



Biyo-Bazlı ve fosil kaynaklı tek kullanımlık plastik atıkların farklı çevresel ortamlardaki eskimesinin incelenmesi

Investigation of aging of bio-based and fossil-derived disposable plastic waste in different environmental media

Şevval ÜRKMEZ¹ , Meral YURTSEVER^{1*}

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye.

sevval.urkmez1@ogr.sakarya.edu.tr, mevcu@sakarya.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 04.12.2023

Düzeltilme Tarihi/Revision: 18.04.2024

doi: 10.5505/pajes.2024.84890

Kabul Tarihi/Accepted: 19.05.2024

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Petrol türevi plastik malzemeler, ambalaj, tekstil, inşaat, otomotiv, elektronik, tıp ve tarım gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kullanılan bu plastiklerin atıkları çevre ve canlılar üzerinde çeşitli olumsuz etkilere yol açabilmektedir. Aşırı kullanım nedeniyle plastiklere neredeyse çevrenin her kompartmanında rastlanmakta ve son derece dayanıklı olmaları sebebiyle plastikler doğada yüzyıllarca bozulmadan kalabilmektedir. Ayrıca plastiklerin eskimesi ile oluşan plastik parçacıklarının canlılara nüfuz edebilmesi de plastiklerin çevrede yarattığı önemli risklerdendir. Geleneksel (petrol türevi) plastiklerin olumsuz etkilerini azaltmak amacıyla alternatif olarak, doğada kısa sürede ayrışabilen, biyobozunur plastiklerin (biyoplastikler) kullanımı yaygınlaştırılmaya çalışılmaktadır. Ancak, biyobozunur ya da konvansiyonel olması fark etmeksizin içeriğinde birçok katkı ihtiva eden plastik malzemelerin doğada kısa veya uzun vadede ayrışma süreçleri hala belirsizdir. Bu çalışmada, polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS) ve genleştirilmiş polistiren (EPS) gibi petrol türevi plastiklerle polilaktik asit (PLA) gibi biyobozunur polimer yapısındaki tek kullanımlık plastiklerin değişim süreçleri, bir yıl boyunca takip edilmiştir. Sakarya ili çevresindeki su kaynaklarında ve toprak ortamlarında gerçekleştirilen çalışmalar sayesinde plastik malzemelerin erken dönemdeki değişiminin ortaya konulması amaçlanmıştır. Çalışmada farklı doğal ortamlara yerleştirilen plastik malzemelerin yüzeyel ve yapısal değişiklikleri incelenerek değerlendirilmiştir. Mikroskopik incelemelerde optik mikroskop ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu), spektroskopik incelemelerde ise ATR-FT-IR (Zayıflatılmış Toplam Yansıma-Fourier Dönüşümü Kızılötesi) kullanılmıştır. ATR-FT-IR verileri kullanılarak polimerlerin karbonil indeksi (CI) hesaplamaları yapılmış ve plastiklerin bozunma dereceleri değerlendirilmiştir. Elde edilen veriler, plastik atıkların farklı doğal ortamlarda kısa dönemde nasıl bir değişim gösterdiğine ve uzun vadedeki kaderini simüle etmeye yönelik önemli bilgiler sağlamaktadır.

Anahtar kelimeler: Biyoplastikler, Su kaynakları, Toprak, Çevresel bozunma, Karbonil indeksi, Sürdürülebilirlik.

Abstract

Petroleum-derived plastic materials are widely used in many fields such as packaging, textiles, construction, automotive, electronics, medicine and agriculture. The wastes of these plastics used can cause various negative effects on the environment and living things. Due to overuse, plastics are found in almost every compartment of the environment and plastics can remain intact in nature for centuries due to their extreme durability. In addition, the penetration of plastic particles formed by the aging of plastics into living things is one of the important risks posed by plastics in the environment. To reduce the negative effects of conventional (petroleum-derived) plastics, the use of biodegradable plastics (bioplastics), which can decompose in nature in a short time, is being tried to be widespread as an alternative. However, regardless of whether it is biodegradable or conventional, the short or long-term degradation processes of plastic materials containing many additives in nature are still unclear. In this study, the deterioration processes of petroleum-derived plastics such as polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS) and expanded polystyrene (EPS) and biodegradable polymer disposable plastics such as polylactic acid (PLA) were followed for one year. Thanks to the studies carried out in water resources and soil environments around Sakarya province, it was aimed to reveal the early term changes of plastic materials. In this study, surface and structural changes of plastic materials placed in different natural environments were analyzed and evaluated. Optical microscope and SEM (Scanning Electron Microscope) were used for microscopic investigations and ATR-FT-IR (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared) was used for spectroscopic investigations. The carbonyl index (CI) of the polymers was calculated using ATR-FT-IR data and the degree of degradation of the plastics was evaluated. While the findings show how plastic wastes change in different natural environments in the short term, they also provide essential data to simulate the long-term fate of these wastes.

Keywords: Bioplastics, Water resources, Soil, Environmental deterioration, Carbonyl index, Sustainability.

1 Giriş

Plastikler; kolay üretilmeleri, düşük maliyetli olmaları, suya, kimyasallara, sıcaklığa ve ışıga karşı dayanıklı olabilmeleri gibi özellikleri dolayısıyla geniş bir ürün yelpazesinde kullanılmaktadır. Böylece modern dünyada, basit objelerden uzay gemilerine kadar bir çok malzemede, değişen bileşenlerde plastik bulunabilmektedir [1]. Mevcut biyoplastik (mısır, şeker kamışı ve soya fasulyesi gibi bitkilerden elde edilen nişastadan üretilen polilaktik asit (PLA) ve polihidroksialkanoatlar (PHA) gibi) pazar payı, küresel olarak üretilen toplam 335 milyon ton

plastığın %1'i kadar olup nispeten oldukça düşüktür, biyolojik olarak parçalanabilen plastikler için küresel üretim kapasitesinin 2018'de yaklaşık 0.91 milyon tondan 2023'te yaklaşık 1.3 milyon tona çıkması beklenmektedir [2].

Günümüzde polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinil klorür (PVC), polietilen tereftalat (PET), polistiren (PS), poliüretan (PUR), polyester (PES), polyamid (PA), akrilik ve sentetik kauçuk gibi çeşitli plastik üretilmektedir, bunlardan en yaygın olanlar PP ve PE'dir. Özellikle farklı yoğunluktaki plastikten imal edilen plastik ambalajların ve tek kullanımlık ürünlerin

*Yazışılan yazar/Corresponding author

kullanımı da günden güne artarak devam etmektedir [3],[4]. Buna bağlı olarak kullanılan tek kullanımlık plastik ürünler çevrede gittikçe artan bir atık problemine sebep olmaktadır. Plastik poşetler, bardaklar, şişeler, pipetler, tabaklar, kaplar gibi yeme-içme gereçleri, diğer ambalajlar, COVID-19 pandemisiyle birlikte kullanımı artan kişisel koruyucu ekipmanlar (maskeler, eldivenler ve diğer) başlıca tek kullanımlık malzemelerden sayılabilir.

Tek kullanımlık ürünlerin kullanım süreleri genel olarak birkaç saniyeden birkaç saate kadar olmaktadır. Kullan-at plastik şeklinde de ifade edebileceğimiz tek kullanımlık plastiklerin yaklaşık %50' si tek bir kullanımdan sonra direkt atılarak atığa dönüşmüş olur ve ne yazık ki bu plastikler, deniz ve kara ortamlarında bulunan çöplerin büyük bir bölümünü oluştururlar [5]. Plastik atıklar toprakta bitkilerin besin alımını engelleyerek tarım arazilerinin üretkenliğini azaltabilir [6]. Aynı şekilde, tatlı-suzlu su kaynaklarındaki plastik atıkların [7],[8] mikroorganizmalardan memelilere kadar tüm canlılar üzerinde olumsuz etkilere yol açtığı bilinmektedir.

1.1 Polimerlerdeki değişim ve eskime

Polimerlerdeki herhangi bir değişim, ışık, ısı, nem, kimyasal koşullar ve biyolojik aktiviteler gibi çevresel faktörlerin etkisinden kaynaklanır ve plastiğin bozunması olarak adlandırılır [9]. Güneş ışığı, sıcaklık, nem, oksijen ve mekanik basınç gibi çevresel faktörler altında plastik malzemeler fiziksel bütünlüklerini kaybederler ve parçalanırlar [10],[11]. Solar UV ile foto-oksidasyon genellikle çevresel bozunmanın en önemli mekanizması olarak kabul edilir [12]. Çünkü solar UV radyasyonu, çoğu polimerin foto-oksidasyonunu başlatmak için gereklidir ve buna bağlı olarak bağların bölünmesine ve moleküler ağırlıkta bir azalmaya neden olan bir radikal zincir mekanizması yoluyla ilerler [13]. Çevresel ortamlarda güneş radyasyonu, plastik malzemelerin renginde sararma veya solmaya, görünümünde gevrekleşme ve fiziksel bütünlük kaybına kadar devam edebilen değişikliklere neden olan kimyasal reaksiyonları başlatmak için hava ile birlikte oksitleyici bir madde olarak hareket eder. UV radyasyonu (100–400 nm), güneş radyasyonunun (100–3000 nm) spektral aralığının yaklaşık %6,8'ini oluşturur fakat kimyasal bağları koparmak için yeterli yüksek enerjiye sahiptir. Bu sebeple dış ortamlarda güneş ışığına maruz kalan plastikler UV ışınlarından dolayı zarar görür. Aşağıda Tablo 1'de farklı kimyasal bağların ayrılma enerjisi ve karşılık gelen radyasyon dalga boyları verilmiştir [14],[15].

Tablo 1. Çeşitli bağların ayrılma enerjisi ve karşılık gelen radyasyon dalga boyları [14].

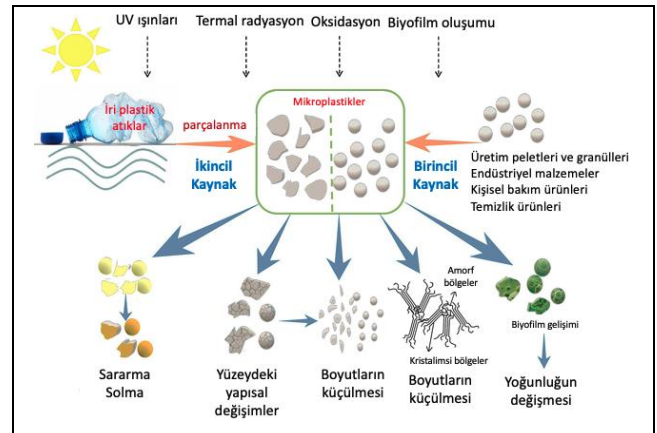
Table 1. Dissociation energy of various bonds-radiation wavelengths [14].

Bağlar	Bağ ayrılma Enerjisi (kJ/mol)	Dalga Boyu (nm)
C–C (aromatik)	519	231
C–H (aromatik)	431	278
C–H (metan)	427	280
O – H (metanol)	419	286
C – O (etanol)	385	311
C – O (metanol)	373	321
CH ₃ COO–C (metil esterler)	360	333
C–C (etan)	352	340
C – Cl (metil klorür)	343	349
C–COOCH ₃ (aseton)	331	362
C–O (metil eter)	318	376

Farklı ortamlardaki plastik atıkların tam olarak parçalanması için gereken zaman çerçevesi, şartlar ve mekanizmalar halen

tam olarak bilinmemektedir ve bu da önemli bir atık yönetimi sorunu yaratmaktadır [5]. Plastik atık yönetiminde, biyolojik olarak parçalanabilen (biyoparçalanabilir) plastikler ve oksobozunur plastiklerin kullanılması alternatif çözüm olarak sıklıkla önerilmektedir [16],[17].

Çevrede, açık ortamlarda dağılmış karasal çöpler, rüzgâr yağış ve akışların etkisiyle kontrolsüzce su kaynaklarına, sedimente ve toprağa taşınmakta olup, kontrollü olarak toplanan çöplerin bertarafı ise büyük oranda düzenli depolama ile sağlanmaktadır. Deniz ve kıyı ortamlarındaki büyük plastikler ve mikroplastikler, güneşe maruz kalma, termal yaşlanma, biyo-film gelişmesi ve oksidasyon [18] gibi çeşitli ayrışma/yaşlanma süreçlerine maruz kalır ve bu da plastik polimerlerin bozunmasına neden olur. Bozunma, farklı ayrışma süreçlerine göre genellikle foto bozunma, termal bozunma, biyobozunma ve termo-oksidatif bozunma olarak sınıflandırılan plastik polimerlerin yapılarını kıran bir dizi kimyasal reaksiyonu ifade eder. Bozulma, makroskobik plastik atıkların parçalanmasına ve ikincil mikroplastiklerin ortamlara girmesine yol açar. Birincil ve ikincil mikroplastikler için, bozunma esas olarak renk, yüzey morfolojik, kristallik, parçacık boyutu ve yoğunluk gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirir [19], (Şekil 1).



Şekil 1. Parçalanma sonrasında plastiklerin yapı ve özelliklerindeki değişimler [19].

Figure 1. Changes in the structure and properties of plastics after deterioration [19].

Plastik malzemelerin tipi, yapısı, şekli ve rengi, kullanım sonrası atıldığı ortam özelliklerine ve çevresel faktörlere bağlı olarak değişim gösterebilmektedir. Bir plastik ürün hangi malzemeden üretilmişse, kullanım ve eskime sonrası oluşacak küçük parçacıkları da o özellikleri taşıyan ve maruz kaldığı şartlara göre çeşitli aşınmalara ve değişimlere uğramış olan parçacıklar formunda olacaktır. Tabi ki çevrede eskime devam ettikçe daha minik partiküller oluşacak, uzun süreler ve uygun şartlar oluştuğunda biyobozunma mekanizmaları devreye girecektir. Sonrasında biyoparçalanma ile monomerlerine, oligomerlerine ve dimerlerine ayrılacak olan maddeler en nihayetinde de mineralizasyon sonrasında aerobik reaksiyonlar sonunda CO₂, H₂O'ya, anaerobik reaksiyonlar sonrasında ise CH₄, CO₂, H₂O'ya dönüşecektir.

Biyobozunur teriminin; biyo-bazlı ancak biyolojik olarak parçalanamayan plastikler, biyolojik olarak parçalanabilen ancak biyobazlı olmayan plastikler ve biyolojik olarak parçalanabilen biyobazlı plastikler anlamında kullanımı söz konusudur [17]. Bir plastiğin biyolojik olarak bozunması;

bakteri, mantar ve algler gibi doğal mikroorganizmaların etkisi ile gerçekleşmektedir [20]. Mısır nişastası, patates nişastası, şeker kamışı gibi bitki bazlı ürünlerden elde edilen plastikler biyobozunur plastikler olarak bilinir. Biyobozunurluk için, belirli koşullar altında farklı bölgelere uygun çeşitli standartlar mevcuttur. Bu standartlar; İktisadi İşbirliği ve Gelişme Teşkilatı (OECD), Uluslararası Standartlar Organizasyon (ISO) ve ABD düzeyinde, Amerikan Test ve Malzemeler Derneği (ASTM) olarak sıralanabilir [21].

Plastiklerin parçalanması; biyolojik bozulmanın başlangıcı, biyofragmentasyon (depolimerizasyon) ve asimilasyon aşamalarıyla olur. Enzimatik yollarla başlayan biyolojik bozunmada enzimatik oksidasyon, hidroliz, zincir kesilmesi meydana gelir [22]. Biyolojik bozulmanın en dikkat çekici etkisi, yüzey modifikasyonları ve görsel olarak gözlemlenebilen kristal yapı değişiklikleridir [23].

Biyofragmentasyon için depolimerize edici enzimler, kofaktörlerin reaksiyona girmesini gerektirmeyen hücre dışı ve hücre içi enzimler olduğundan, enzimatik biyobozunmanın aksine bu süreç enzime özgüdür. Örneğin, oksidoredüktazlar ve hidrolazlar spesifik olarak biyoparçalanma ile bağlantılıdır. Kütinazlar ve esterazların, yaygın olarak kullanılan polyester bileşenlerinden oluşan çoğu plastiği parçaladığı bildirilmiştir [22]. Kütinaz üreticisi bakteri ve aktinobakterilerin atık polietilenterefitalat (PET) film yüzeylerinden izolasyonu, filogenetik yöntemlerle tanısı ve kütinaz enziminin karakterizasyonu yapılmış ve *Ideonella sakaiensis* adeta bir plastik (PET) yiyici bakteri olarak önerilmiştir. PET, hidrolize edilebilir polimerler grubuna aittir ve PET'i oligomerlere ve tereftalat (TPA) ve etilen glikol (EG) monomerlerine ayırdığı gösterilen birkaç bakteriyel hidrolitik enzim örneği vardır [24]. *Ideonella sakaiensis* gibi "plastik yiyen" bakterilerle yapılan bilimsel çalışmaların sayısı dikkat çekici boyutta olsa da, PET'in bakteriyel depolimerizasyon oranı ve PET monomer katabolizmasının etkinliği hakkında hâlâ belirsizlik bulunmaktadır [25]. Sentetik tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ve mühendislik polimeri olarak birçok alanda da etkin şekilde kullanılan polyamid (nylon) polimeri için, manganez bağımlı peroksidad enziminin, bu nylon lifler üzerinde reaksiyona girdiği bilinen tek yetkin enzim olduğu söylenebilir [26].

Biyobozunma sürecinde biyotik ve abiyotik faktörlerin yanı sıra polimer özellikleri de önemli bir parametredir. Bir polimer, yüzey karakteristiklerindeki moleküler ağırlık, kimyasal yapı gibi farklı birinci dereceden yapıları veya kristallik, esneklik modülü gibi yüksek dereceli yapıları nedeni ile hidrofobik veya hidrofilik özellik taşıyabilir. Plastik parçacıkların su ile ıslanabilirliği, parçacıkların oluşumunda ve dağılmasında bir artış anlamına gelebilir [27]. Kısaca, bozunma sürecini etkileyen birden fazla polimer özelliğinin olduğu bilinmektedir. Bunlar,

- (i) Dirençlilik,
- (ii) Fonksiyonel gruplar,
- (iii) Hidrofobiklik,
- (iv) Kristallik derecesi ve
- (v) Yüzey topografyasıdır [22].

Okso-biyobozunur plastiklerde de, abiyotik ve biyotik olmak üzere iki bozunma süreci gerçekleşir. Abiyotik süreç, pro-oksidanların etkisiyle meydana gelen oksidatif bozunmadan oluşur [28],[29]. İkinci adım, mikroorganizmanın abiyotik

süreçten kaynaklanan oksidasyon ürünlerini CO₂ ve biyokütleye dönüştürdüğü biyotik süreçtir. Bu bozunma mekanizması okso-bozunma olarak da ifade edilir [16].

Plastikler biyolojik olarak parçalanmakla beraber tabi ki fiziksel ve kimyasal olarak da parçalanabilirler. Parçalanma süreci, plastiğin ayrılması ve yüzeyden malzeme eksilmesi şeklinde iki farklı işlem olarak tanımlanır [18],[30]. Çevrede eskimeye ve parçalanmaya başlayan plastik parçalarının aşınmışlık özellikleri değerlendirilirse: Yeni, bozunmamış, pürüzlü yüzey, pürüzlü parçacıklar, doğrusal kırıklar, yarı paralel çıkıntılar, yeni başlayan değişim ve çizik düzeyi (konkoidal kırıklar), oyuklu, pürüzsüz yüzey, bozunmuş ve çok bozunmuş olanlar şeklinde listelenebilir [31],[32].

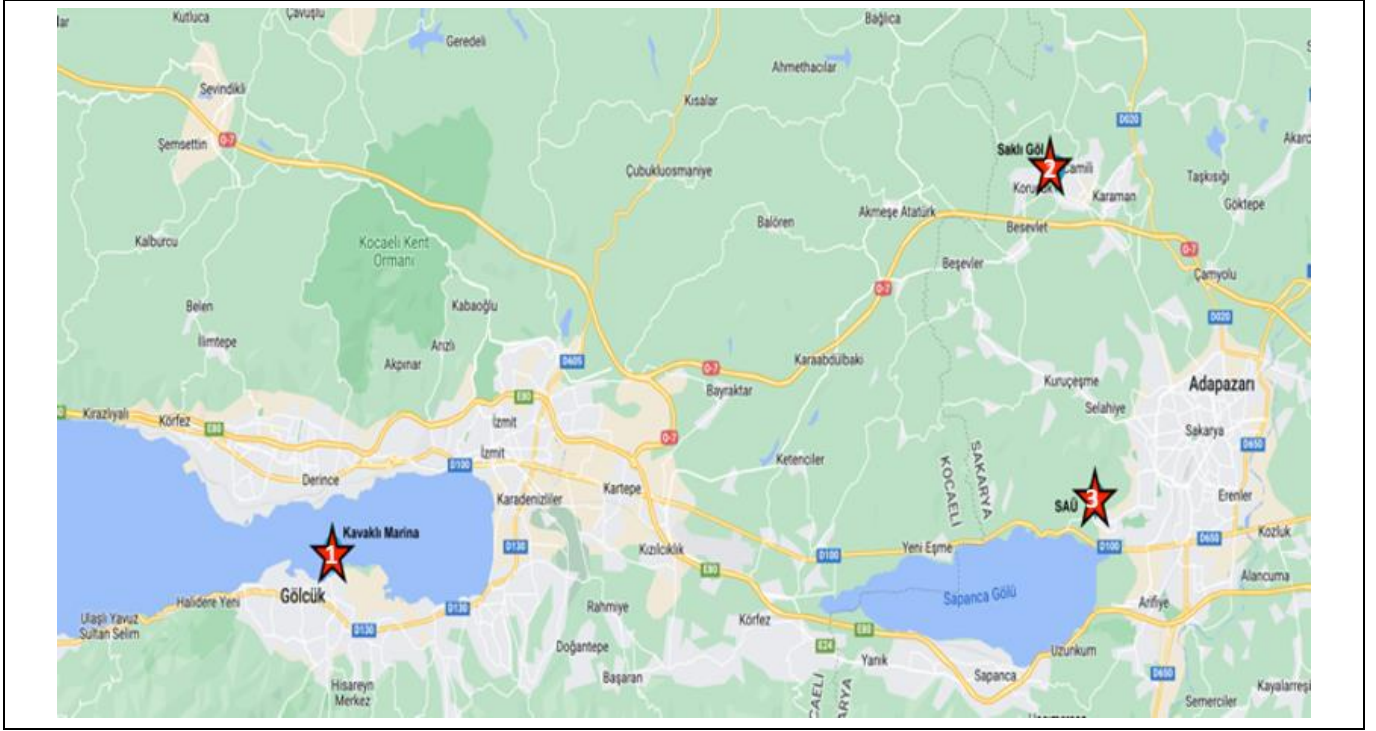
Çeşitli malzemelerin ve bileşenlerinin farklı özellikleri, eskime öncesinde, sırasında ve tamamlandıktan sonra analizlerle test edilip değerlendirilebilir. Malzemelerin eskimesinin öncesinde, esnasında ve sonrasında kıyaslanabilmesi için çeşitli teknikler kullanılabilir; görsel değerlendirme (ışık mikroskobu, SEM, TEM), renk ölçümleri (renk koordinatları L, a, b, ΔE, sararma E313, parlaklık 60° ve benzeri.), çeşitli mekanik testler (gerilme direnci, sıkıştırma mukavemeti, kesme mukavemeti, uzama, darbeye karşı direnç), yapışma mukavemeti, su sızdırmazlığı, su buharı geçirgenliği, düşük sıcaklıkta esneklik, elemental analiz (enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS) (x-ışını ile), geçirgenlik, absorban ve yansıtma (UV-VIS-NIR spektrofotometri, FTIR spektroskopisi, UV, VIS, NIR ve IR, atomik soğurma spektroskopisi), yüzey analizi (AFM, XPS, Floresans, Raman, ATR-FT-IR) ve FT-IR analizi ile malzeme karakterizasyonu yapılır [33].

Bu çalışmada, çeşitli kullanımlar sonrası doğal ortamlara ulaşan plastik atıkların akıbeti senaryolaştırılıp, bu atıkların ortamlara girdikten sonraki değişimlerinin ve eskimelerinin kontrollü çalışmalarla ortaya konulması amaçlanmıştır. Bunun için biyobozunur ve konvansiyonel tek kullanımlık plastik malzeme örnekleri, su, toprak gibi farklı doğal ortamlara bırakılarak, bir yılda plastiklerde meydana gelen değişim takip edilmiştir. Mikroskobik ve spektroskopik incelemelerle plastik malzemelerin yüzeysel ve yapısal değişiklikleri incelenmiş, elde edilen ATR-FT-IR verileri ışığında karbonil indeksi (CI) hesaplamaları ve değerlendirmeleri yapılmıştır.

2 Materyal ve metot

2.1 Numuneler

Çalışmada, okso-PE poşet, kompostlanabilir PE poşet (beyaz), PE şeffaf poşet, PE lamine film (karton bardak), PS kapak, PP şeffaf bardak, PS bardak, PLA tabak tipinde sekiz farklı plastik ürün kullanılmıştır. (Şekil 5'te bu ürünlere ait görüntüler bulunmaktadır). Burada kullanılan tek kullanımlık plastik malzemeler, günlük hayatta oldukça sık kullanılan ürünler arasından seçilerek marketlerden temin edilmiştir. Numuneler, numune sayısı önceden planlanarak toplu bir şekilde doğal ortamlara yerleştirilmiş ve aylık periyotlarda örnekleme noktalarından alınıp laboratuvara getirilerek incelenmiştir. Alınan numuneler, toprak ve tuzlu su (deniz suyu) ortamında bir yıl süre ile tatlı su (göl suyu) ortamında ise dört aylık süre ile gözlemlenmiştir. Şekil 2'de örnekleme noktalarının konumlarını gösteren bir harita verilmiştir.



Şekil 2. Örnekleme noktaları, 1-Deniz, 2-Göl ve 3-Toprak.

Figure 2. Sampling locations, 1-Sea, 2-Lake and 3-Soil.

Numuneler, Karadeniz ve Marmara bölgesinde hüküm süren iklim şartlarının tesiri altındaki noktalara yerleştirilmiştir. Senenin, azamî 40 gününde sıcaklık 0°C'nin altında ve azamî 30 gününde +30 °C üstünde seyrederek. Yağış ortalaması 632 mm- 900 mm'dir. 2022-2023 yılları için Marmara Denizi için ortalama deniz suyu sıcaklığı 17 °C'dir. Sakarya ili hava sıcaklığı 6-23 °C, atmosferik basınç 1013hPA, ortalama nem %77, güneşlenme süresi ise 2600 sa.'tır. Kocaeli ili için ise hava sıcaklığı 6-24 °C, atmosferik basınç 1013hPA, ortalama nem %72, güneşlenme süresi 2672 saat olmaktadır. Numuneler sucul ve karasal ortamlara Mart 2022 tarihinde yerleştirilmiştir. Tüm numuneler için ayrı ayrı 15 mm x 15mm'lik ele aralığına sahip, 65 cm boyunda balıkçı ağı kullanılmıştır. Sudaki numunelerde herhangi bir yer değişimi olmasını önlemek amacıyla sabitleme yapılmıştır. Suya yerleştirilen numuneler Kocaeli Gölçük limanına (40°43'32.6"N 29°50'19.3"E) ve Sakarya Saklı Göl'e (40°51'17.8"N 30°18'00.2"E) yüzeyden 50 cm aşağıda olacak şekilde yerleştirilmiştir. Toprağa yerleştirilen numuneler ise Sakarya Üniversitesi SARGEM laboratuvarı binasının yanındaki toprak alana (40°44'37.7"N 30°19'30.1"E) yerleştirilmiştir. Toprak 30 cm kazılarak numuneler yerleştirilmiş ve üzerleri toprak ile örtülmüştür [5].

2.2 Mikroskobik ve spektroskopik inceleme

Plastiklerdeki bozunmanın ilk ve en önemli belirtileri plastiğin yüzeyinin bozulması (kötüleşme, deterioration) oluşan çatlaklar ve renk bozulmalarıdır. Bu sebeple plastiklerin optik mikroskop ile incelenmesi üzerine yüzeyde çukur veya deliklerin varlığına bakılarak deforme olup olmadığı anlaşılır [34]. Optik mikroskop, tüm numuneler için plastik taramanın ilk adımı olarak veya bir bakıma SEM ile analiz edilecek plastik numune sayısını azaltmak için ön tarama tekniği olarak

kullanılır. Optik mikroskop görüntülerinde bu plastik parçacıklarının renk bozulmaları tespit edilebilir. Plastik yüzeylerinin SEM analizi genellikle polimer yaşlanmasını, mekanik veya oksidatif ayrışmasını ve daha belirgin çatlakları ortaya çıkarır. Mekanik parçalanmada oluklar ve oyuklar gibi yüzeyde değişiklikler meydana gelebilir [35]. Bu bağlamda SEM analizi, incelenen numunelerin morfolojisi, topografyası (yüzey özellikleri, bileşimi ve kristalografik (içyapısı) doğası hakkında önemli bilgiler sağlayarak optik mikroskopinin sınırlamalarını ortadan kaldırır [36].

Çalışmada, numunelerin mikroyapısal ve kesit görünümünün incelenmesinde optik mikroskop ((Olympus BX51), yüzey morfolojisi ve özelliklerinin değişiminin incelenmesinde ise SEM cihazı (FEI Quanta FEG 450 model) kullanılarak mikroskobik incelemeler yapılmıştır. Mikroskobik incelemelerden sonra numunelerin polimer tipini ve değişimlerini incelemek amacıyla Bruker-Lumos marka ATR-FT-IR (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared) kullanılarak moleküler kompozisyon analizleri yapılmıştır. Ayrıca Mitutoyo dijital mikrometre yardımıyla numunelerin kalınlık değişimi de takip edilmiştir. Tüm incelemeler öncesinde numuneler hassas bir şekilde su ile temizlenmiştir. Malzemelerin moleküler bileşimi üzerindeki herhangi bir eskime-bozulma etkisini değerlendirmek için numuneler, ATR-FT-IR ile analiz edilmiştir. Her numune için spektrumlar 4000–600 cm⁻¹ bölgesinde 32 tarama ile kaydedilmiştir. Plastiklerin eskime ve bozunma (degradation) derecesini belirlemede karbonil indeksi (CI) değeri kullanışlı olmaktadır. ATR-FTIR spektrallerinde 1650-1800 cm⁻¹ dalga boylarındaki bantlar karbonil grubunun (-C=O) bulunduğu fonksiyonel grup bölgesidir. Karbonil indeksi sabit bir konuma sahiptir ve yıllardır karbonil bandındaki (C=O) değişiklikleri izlemek için kullanılmaktadır [37],[38].

2.3 Karbonil indeksi (CI) hesabı

Polimerler için karbonil indeksi (CI), karbonil pikinin absorpsiyonunun, bir referans pikinin absorpsiyonuna bölünmesiyle hesaplanır. PE, PP [38],[39] ve PS [40],[41], PLA [42] gibi polimerler için karbonil indeksi (CI) hesabı sırasıyla aşağıdaki şekilde yapılır,

$$CI_{PE} = Abs(1794)/Abs(1471) \quad (1)$$

$$CI_{PP} = Abs(1735 - 1715)/Abs(1460) \quad (2)$$

$$CI_{PS} = Abs(1732 - 1688)/Abs(3800 - 3100) \quad (3)$$

$$CI_{PLA} = Abs(1754)/Abs(1452) \quad (4)$$

CI değeri sonuçları aşağıdaki gibi değerlendirilir.

- 1) Düşük (CI 0 - 0.15 arasında),
- 2) Orta (CI 0.16 - 0.30 arasında) ve
- 3) Yüksek (CI > 0.31).

3 Bulgular

3.1 Görsel incelemeler

Plastik atıkların atıldığı ortam koşulları, bozunmanın türünü ve derecesini belirleyebilmektedir. Bu koşullar bir konumdan diğerine büyük ölçüde değişebilmektedir. Konumun veya ortamın değişmesi atılan o atık üzerinde etkili olabilecek tüm fiziksel, kimyasal ve biyolojik faktörlerin de değişmesi demektir. Çalışmalarda plastik numune yerleştirilen deniz suyunun sıcaklık: 11.4 °C-25 °C, pH: 7.2-7.95 ve iletkenlik (EC): 24.43 mS/cm-43.3 mS/cm olup, Saklı göl için; sıcaklık: 19.1 °C-26.8 °C, pH: 7.35-7.87 ve iletkenlik (EC): 606 µS/cm-679 µS/cm arasındadır. Toprak örneklerinin ise nem değeri (% WH₂O) % 5-10 arasında olup, pH değeri ortalama 7.95'tir.

Bir ortama bırakılan atığın eskime ve bozunma süreçlerinde ortamdaki biyotik ve abiyotik faktörler etkili olmaktadır. Spesifik olarak, abiyotik faktörlerin biyolojik bozunmayı sağlamak için birbirleriyle sinerjistik olarak hareket ettiği bilinmektedir. Örneğin bu çalışmada su ortamında incelenen plastiklerin üzerinde, ilk aylardan beri yosun, deniz kurdu, bivalvia grubu canlılar ve solucanlar çoğalmaya devam etmiştir. İnceleme süreçlerindeki 8. Ayda (sonbahar) (Şekil 3) en fazla görülen yosunlar, bivalvia grubu canlılar;

- a) Kurtçuk ve solucanlar,
- b) Kış mevsiminin etkilerinin gerçekten hissedilmesiyle birlikte 10. ayında dikkate değer bir oranda azalmıştır.

Yapılmış araştırmalar, hem geleneksel plastiklerin hem de biyo-bazlı plastiklerin, midyelerin kayalara tutunabilmesini etkileyebileceğini göstermektedir [43]. HDPE ve PLA gibi iki gruptaki plastik tipi de, midyelerin sindirim sistemindeki ve solungaçlarındaki enzimlerin aktivitesini etkileyebilirler. Green ve diğ. (2019), her iki plastik işleminde de aşırı kopyalanan proteinlerin çoğunlukla bağışıklık sistemi işlevlerinden sorumlu proteinlerle birlikte detoksifikasyon mekanizmalarının aktivasyonu ile ilişkili olduğunu doğrulamıştır.

Kontrollü olarak plastik malzemelerin çevresel ortamlardaki eskimesinin öncesinde, sırasında ve 12 ay sonrasındaki durumunun incelendiği bu çalışmada, bazı midye gruplarının kullanılan biyo-bazlı ve fosil bazlı tüm plastiklerin üzerine tutulduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3. Numunelerde 8. ayda en baskın hale gelmiş yosunlar, bivalvia grubu canlılar, deniz kurdu ve solucanlar.

Figure 3. Dominant seaweed, bivalvia species and sea worms in the samples at 8 months.

Şekil 4'te eskime sırasında plastik yüzeylerindeki değişimlere bir örnek olarak çalışmada kullanılan PLA tabak ve PS kapak üzerinde tutunarak baskın hale gelen Şekil 4(a) ve Şekil 4(b) ve daha sonra sıcaklığın düşüşü ve diğer faktörlerin etkisiyle birlikte Şekil 4(c) ve Şekil 4(d) azalan midye grupları gösterilmiştir. Bu durum, deniz ortamlarında ciddi bir kirliliğe sebep olan konvansiyonel plastik atıklarının ve biyoplastik atıkların o ortamda bulunan canlılar için bir plastisfer oluşturabilmesine potansiyel yarattığını göstermektedir.



Şekil 4. 8. aydan (a), (b) 10. aya (c), (d) kadar deniz PLA plastik ve PS numunelerinde azalan bivalvia.

Figure 4. Decreased bivalvia in marine PLA plastic and PS samples from 8 (a), (b) to 10 months (c), (d).

Takip edilen tüm plastik numunelerin, izleme süreci boyunca işlevselliğini yitirmediği tespit edilmiştir. Bu numunelerden yalnızca dış kısmı selüloz iç tarafı ise ince plastik lamine

filmden (PE) imal edilmiş olan karton bardakların, dış selüloz kısmı ayrıldığından dolayı işlevselliğinin kaybolduğu anlaşılmıştır. Şekil 5'te görüldüğü gibi toprak ortamından 12. ayda alınan karton bardaktaki katlı kısımda selüloz kalıntıları halen mevcuttur. Ancak deniz ortamından alınan 12. ay numunesinde ise selüloz kısım tamamen yok olmuş vaziyettedir. Her iki ortam numunesinin lamine plastik kısımlarında ise herhangi bir bozunma görülmemektedir.

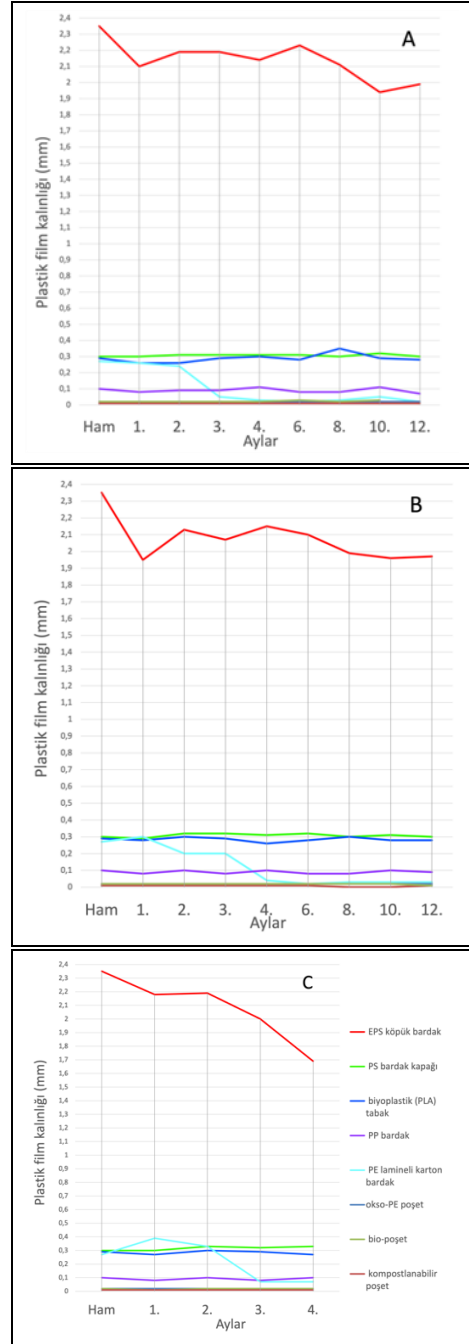


Şekil 5. Toprak (a): ve deniz (b): Ortamında beklemiş numuneler, 12. ay.

Figure 5. Samples in soil (a): and sea (b): Environments, 12. month.

Sırasıyla deniz, toprak ve göl numunelerinin ham halinin kalınlığı ile aylara göre kalınlık ölçüm değerleri Şekil 6'da verilmiştir. Tüm ortamlarda genişmiş polistiren (EPS) köpük bardağın kalınlığında %15 civarında azalma görülmektedir. PE film lamineli karton bardağın ilk 4 aydan sonra yüzeyindeki selüloz kısmın ayrılması sebebiyle kalan kısmın yani lamine filmin kalınlığı 0.03 mm civarındadır. Kullanılan numuneler kalınlıklarına göre sıralanacak olursa: EPS köpük bardak>PS bardak kapağı=biyoplastik (PLA) tabak> PP bardak>PE

lamine film=oksoPE poşet=PE poşet > kompostlanabilir poşet. İncelemelerde kullandığımız en kalın plastik ürün 2.3 mm kalınlığındaki EPS bardak malzemesi olup, PS kapak kalınlığı ile PLA tabak kalınlığı 0.3 mm, PP bardak 0.1 mm, kompostlanabilir poşet filmi 0.01 mm, diğer lamine film ve poşet filmler ise 0.02 mm civarındadır. Plastik ürünlerin kalınlık ölçümlerindeki bazı küçük değişimlerin sebebi, üretimden kaynaklı yüzeyel kusurlara ve heterojeniteye bağlı olabilir. Ayrıca filmlerin kesilerek aldığı bölgelerin her örnek için ayrı kesit olması da bu küçük farklılıkların nedenidir.

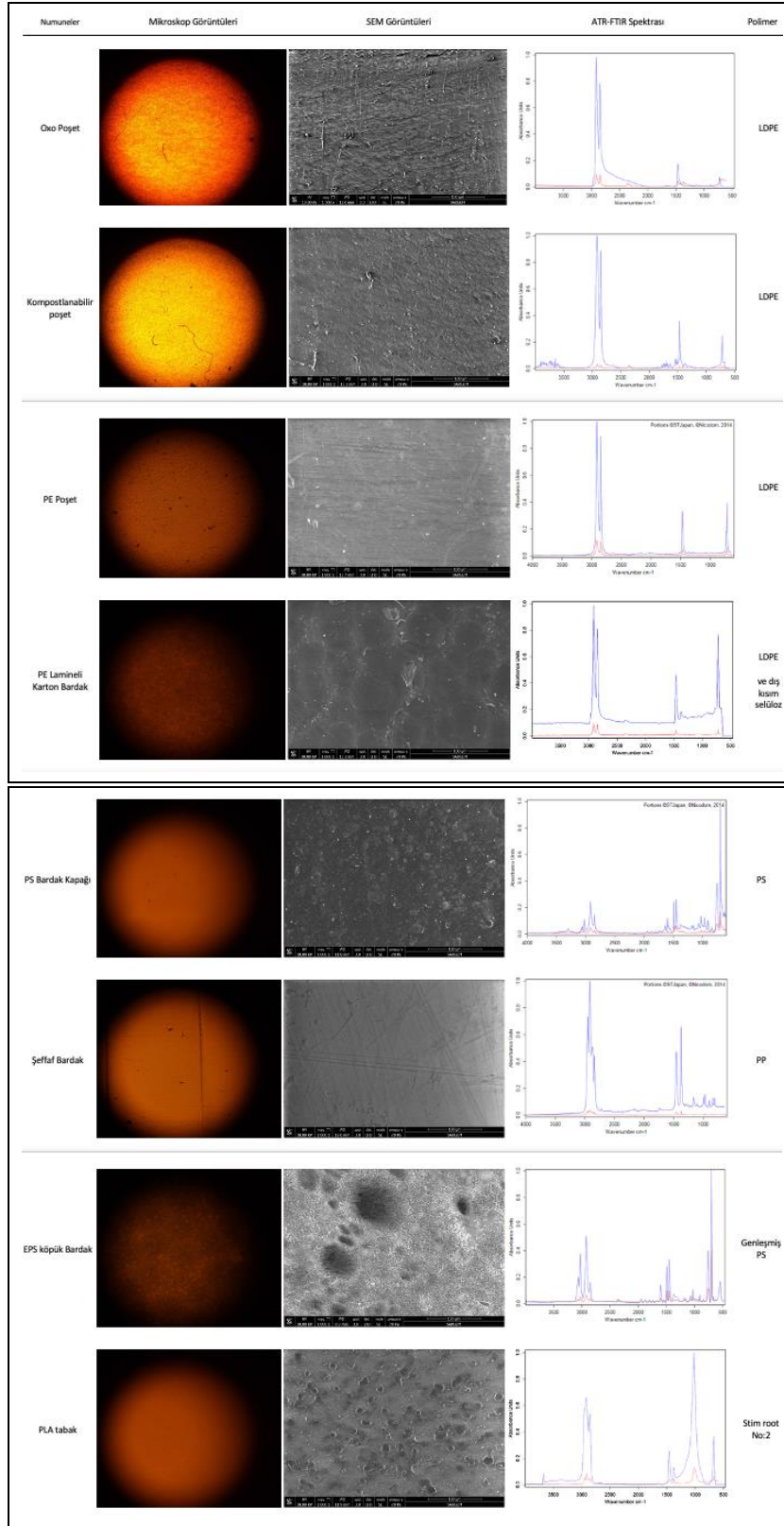


Şekil 6. Numunelerin kalınlıkları değişimi, deniz (A): Toprak (B): ve göl (C).

Figure 6. Thickness variation of samples, sea (A): soil (B): and lake (C).

Çalışmada incelenen malzemelerin doğal ortama maruziyet süreçleri boyunca dikkate değer bir değişim olmadığı anlaşılmış ve bu durum mikroskopik ve spektroskopik

analizlerle de desteklenmiştir. Numunelere ait görüntüler ve spektralar Şekil 7’de gösterilmiştir.



Şekil 7. Plastik numunelere ait görüntü ve spektra örneği.

Figure 7. Image and spectra samples of plastic samples.

Biyo-bazlı plastik olarak satılan veya kompostlanabilir (doğada % 100 çözünür) olarak etiketi bulunan film yapısındaki plastik malzemelerin de doğal ortamda geçirdiği süre boyunca bütünlüğünden herhangi bir şey kaybetmediği görülmüştür. Mısır nişastasından üretilmiş PLA tabağın veya okso-parçalanabilir olarak satılan market poşetlerinin bütünlük açısından herhangi bir değişimi görülmemiştir. Yalnızca morfolojik olarak su ortamından alınan örneklerden PLA tabağın düşük seviyede büzümeye başladığı, topraktan alınanlarda bu büzüşmenin daha ağır ilerlediği gözlenmiştir. Kalınlık ölçüm sonuçları da bunu desteklemektedir. Sucul ortam numunelerinde, toprak ortamındaki numunelere göre daha belirgin bir değişim fark edilmektedir. Deniz ortamındaki EPS numunesinin üst yüzeyinde deformasyon, göl numunesinde ise sararma, renk değişimi ve çizikler mevcuttur. İncelenen malzeme yüzeylerinde SEM veya ışık mikroskobu görüntülerinde de görülebilen bazı çizikler bulunmaktadır, bu tip çizikler numunelerin ilk (yeni) hallerinde de tespit edilmiştir. Bu sebeple, maruziyet sonrası tespit edilen bazı çiziklerin aşınmadan mı, yoksa üretim süreçlerinden kaynaklı kusurlardan mı olduğu net değildir. Biyoplastik numunelerde dahi ciddi bir çatlak oluşumu gözlenmemektedir.

3.2 ATR-FT-IR analizleri

FT-IR spektralarında karbonil grupları, polimerin fotooksidasyonla bozunduğunu gösterebilmektedir [44]. Plastiğin oksidasyon durumlarını ve mekanik özelliklerindeki bozulmayı değerlendirmede CI verisi kullanılması yaygındır [37]. Bu çalışmada da deniz ve toprak ortamına bırakılarak bir yıl sonra alınan plastik numunelerin bozunma derecelerinin belirlenmesi için Karbonil indeksi (CI) hesaplanmıştır. Film yapısındaki bu numuneler yeterince pürüzsüz veya temiz değilse, yüzeyin farklı bir alanında belirgin farklılıklar sergileyebilir. Bu sebeple karbonil indeksinin ortalama değeri farklı noktalardan 10 spektrum ölçümü alınarak kaydedilmiştir. Deniz ve toprak ortam numuneleri için karşılaştırmalı olarak Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Deniz ve toprak ortamındaki PE, PP, PS ve PLA malzemelerine ait karbonil indeksi (CI) (12. ay).

Table 2. Carbonyl index (CI) of PE, PP, PS and PLA materials in marine and soil environment (12th month).

	CI (deniz)	CI (toprak)
Okso-PE poşet	0.150	0.115
Kompostlanabilir PE poşet (beyaz)	0.133	0.110
PE şeffaf poşet	0.085	0.056
PE lamine film (karton bardak)	0.148	0.145
PS kapak	0.362	0.300
PP şeffaf bardak	0.085	0.074
PS bardak	0.451	0.346
PLA tabak	0.275	0.302

Deniz ve toprakta bekletilen plastik örnekleri için CI değerleri karşılaştırıldığında, her bir malzemenin deniz ve toprakta farklı düzeylerde bozulmaya uğramış olduğu anlaşılmaktadır. Düşük CI (0-0.15) değerleri genellikle daha az oksidasyon, eskime veya yıpranmaya, yüksek (CI> 0.31) değerleri ise daha yüksek oksidasyon, eskime veya yıpranmaya işaret eder. Deniz ve toprak numunelerinden CI değeri en yüksek olan plastik ürün PS bardaktır (sırasıyla CI: 0.451 ve CI: 0.346). Bunları CI: 0.362 değeri ile deniz PS kapak numunesi takip eder. En düşük olarak sırasıyla CI: 0.056 ile şeffaf PE poşet (toprak) ve CI: 0.074 ile şeffaf PP bardak (toprak) değerleri hesaplanmıştır.

Polimer malzemelerin bozulması, çevresel koşullara ve çevresel faktörlere maruz kaldığı özel duruma bağlıdır. Genel olarak, malzemelerin çevresel bozunma süreci, malzemenin türü, kimyasal bileşimi, kalınlığı, maruz kaldığı ışık, sıcaklık, nem, mikroorganizma aktivitesi gibi bir dizi faktöre bağlıdır. Ancak, genel bir perspektiften, özellikle biyolojik olarak parçalanabilir veya kompostlanabilir malzemelerin toprakta daha hızlı bozulma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu tür malzemeler genellikle mikroorganizmalar ve diğer biyolojik etkenler tarafından daha kolay ayrıştırılabilir. Plastiklerin bozulmasında UV ışığı güçlü bir mekanizma olmakla beraber, denizde bozunma süreçleri oldukça karmaşık olabilir çünkü su altındaki koşullar, oksijen düzeyleri, su hareketliliği ve diğer faktörler malzemelerin bozunma sürecini etkileyebilir. Sürdürülebilirlik için, petrol türevi plastik malzemelerin olduğu gibi biyoplastiklerin de yaşam döngüsünün dikkatle ele alınması gerekir. Beşikten mezara, tüm yaşam döngülerini kapsayan analiz çalışmaları için kullanılan bir tanımdır ve hammadde alımından (beşik) atıkların bertarafına (mezar) kadar geçecek tüm süreçleri kapsar [45]. Sonuçlar, doğal ortamlara yerleştirilen film yapısındaki tek kullanımlık plastik malzemelerin bir yıllık süre zarfında ciddi bir bozulma göstermediğine işaret etmektedir. Üstelik bu süre içerisinde PLA malzemenin üretilmiş biyoplastiğin de (mısır nişastası kaynaklı) ne deniz ne de toprak ortamında yok olmaması, CI değerlerinin ortalama aralıkta çıkması (PLA Tabak deniz numunesi için CI: 0.275 ve toprak numunesi için CI: 0.302) alternatif olarak büyük bir beklenti içerisine girilen biyoplastiklerin de, çevredeki parçalanabilirliğinin sorgulanması gerektiğine kanıt olmaktadır.

4 Tartışma ve öneriler

Çevresel ortamlardan alınarak incelenen çeşitli plastik atıkların özellikleri, görsel ve spektroskopik analizlerle tespit edilebilse de bu analizler o atığın eskimişliği veya ne kadar süredir orada bulunduğu konusunda net bir bilgi sağlayamamaktadır. Bu sebeple yeni bir malzemenin bir atık gibi sulara ve toprağa düşmesini simüle ederek, atığın bu ortamlara girdiği andan itibaren meydana gelen değişimi kontrollü çalışmalarla takip edilmiştir. Birkaç temel faktör, biyolojik bozunma etkinliğinin seviyesini etkiler. Plastik atıklar eskimeye başladığında plastik malzeme üzerinde bir takım değişimler olmaktadır. Bunlar, sararma, renk solması, ışık geçirgenliğinde azalma (şeffafsa matlaşma), kalınlıkta ve ağırlıkta değişim, biyofilm gelişimi, katkı maddelerinin salımı, parçacıklara ayrılma ve nano/mikroplastik oluşumudur. Çalışmanın bulguları bu değişimlerle paralellik göstermektedir. Plastik atıkların doğada yüzyıllar boyunca maruz kaldığı bozunma birçok faktöre bağlı olmakla beraber, bu çalışmada, farklı ortam koşullarındaki plastik atıkların erken dönemde eskimesinin derecesi gerçek ortamlarda ve kontrollü olarak incelenmiştir. Plastik malzemelerin agresif dış faktörlerin etkisi altında bozunması, bilim camiasının büyük ilgi duyduğu bir konudur. Bu konu hem plastiğin dayanıklılığını ortaya koyması bakımından hem de parçalanmanın başlaması yani mikro ve nanoplastiklerin oluşum potansiyelini göstermesi açısından önemlidir. Bozunma mekanizmalarının derinlemesine anlaşılması için plastiklerin yaşlanmasına ilişkin çalışmalar gözden geçirildiğinde makro ölçekte değerlendirilmenin zor olduğu, bu sebeple de özellikle eskimenin ilk aşamalarında, mikroskobik yapılar seviyesinde meydana gelen süreçlerin daha iyi incelenmesi gerekliliği vurgulanmaktadır [46]. Bundan dolayı, tek kullanımlık plastik ürünler üzerinde yapılan bu kontrollü

gerçek ortam çalışması bir yıllık süreçte de olsa plastiklerin eskimesi konusunda çeşitli ve kullanışlı verileri içermekte olup, önemli işaretleri vermektedir.

Güçlü UV radyasyonu, yüksek sıcaklık, yüksek rutubet içeren sert çevre koşulları veya çeşitli kimyasal ve biyotik faktörler, malzemelerin zayıflamasına ve parçalanmalarının hızlanmasına neden olur. Gerçek çevresel şartlardaki plastik atıkların direncini ve bozunma süreçlerinin evrim oranını belirlemek için daha kapsamlı ve uzun vadeli incelemelerin yapılması önerilir.

Bu çalışmada incelenen film formundaki plastiklerden ne petrol türevi klasik plastiklerin (PE, PS, PP) ne de PLA tipi biyo-bazlı plastik malzemenin, sucul veya karasal ortamda parçalanmadığı tespit edilmiştir. Napper ve Thompson (2019) yaptıkları bir çalışmanın sonucunda, inceledikleri kompostlanabilir poşetin deniz ortamında 3 ay içinde tamamen yok olduğunu gözlemlemişler; toprak ortamında ise 27 ay sonra bile aynı kompostlanabilir poşetin halen bir bütün olarak durduğunu, yalnızca poşetin yırtılmadan ağırlık taşıyamadığını bildirmişlerdir [5]. Ancak yapılan çalışmamızda ise, biyoplastikten (PLA) imal edilmiş tabak ve poşet ile okso-bozunur, kompostlanabilir olarak satılan plastik poşetlerde ilk 4 aylık periyotta bile, ne Saklı gölden alınan numunelerde (tatlı su) ne de Gölcük limanından alınan deniz numunelerinde (tuzlu su), böyle bir parçalanma gözlenmemesi dikkat çekicidir. Dahası, on iki ay sonrası bile ne sudaki ne de karadaki numuneler yok olmadığı gibi, numunelerde önemli bir parçalanma da söz konusu değildir.

Bu sebeplerden dolayı üretim ve kullanımının yaygınlaştırılmasının gerekliliği sürdürülebilirlik kapsamında sürekli vurgulanan biyoplastiklerle ilgili düzenlemelerin de petrol bazlı plastikler gibi sıkı bir kontrolden geçirilmesi gerekli görünmektedir. Biyoplastiklerle konvansiyonel plastiklerin eskime ve bozulmasının kıyaslandığı bu çalışmada kullanılan biyo-bazlı plastiklerin, klasik plastiklere oranla "rastgele çevrede" daha hızlı bir parçalanma eğilimi göstermediği anlaşılmaktadır. Biyoparçalanabilir olarak pazarlanan ürünlerle ilgili olarak, klasik plastiklerin biyotadaki olumsuz etkilerini ve çevrede estetik açıdan oluşturdukları görüntü kirliliğini azaltacak kadar kısa sürede ayrışabileceği hakkında da güven vermediği söylenebilir. Biyo-parçalanabilir veya kompostlanabilir ibaresiyle satılan plastiklerin bertarafı için özel tasarlanmış endüstriyel tesislere ulaştırılması ve tesislerde bertarafının sağlanması gerekli görünmektedir. Bunun için de, biyo-parçalanabilir plastiklerin kaynağında ayırarak ayrı toplama sisteminin ve kompostlama tesislerinde bertarafının sağlanması gerekir.

Bitki bazlı plastiklerin genellikle petrokimyadan üretilen plastiklere göre çevresel açıdan daha az zararlı olduğu düşünülse de yapılan yeni araştırmalar, çoğu bitki nişastasından yapılan biyo-bazlı plastiklerin kıyı ortamlarına atıldığında normal plastikler kadar zehirli olabileceğini ve biyolojik olarak parçalanabilir olarak satılan plastiklerin bu ortamlarda genellikle parçalanmadığını vurgulamaktadır [47]. Plastiklerin kolayca yok olmayan ve biriken bir atık olduğu dikkate alındığında gelecekteki plastik kirliliğinin devasa boyutlarda olacağı ve bu kirlilikle ilgili herhangi aksiyon eksikliğinin, orta ve uzun vadede çevrede yüksek nano/mikro plastik konsantrasyonları ile sonuçlanabileceğini göstermektedir. Bu durum da mevcut plastik atık kirliliğinin geleceğe "miras" bırakıldığını göstermektedir. Plastik atık kirliliğinin gözden kaçan önemli bir tarafı, plastik

bozunmasının ve bu sırada oluşan kirliliğin salımının uzun vadeli sonuçlarıdır. Plastiklerin bozunması ve toksik bileşiklerin salınması şeklinde uzun zaman alacak süreçlerde, insanlar dahil tüm canlıların maruz kaldığı ve kalacağı bir zehirlilik tehlikesi bulunmaktadır. Yani çevredeki mevcut plastik atıkların, günümüzde oluşturduğu toksisitenin yanı sıra bir de gelecek için oluşturacağı toksisite potansiyeli bulunmaktadır [48]. Rillig ve arkadaşlarının (2021) "plastik toksisitesi borcu" adını verdiği bu durum, plastiklerin üretiminin sınırlandırılması açısından özellikle dikkate alınmalıdır.

Ayrıca, biyobazlı plastiklerin kompostlaştırılması ve çürütülmesi detaylı olarak incelenirken, döngüsel bir ekonomide plastik biyobozunmaya ilişkin mikroorganizmaların rolü ve operasyonel performanslarının halen sınırlı olduğu da bilinmektedir. Biyo-bazlı plastik üretimi ve satışı, üretici ve pazarlamacı açısından yeşil aklama ile müşteri üzerinde algı yönetimi yapmaya açık bir konu olmaktadır. Atıksız, emisyonuz, sürdürülebilir ölçekte yeni nesil "gerçek ve toksik olmayan biyoplastik ürünlerin" geliştirilmesine ihtiyaç bulunmaktadır. Ancak yeni biyoplastik geliştirirken, yeşil üretimi bir algı yönetimi yapanların elenmesi ve onun yerine sürdürülebilir üretime odaklanılması şarttır. Bunlara ilaveten plastik veya biyoplastik olan tüm ürünlerde, ambalajlarda; etiketi, ilave kapağı, kutuyu, kullanılan boyayı ve benzeri malzemeyi daha azaltacak sürdürülebilir "akıllı tasarımlar"ın geliştirilmesine ihtiyaç bulunmaktadır. Ayrıca konvansiyonel plastikler gibi bozunması zor olabilen, ilave katkı içerebilen ve piyasaya biyobozunur etiketiyle sürülen biyoplastiklerle ilgili ekotoksikolojik araştırmalara ihtiyaç bulunduğu da açıktır. Bu kapsamda biyolojik bozunma süreçleri, her aşamada yer alan mekanizmaların anlaşılması geliştirilerek optimize edilebilir ve tasarlanabilir. Tek kullanımlık plastiklerin kullanımını önlemek, azaltmak [49] ve çevresel etkilerini azaltmak aynı zamanda tüketici davranış değişikliklerini geliştirmek için çok sayıda strateji önerilmektedir [50]. Bu stratejiler arasında caydırıcı araçlar (ör. yasaklar, ücretler, cezalar), geri ödeme programları, genişletilmiş üretici sorumluluğu (EPR) ve eğitim/sosyal yardım girişimleri yer alır [51].

Bu çalışmadaki numunelerin durumu ve değişimi, toprak ve deniz ortamında bir yıl süre ile, tatlı su ortamında ise dört aylık süre ile gözlemlenebilmiştir. Doğal ortamlara yerleştirilen numuneler için ne kadar dikkat edilse veya uyarı tabelası konulsa bile, her zaman bir çalınma veya kaybolma ihtimali bulunmaktadır. Burada da göl numuneleri 4. aydan sonra kaybolmuştur. Ancak, göl suyuna bırakılan numunelerdeki biyoplastik malzemelerin 4. ay sonuna kadar parçalanmadığının ve yok olmadığının görülmesi açısından, bu dört aylık bulgu da önemli olmaktadır. İzleme çalışmalarında, sahada örnekleme, muamele veya nakil sırasında numunelerin kaybolması [52-54] düşmesi, çalınması veya meraklı kişiler tarafından karıştırılması, taşınıp kırılması riski bulunmaktadır. Saha çalışmalarında amaca uygun şekilde temsil edici konum seçiminde, bölgenin coğrafi özellikleri, iklim, ortamın özellikleri, ulaşılabilirlik, korunabilirlik gibi konular öne çıkmaktadır. Özellikle numunenin aylarca bir bölgede bekletileceği aylarca veya yıllarca sürecek uzun vadeli bir çalışma planlanıyorsa numunenin konulacağı ortamın güvenli ve korunaklı olması (çetin hava şartlarından, hayvanların veya insanların müdahalesinden uzak), araştırma için ilgili kurum veya kuruluşlardan izin onay belgesinin ve desteğin alınmış olması gerekir. Aksi halde numunenin uzun süre korunması ve

periyodik örnekleme tehlikeye girebilir. Ayrıca, numunenin konulduğu noktaya yakın işletmelerle işbirliği yapılması ve mümkünse ilgili noktaların sürekli kameralarla takibi, çalışmanın güvenli bir şekilde yürütülmesine katkı sağlar. Aksi halde numunenin uzun süre korunması ve periyodik örnekleme çalışmaları tehlikeye girebilir.

5 Sonuçlar

Bu çalışmamızda incelenen film formundaki PLA tipi biyo-bazlı plastik ve okso- parçalanabilir-PE plastik dahil olmak üzere, PE, PP, PS, EPS plastiklerin hiçbirinin bir yıllık süre zarfında ne su ortamında ne de karasal (toprak) ortamda bozunmadığı ancak karbonil indeksi verilerine dayanarak eskimenin yavaş yavaş tetiklenmeye başladığı tespit edilmiştir. Bir yıllık Deniz ve toprak numunelerinden CI değeri en yüksek olan, yani eskimişliği en yüksek olan plastik ürün PS bardaktır (sırasıyla CI: 0.451 ve CI: 0.346). Bunları CI: 0.362 değeri ile deniz PS kapak numunesi takip eder. En düşük olarak sırasıyla CI: 0.056 ile şeffaf PE poşet (toprak) ve CI: 0.074 ile şeffaf PP bardak (toprak) değerleri hesaplanmıştır. Genel olarak, malzemelerin doğal çevrede bozunma süreci, malzemenin türü, kimyasal bileşimi, kalınlığı, maruz kaldığı ışık, sıcaklık, nem, mikroorganizma aktivitesi gibi bir dizi faktöre bağlıdır. Yine de genel bir perspektiften, özellikle biyolojik olarak parçalanabilir (PLA) veya kompostlanabilir (okso-PE) malzemelerin toprakta daha hızlı bozulma eğiliminde olduğu görülmektedir. Petrol türevi olan plastikler için ise toprakta bozunmanın nispeten yavaş olduğu ve doğal su ve toprak ortamlardaki bir yıllık süre zarfında konvansiyonel PE, PP ve PS için ciddi bir değişimin olmadığı anlaşılmıştır.

6 Conclusions

In this study, it was determined that none of the PE, PP, PS, EPS plastics, including PLA-type bio-based plastic and oxo-degradable-PE plastic in film form examined in this study, degraded neither in the aquatic environment nor in the terrestrial (soil) environment during the 1-year period, but based on the carbonyl index data, it was determined that the aging was gradually triggered. Of the one-year marine and soil samples, the plastic product with the highest CI value, i.e. the plastic product with the highest obsolescence, is the PS cup (CI: 0.451 and CI: 0.346, respectively). This is followed by the marine PS lid sample with a value of CI: 0.362. The lowest values were calculated for transparent PE bag (soil) with CI: 0.056 and transparent PP cup (soil) with CI: 0.074, respectively. In general, the degradation process of materials in the natural environment depends on a number of factors such as the type of material, its chemical composition, thickness, exposure to light, temperature, humidity, microorganism activity. Nevertheless, from a general perspective, it seems that especially biodegradable (PLA) or compostable (okso-PE) materials tend to degrade faster in soil. For petroleum-derived plastics, on the other hand, degradation in soil is relatively slow and there is no significant change for conventional PE, PP and PS over a one-year period in natural water and soil environments.

7 Teşekkür

Bu çalışma TUBİTAK 220M024 projesi kapsamında desteklenmiştir. Bu araştırmaya Sakarya Üniversitesi SARGEM Disiplinlerarası Yapay Zeka Laboratuvarı'nın mevcut imkanlarıyla ve proje çalışmasıyla destek sağlayan Dr. Ulaş YURTSEVER'e teşekkür ederiz.

8 Yazar katkı beyanı

Gerçekleştirilen çalışmada Şevval ÜRKMEZ, mikroskopik inceleme ve ATR-FT-IR analizlerinde, gözden geçirme ve düzenlenmede; Meral YURTSEVER, kavramsallaştırma, metodoloji, yazma- orijinal taslak hazırlama, gözden geçirme ve düzenlenme, proje yönetimi, analizler, kaynaklar, finansman edinme, yazım denetimi ve içerik açısından makalenin kontrol edilmesi başlıklarında katkı sunmuşlardır.

9 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

"Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur".

"Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır".

10 Kaynaklar

- [1] Andrady AL, Neal MA. "Applications and societal benefits of plastics". *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 1977-1984, 2009.
- [2] European Bioplastics. "Bioplastics-Bioplastics Market Data". www.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2016/02/Report_Bioplastics-Market-Data_2018.pdf (11.10.2019).
- [3] Oberoi G, Garg A. "Single-Use plastics: a roadmap for sustainability?". *Supremo Amicus*, 24, 585, 2021.
- [4] Kankanige D, Babel S. "Smaller-sized micro-plastics (MPs) contamination in single-use PET-bottled water in Thailand". *Science of the Total Environment*, 717, 137232, 2020.
- [5] Napper IE, Thompson RC. "Environmental deterioration of biodegradable, oxo-biodegradable, compostable, and conventional plastic carrier bags in the sea, soil, and open-air over a 3-year period". *Environmental Science & Technology*, 53(9), 4775-4783, 2019.
- [6] Chang-Rong Y, En-Ke L, Fan S, Liu Q, Liu S, Wen-Qing H. "Review of agricultural plastic mulching and its residual pollution and prevention measures in China". *Journal of Agriculture Resources and Environment*, 31(2), 95, 2014.
- [7] Boucher J, Faure F, Pompini O, Plummer Z, Wieser O, de Alencastro LF. "(Micro) plastic fluxes and stocks in Lake Geneva basin". *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 112, 66-74, 2019.
- [8] Law KL, Moret-Ferguson S, Maximenko NA, Proskurowski G, Peacock EE, Hafner J, Reddy CM. "Plastic accumulation in the North Atlantic subtropical gyre". *Science*, 329(5996), 1185-1188, 2010.
- [9] Kale SK, Deshmukh AG, Dudhare MS, Patil VB. "Microbial degradation of plastic: A review". *Journal of Biochemical Technology*, 6(2), 952-961, 2015.
- [10] Thompson RC, Olsen Y, Mitchell RP, Davis A, Rowland SJ, John AW, Russell AE. "Lost at sea: where is all the plastic?". *Science*, 304(5672), 838-838, 2004.
- [11] Carpenter EJ, Smith Jr KL. "Plastics on the Sargasso Sea surface". *Science*, 175(4027), 1240-1241, 1972.
- [12] Masry M, Rossignol S, Gardette JL, Therias S, BussieÃAre PO, Wong-Wah- Chung P. "Characteristics, fate, and impact of marine plastic debris exposed to sunlight: A review". *Marine Pollution Bulletin*, 171, 112701, 2021.
- [13] Yousif E, Haddad R. "Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene". *SpringerPlus*, 2(1), 1-32, 2013.
- [14] Brebu M. "Environmental degradation of plastic composites with natural fillers-A review". *Polymers*, 12(1), 166, 2020.

- [15] Rosu D, Visakh PM. *Photochemical Behavior of Multicomponent Polymeric-Based Materials*. 1st ed. Cham, Switzerland, Springer International Publishing, 2016.
- [16] Abdelmoez W, Dahab I, Ragab EM, Abdelsalam OA, Mustafa A. "Bio-and oxo-degradable plastics: Insights on facts and challenges". *Polymers for Advanced Technologies*, 32(5), 1981-1996, 2021.
- [17] Dilkes-Hoffman LS, Pratt S, Lant PA, Laycock B. *The Role of Biodegradable Plastic in Solving Plastic Solid Waste Accumulation*. Editor: Al-Salem SM. Plastics to energy, 469-505, Amsterdam, Netherlands, William Andrew Publishing, 2019.
- [18] Andrady AL. "The plastic in microplastics: A review". *Marine pollution bulletin*, 119(1), 12-22, 2017.
- [19] Guo X, Wang J. "The chemical behaviors of microplastics in marine environment: a review". *Marine Pollution Bulletin*, 142, 1-14, 2019.
- [20] Steinhüchel A. "Biodegradable plastics". *Current Opinion in Biotechnology*, 3(3), 291-297, 1992.
- [21] Filiciotto L, Rothenberg G. "Biodegradable plastics: Standards, policies, and impacts". *ChemSusChem*, 14(1), 56-72, 2021.
- [22] Yasin NM, Akkermans S, Van Impe JF. "Enhancing the biodegradation of (bio) plastic through pretreatments: A critical review". *Waste Management*, 150, 1-12, 2022.
- [23] Haider TP, Volker C, Kramm J, Landfester K, Wurm FR. "Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society". *Angewandte Chemie International Edition*, 58(1), 50-62, 2019.
- [24] Wei R, Zimmermann W. "Microbial enzymes for the recycling of recalcitrant petroleum-based plastics: how far are we?". *Microbial biotechnology*, 10(6), 1308-1322, 2017.
- [25] Tournier V, Topham CM, Gilles A, David B, Folgoas C, Moya-Leclair E, Marty A. "An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles". *Nature*, 580(7802), 216-219, 2020.
- [26] Danso D, Chow J, Streit WR. "Plastics: environmental and biotechnological perspectives on microbial degradation". *Applied and Environmental Microbiology*, 85(19), 1-14, 2019.
- [27] Al Harraq A, Bharti B. "Microplastics through the Lens of Colloid Science". *ACS Environmental Au*, 2(1), 3-10, 2021.
- [28] Ammala A, Bateman S, Dean K, Petinakis E, Sangwan P, Wong S, Yuan Q, Yu L, Patrick C, Leong KH. "An overview of degradable and biodegradable polyolefins". *Progress in Polymer Science*, 36(8), 1015-1049, 2011.
- [29] Contat-Rodrigo L. "Thermal characterization of the oxo-degradation of polypropylene containing a pro-oxidant/pro-degradant additive". *Polymer Degradation and Stability*, 98(11), 2117-2124, 2013.
- [30] Yakimets I, Lai D, Guigon M. "Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples". *Polymer Degradation and Stability*, 86(1), 59-67, 2004.
- [31] Hidalgo-Ruz V, Gutow L, Thompson RC, Thiel M. "Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification". *Environmental Science & Technology*, 46, 3060-3075, 2012.
- [32] Yurtsever M. "Mikroplastikler'e Genel Bir Bakış". *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 17(50), 68-83, 2015.
- [33] Jelle BP. "Accelerated climate ageing of building materials, components and structures in the laboratory". *Journal of Materials Science*, 47(18), 6475-6496, 2012.
- [34] Taghavi N, Udugama IA, Zhuang WQ, Baroutian S. "Challenges in biodegradation of non-degradable thermoplastic waste: From environmental impact to operational readiness". *Biotechnology Advances*, 49, 107731, 2021.
- [35] Zbyszewski M, Corcoran PL, Hockin A. "Comparison of the distribution and degradation of plastic debris along shorelines of the Great Lakes, North America". *Journal of Great Lakes Research*, 40(2), 288-299, 2014.
- [36] Girao AV. *SEM/EDS and Optical Microscopy Analysis of Microplastics*. Editors: Rocha-Santos T, Costa MF, Mouneyrac C. *Handbook of Microplastics in the Environment*, 57-78, Springer Cham, Springer Nature Switzerland AG, 2022.
- [37] Fotopoulou KN, Karapanagioti HK. "Surface properties of beached plastic pellets". *Marine Environmental Research*, 81, 70-77, 2012.
- [38] Almond J, Sugumaar P, Wenzel MN, Hill G, Wallis C. "Determination of the carbonyl index of polyethylene and polypropylene using specified area under band methodology with ATR-FTIR spectroscopy". *e-Polymers*, 20(1), 369-381, 2020.
- [39] Rouillon C, Bussiere PO, Desnoux E, Collin S, Vial C, Therias S, Gardette JL. "Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation?". *Polymer Degradation and Stability*, 128, 200-208, 2016.
- [40] Shi Y, Qin J, Tao Y, Jie G, Wang J. "Natural weathering severity of typical coastal environment on polystyrene: Experiment and modeling". *Polymer Testing*, 76, 138-145, 2019.
- [41] Bottino FA, Cinquegrani AR, Di Pasquale G, Leonardi L, Pollicino A. "Chemical modifications, mechanical properties and surface photo-oxidation of films of polystyrene (PS)". *Polymer Testing*, 23(4), 405-411, 2004.
- [42] Palsikowski PA, Kuchnier CN, Pinheiro IF, Morales AR. "Biodegradation in soil of PLA/PBAT blends compatibilized with chain extender". *Journal of Polymers and the Environment*, 26, 330-341, 2018.
- [43] Green DS, Colgan TJ, Thompson RC, Carolan JC. "Exposure to microplastics reduces attachment strength and alters the haemolymph proteome of blue mussels (*Mytilus edulis*)". *Environmental Pollution*, 246, 423-434, 2019.
- [44] Beltran-Sanahuja A, Casado-Coy N, Simo-Cabrera L, Sanz-Lazaro C. "Monitoring polymer degradation under different conditions in the marine environment". *Environmental Pollution*, 259, 113836, 2020.
- [45] Odabaşı SÜ., Büyükgüngör H. "Life cycle assessment analysis of plastic coupling". *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 28(3), 434-443, 2022.
- [46] Meng J, Wang Y. "A review on artificial aging behaviors of fiber reinforced polymer-matrix composites". In *MATEC Web of Conferences, International Symposium on Materials Application and Engineering (SMAE)* EDP Sciences, Chiang Mai, Thailand, 20-21 August 2016.
- [47] Venancio C, Lopes I, Oliveira M. "Bioplastics: Known effects and potential consequences to marine and estuarine ecosystem services". *Chemosphere*, 309(2), 136810, 2022.

- [48] Rillig MC, Kim SW, Kim TY, Waldman WR. "The global plastic toxicity debt". *Environmental Science & Technology*, 55(5), 2717-2719, 2021.
- [49] Tayyar AE., Üstün S. "Geri Kazanılmış PET'in Kullanımı". *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 16(1), 53-62, 2010.
- [50] Adam I, Walker TR, Clayton CA, Bezerra JC. "Attitudinal and behavioural segments on single-use plastics in Ghana: Implications for reducing marine plastic pollution". *Environmental Challenges*, 4, 100185, 2021.
- [51] Xanthos D, Walker TR. "International policies to reduce plastic marine pollution from single-use plastics (plastic bags and microbeads): A review". *Marine Pollution Bulletin*, 118(1-2), 17-26, 2017.
- [52] Vrana, B., Smedes, F., Allan, I., Rusina, T., Okonski, K., Hilscherová, K., Slobodník, J. "Mobile dynamic passive sampling of trace organic compounds: Evaluation of ampler performance in the Danube River". *Science of the Total Environment*, 636, 1597-1607, 2018.
- [53] Taylor AC, Mills GA, Gravell A, Kerwick M, Fones GR. "Passive sampling with suspect screening of polar pesticides and multivariate analysis in river catchments: informing environmental risk assessments and designing future monitoring programmes". *Science of the Total Environment*, 787, 147519, 2021.
- [54] MacKeown H, Benedetti B, Di Carro M, Magi E. "The study of polar emerging contaminants in seawater by passive sampling: A review". *Chemosphere*, 299, 134448, 2022.