics by enzymatic processes: a review. In *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 19, Issue 4). <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01197-9>
- Pacheco, E. B. A. V., Ronchetti, L. M., & Masanet, E. (2012). An overview of plastic recycling in Rio de Janeiro. *Resources, Conservation and Recycling*, 60. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.12.010>
- Paxéus, N. (2004). Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine,  $\beta$ -blockers, trimethoprim and triclosan in

- conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. *Water Science and Technology*, 50(5). <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0335>
- Phoon, B. L., Ong, C. C., Mohamed Saheed, M. S., Show, P. L., Chang, J. S., Ling, T. C., Lam, S. S., & Juan, J. C. (2020). Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 400. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122961>
- Prata, J. C., da Costa, J. P., Lopes, I., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. (2020). Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects. In *Science of the Total Environment* (Vol. 702). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134455>
- Puckowski, A., Cwięk, W., Mioduszewska, K., Stepnowski, P., & Białk-Bielińska, A. (2021). Sorption of pharmaceuticals on the surface of microplastics. *Chemosphere*, 263. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127976>
- Qin, J., Fang, Y., Shi, J., Tokoro, C., Córdova-Udaeta, M., Oyama, K., & Zhang, J. (2023). Waste-Based Ceramsite for the Efficient Removal of Ciprofloxacin in Aqueous Solutions. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20(6). <https://doi.org/10.3390/ijerph20065042>
- Ragaert, K., Delva, L., & Van Geem, K. (2017). Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. In *Waste Management* (Vol. 69). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>
- Samak, N. A., Jia, Y., Sharshar, M. M., Mu, T., Yang, M., Peh, S., & Xing, J. (2020). Recent advances in biocatalysts engineering for polyethylene terephthalate plastic waste green recycling. In *Environment International* (Vol. 145). <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106144>
- Santana-Viera, S., Montesdeoca-Esponda, S., Torres-Padrón, M. E., Sosa-Ferrera, Z., & Santana-Rodríguez, J. J. (2021). An assessment of the concentration of pharmaceuticals adsorbed on microplastics. *Chemosphere*, 266. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129007>
- Santos, L. H. M. L. M., Rodríguez-Mozaz, S., & Barceló, D. (2021). Microplastics as vectors of pharmaceuticals in aquatic organisms – An overview of their environmental implications. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 3. <https://doi.org/10.1016/j.csee.2021.100079>
- Shariati, A., Arshadi, M., Khosrojerdi, M. A., Abedinzadeh, M., Ganjalishahi, M., Maleki, A., Heidary, M., & Khoshnood, S. (2022). The resistance mechanisms of bacteria against ciprofloxacin and new approaches for enhancing the efficacy of this antibiotic. In *Frontiers in Public Health* (Vol. 10). <https://doi.org/10.3389/fpubh.2022.1025633>
- Shearer, L., Pap, S., & Gibb, S. W. (2022). Removal of pharmaceuticals from wastewater: A review of adsorptive approaches, modelling and mechanisms for metformin and macrolides. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 10, Issue 4). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108106>
- Shen, X. C., Li, D. C., Sima, X. F., Cheng, H. Y., & Jiang, H. (2018). The effects of environmental conditions on the enrichment of antibiotics on microplastics in simulated natural water column. *Environmental Research*, 166. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.06.034>
- Sim, W. J., Lee, J. W., & Oh, J. E. (2010). Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea. *Environmental Pollution*, 158(5). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.10.036>

- Tong, H., Hu, X., Zhong, X., & Jiang, Q. (2021). Adsorption and Desorption of Triclosan on Biodegradable Polyhydroxybutyrate Microplastics. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 40(1). <https://doi.org/10.1002/etc.4902>
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Galletti, A., Petrovic, M., & Barceló, D. (2012). Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, 430. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.055>
- Vianello, A., Jensen, R. L., Liu, L., & Vollertsen, J. (2019). Simulating human exposure to indoor airborne microplastics using a Breathing Thermal Manikin. *Scientific Reports*, 9(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45054-w>
- Vieira, Y., Lima, E. C., Foletto, E. L., & Dotto, G. L. (2021). Microplastics physicochemical properties, specific adsorption modeling and their interaction with pharmaceuticals and other emerging contaminants. In *Science of the Total Environment* (Vol. 753). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141981>
- Wang, C., Zhao, J., & Xing, B. (2021). Environmental source, fate, and toxicity of microplastics. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 407). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124357>
- Wang, Y., Wang, X., Li, Y., Li, J., Liu, Y., Xia, S., & Zhao, J. (2021). Effects of exposure of polyethylene microplastics to air, water and soil on their adsorption behaviors for copper and tetracycline. *Chemical Engineering Journal*, 404. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126412>
- Yu, F., Li, Y., Huang, G., Yang, C., Chen, C., Zhou, T., Zhao, Y., & Ma, J. (2020). Adsorption behavior of the antibiotic levofloxacin on microplastics in the presence of different heavy metals in an aqueous solution. *Chemosphere*, 260. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127650>
- Yu, F., Yang, C., Zhu, Z., Bai, X., & Ma, J. (2019). Adsorption behavior of organic pollutants and metals on micro/nanoplastics in the aquatic environment. In *Science of the Total Environment* (Vol. 694). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133643>
- Zhang, H., Wang, J., Zhou, B., Zhou, Y., Dai, Z., Zhou, Q., Christie, P., & Luo, Y. (2018). Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: Kinetics, isotherms and influencing factors. *Environmental Pollution*, 243. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.122>
- Zhang, J., Chen, H., He, H., Cheng, X., Ma, T., Hu, J., Yang, S., Li, S., & Zhang, L. (2020). Adsorption behavior and mechanism of 9-Nitroanthracene on typical microplastics in aqueous solutions. *Chemosphere*, 245. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125628>
- Zhang, M. Q., Zhang, J. P., & Hu, C. Q. (2022). A Rapid Assessment Model for Liver Toxicity of Macrolides and an Integrative Evaluation for Azithromycin Impurities. *Frontiers in Pharmacology*, 13. <https://doi.org/10.3389/fphar.2022.860702>
- Zhao, M., Huang, L., Babu Arulmani, S. R., Yan, J., Wu, L., Wu, T., Zhang, H., & Xiao, T. (2022). Adsorption of Different Pollutants by Using Microplastic with Different Influencing Factors and Mechanisms in Wastewater: A Review. In *Nanomaterials* (Vol. 12, Issue 13). <https://doi.org/10.3390/nano12132256>

