

TOPRAKLARDA POLİLAKTİK ASİTİN (PLA) BİYOBOZUNMASI

Şeyma Nur ERKUL *^{id}
Selnur UÇAROĞLU **^{id}

Alınma: 01.02.2023; düzeltme: 12.03.2023; kabul: 15.03.2023

Öz: Biyobozunur polimerler, petrol türevli polimerlerin yerini almaya bir alternatiftir. Polilaktik asit (PLA), yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve biyolojik olarak parçalanabilen en yaygın kullanılan polimerdir. Kullanılan geleneksel atık yönetimi yaklaşımına göre, şimdiye kadar üretilen tüm plastiğin %60'ı, atık sahalarına veya doğal ortamlara atılmıştır. Bu da önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir. Petrol bazlı plastiklere alternatif olan PLA'ların kullanım ömrü sonu seçenekleri, döngüsel ekonomi bağlamında tartışılmaktadır. Biyobozunur özellikleri olan bu polimerlerin, atık haline geldikten sonra toprak içerisindeki davranışlarını anlamak oldukça önemlidir. Bu çalışmada PLA numuneleri, ortam sıcaklığında, toprak içerisinde, ASTM 5988-18 standardına göre biyobozunmaya tabi tutulmuştur. 90 günlük inkübasyon süresinden sonra PLA'daki biyobozunma; fiziksel görünüş, kütle kaybı, FTIR ve SEM ile değerlendirilmiştir. Numunelerin, biyobozunmadan sonra ağırlık kaybı oranı %0,9'dur. PLA örneklerinin fiziksel görünüşleri, FTIR ve SEM sonuçları, PLA'nın toprakta ve ortam sıcaklığında biyobozunma hızlarının yavaş olduğunu ve bu ortamda tamamen bozunabilmeleri için daha uzun bir zamana ihtiyaç olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Polilaktik asit, Biyobozunma, ASTM 5988, Toprak.

Biodegradation of Polylactic Acid (PLA) in Soils

Abstract: Biodegradable polymers are alternatives to petroleum-derived polymers. Polylactic acid (PLA) is the most widely used biodegradable polymer derived from renewable resources. According to the traditional waste management approach, 60% of all plastic ever produced ends up in landfills or natural environments. This has become an important environmental problem. End-of-life options for PLAs as an alternative to petroleum-based plastics are discussed in the context of circular economy. It is very important to understand the behaviour of these biodegradable polymers in soil after they become waste. In this study, the PLA samples were subjected to biodegradation in the soil at ambient temperature according to ASTM 5988 standard. Biodegradation in PLA after 90 days; physical appearances, mass loss, FTIR and SEM were evaluated. The weight loss rate of the samples after biodegradation was 0.9%. The physical appearances of PLA samples, FTIR and SEM results showed that the biodegradation rates of PLA in soil and ambient temperature are slow and it takes a longer time to fully degrade in this environment.

Keywords: Polylactic acid, Biodegradation, ASTM 5988, Soil.

* Yazar 1 Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 16059, Nilüfer/BURSA

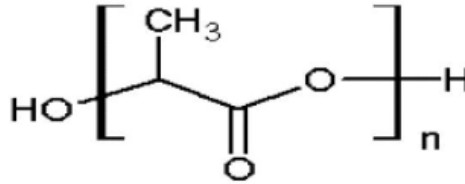
** Yazar 2 Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 16059, Nilüfer/BURSA

İletişim Yazarı: Selnur Uçaroğlu (selnur@uludag.edu.tr)

1. GİRİŞ

Büyük ölçüde üretimleri, 1950'lere dayanan plastikler, günlük yaşam uygulamalarında kullanılan hayati malzemelerdir (Geyer ve diğ., 2017). Plastikler, yılda yaklaşık, 350 milyon ton (t/yıl) mevcut küresel üretim ile ambalaj, inşaat, otomotiv, elektronik, tekstil, ev eşyaları ve oyuncaklar dahil olmak üzere çeşitli endüstriyel sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Plastics Europe, 2017). 80'lerden bu yana dünya çapında giderek yaygınlaşan tek kullanımlık konsept, doğrusal ekonomi kavramlarının bir sonucudur. Plastiklerin geniş kullanımının en büyük yan etkisi, çevreye salınan büyük miktarda atıklardır (Schneiderman ve Hillmyer, 2017). Plastik malzemelerin çevredeki kalıcılığı nedeniyle, ekosistemlerin bozulması söz konusudur ve birçok hayvan ve bitki türünün hayatta kalması için tehlikelidir, bu da gezegeni genel bir sürdürülemezlik durumuna yönlendirmektedir (Comăniță ve diğ., 2016; Wesch ve diğ., 2016). 2015 itibarıyla, 6300 Mton plastik atık üretilmiştir ve bunun %79'u ya deponi sahalarında ya da doğal ortamlarda birikmiştir, geri dönüşüm ve yakma ise sırasıyla %9 ve %12 oranındadır. Yalnızca 2010 yılında üretilen tahmini 4-12 Mton plastik atığın, okyanus ortamına girmesiyle, okyanus plastikleri, son yıllarda yoğun bir incelemeye tabi tutulmuştur (Geyer ve diğ., 2017). Çevrede büyük miktarda plastik atık birikmesi, birçok endüstriyel alanı biyolojik olarak parçalanabilen plastik üretmeye zorlamaktadır (Sankauskaitė ve diğ., 2014). Bu nedenle, çevre dostu ürünlere ve biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Bu çerçevede biyobazlı polimerler, küresel ısınmaya neden olan çevresel karbondioksit emisyonlarının azaltılmasına katkıda bulunmaları ve fosil kaynaklı olmamaları nedeniyle önemli bir alternatiftir (Lipsa ve diğ., 2008).

Polilaktik asit (PLA) gibi alifatik/aromatik polyesterler, polihidroksibütirat (PHB), polikaprolakton (PCL) ve polibütilen adipat tereftalat (PBAT) en popüler biyobozunur polimerler arasındadır (Pillin ve diğ., 2008). PLA, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, en yaygın kullanılan biyolojik olarak parçalanabilen polimerdir (Klöpffer, 2014). PLA'nın monomeri, nişasta ve şekerin fermantasyonundan üretilen laktik asittir (Saeidlou ve diğ. 2012). PLA, yarı kristalin ya da amorf yapıda olan, rijit termoplastik ve alifatik polimerdir (Henton ve diğ., 2005). PLA polimerinin kimyasal yapısı Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1:

PLA Polimerlerinin Kimyasal Yapısı (Mahapatro ve Singh, 2011)

PLA, biyoyumluluk, yüksek mukavemet, sertlik ve termo plastisite gibi birçok çekici özelliğe sahipken, düşük darbe dayanımına sahiptir. Ticari olması ve uygun maliyetle kullanılabilirliği nedeniyle, genellikle kapsamlı paketleme uygulamaları için kullanılmaktadır. Bunun yanında ulaşım, tarım, biyomedikal, tekstil ve elektronik endüstrilerinde de kullanılmaktadır. Ayrıca diğer kullanım alanları; biyomedikal dikişler, kemik vidaları ve doku mühendisliğidir (Kramschuster ve Turng, 2010; Ingraio ve diğ., 2015; Wu ve diğ., 2016; Karkhanis ve Matuana, 2019). Biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerin kullanımı, üretimle ilişkili karbon ayak izini azaltabilir (Ingraio ve diğ., 2015). PLA, geleneksel fosil yakıt bazlı plastik malzemelerden daha düşük karbon ayak izine sahiptir. Bu nedenle, biyolojik olarak parçalanabilen polimerler, gıda biyo-paketleme malzemelerini geliştirme potansiyeline sahiptir (Mascheroni ve diğ., 2010; Spiridon ve diğ., 2015).

Biyobozunma, mikrobiyal organizmalarla ilişkili enzimlerin ve kimyasal bozulmaların etkisiyle iki adımda gerçekleşmektedir. Birincisi, abiyotik reaksiyonlar, yani oksidasyon,

fotodegradasyon veya hidroliz yoluyla polimerlerin daha küçük moleküler türlere parçalanmasıdır. İkincisi biyotik reaksiyonlar, yani mikroorganizmalar tarafından gerçekleşen bozunmalardır. Bunu, polimer parçalarının mikroorganizmalar tarafından biyoasimilasyonu ve mineralizasyonu izlemektedir. Biyobozunurluk sadece polimerin kökenine değil, aynı zamanda kimyasal yapısına ve çevresel bozunma koşullarına da bağlıdır (Singhvi ve Gokhale, 2013). PLA, ısı, su, oksijen ve enzimler etkisinde bozunmaktadır. Bozunma süreci, moleküler ağırlık derecesi, kristallik, saflık, stabilizatörler, blokaj olup olmadığı ile ilgilidir. PLA'nın toprak altında biyolojik olarak parçalanması karmaşık bir süreçtir ve bozunma oranı nispeten yavaştır (Shogren ve diğ., 2003; Rudnik ve Briassoulis, 2011). PLA'nın bozunabilirliği esas olarak kimyasal hidrolizi (de Jong ve diğ., 2001; Tsuji ve Nakahara, 2002; Kikkawa ve diğ., 2004) ve foto-bozunma (ör. ultraviyole) (Ikada 1997; Tsuji ve diğ., 2006) için araştırılmaktadır. PLA biyolojik olarak parçalanabilen polimer olmasına rağmen, doğal çevrede tamamen bozunması birkaç yıl sürebilmektedir (Kimura ve diğ., 2000). Biyolojik olarak %100 parçalanabilirliğe sahiptir aynı zamanda biyolojik bozunmadan sonra çevreye negatif etki göstermemektedir. Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda; PLA'nın biyolojik olarak parçalanmasında, mikrobiyal bileşiminin ve biyokimyasal süreçlerinin anlaşılması için, modern moleküler biyolojik teknikler (örneğin, PCR, yüksek verimli sıralama teknolojisi) (Sangwan ve Wu, 2008) ve analitik teknikler (örn., 1H NMR, ESI-MS, IR, DSC, X-ray, SEM, FTIR-ATR, GPC) (Huang ve diğ., 2004; Csikos ve diğ., 2015; Lipsa ve diğ., 2016) kullanılmıştır. Bu şekilde, PLA'nın biyolojik olarak parçalanmasında mikrobiyal bileşim ve biyokimyasal süreçler tespit edilmiştir. PLA malzemelerinin gelişmesiyle birlikte, giderek daha fazla çalışma, PLA malzemelerinin doğal ortamda biyobozunmasına (Weng ve diğ., 2013a; Stloukal ve diğ., 2015), özellikle toprak ve kompost koşullarına odaklanmıştır. Ancak Karamanlioglu (2013), PLA'nın toprakta ve kompostta bozunma mekanizmasının belirsiz ve tartışmalı olduğunu belirtmektedir. Bazı bulgular, mikroorganizmanın PLA'nın bozunma hızını artırabileceğini ve sıcaklığın, PLA bozulmasında anahtar bir parametre olduğunu belirtmektedir (Rudnik ve Briassoulis, 2011).

Biyobozunur polimerlerin biyolojik olarak bozunduğu katı ortamlar ile ilgili olarak, teknik literatürde, normlarda ve piyasada dikkate alınan iki ana kategori vardır. Bunlar kompostlama koşulları altında biyobozunan materyaller ve toprakta biyolojik olarak parçalanmış materyallerdir. Biyobozunabilirliği ölçmek için farklı ortamlarda, farklı malzemelere ve farklı parametrelerle uygulanan biyobozunurluk hakkında normlar ve standartlar oluşturulmuştur. Bunların toprak içerisindeki bozunma standartları başlıca; ASTM-D5988-18 ve ISO-17556'dır. Biyobozunur plastiklerin, toprakta biyolojik olarak parçalanabilir olduğundan emin olmak için geliştirilen standart testler ile kriterlerin sağlanması gerekmektedir. ASTM D5988-18 ve eşdeğeri ISO 17556'ya göre, toprak biyolojik bozunması için yalnızca toprağın başlangıç koşullarının bilinmesi gerekmektedir (yani pH, nem içeriği, nem tutma kapasitesi, kül içeriği, karbon, azot vb.) (ASTM, 2018).

Literatürdeki çalışmalarda, PLA biyobozunmasını tespit etmek için genellikle morfolojik analizler, CO₂ analizi ve kütle kaybı analizleri yapılmaktadır (Petinakis ve diğ., 2010; Weng ve diğ., 2013b; Aframehr ve diğ., 2017; Sander, 2019; Boonluksiri ve diğ., 2021; Hernández-García ve diğ., 2022). Ancak gerçek toprak ve kompostlama koşulları altında, CO₂ salımını ölçmek mümkün değildir ve bu nedenle yüzey alanı, ağırlık kaybı ölçümü, FTIR spektroskopisi, SEM veya moleküler ağırlık analizi gibi ölçümlerin biyolojik bozunmayı değerlendirmek için kullanılması gerekmektedir (Wei ve diğ., 2014).

PLA uygulamaları üzerine literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Ancak kontrollü koşullar altında, toprak içerisinde ilgili bozunma davranışları üzerine yapılan çalışmalar sınırlıdır bununla birlikte toplumların düşük karbonlu ve sürdürülebilir bir geleceğe geçişi, özellikle plastikler için artan bir atık krizinin ele alınmasını gerektirecektir. Doğal çevrede plastik atık birikimiyle ilişkili artan çevresel kaygılar, yenilenebilir alternatifler konusunda kapsamlı araştırmaları teşvik etmektedir. Bu makalede PLA'nın, ortam sıcaklığını simule eden kontrollü şartlarda (28 °C), ASTM D5988-18 standardına dayanarak toprakta biyobozunması

incelenmiştir. Bu standarda göre, biyobozunmayı değerlendirmek üzere uygulanacak inkübasyon süresi 6 ayı geçmemelidir. Bu kapsamda literatürdeki çalışmalar farklı sürelerde inkübasyon uygulamışlardır. Bu çalışmada birçok araştırmacının da (Lv ve diğ., 2017; Boonmee ve diğ., 2016; Palai ve diğ., 2021; Rajesh ve diğ., 2019; Kucharczyk ve diğ. 2016) uyguladığı periyod olan 90 günlük inkübasyon süresinden sonra PLA'daki biyobozunma; fiziksel görünüş, kütle kaybı, FTIR ve SEM ile değerlendirilmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Numunelerin ve Toprak Örneklerinin Hazırlanması

Biyobozunma çalışmaları için kullanılan PLA, Nature Works'den pelet halinde alınmıştır. Ürün kodu 2003D, moleküler ağırlık 35×10^4 g/mol, $T_g = 61$ °C, $T_m = 169$ °C'dir. Çalışmada kullanılan toprak örnekleri Bursa Uludağ Üniversitesi'ndeki (BUÜ) bir deneme arazisinden ($40^\circ 13' 34.8708''N$ - $28^\circ 51' 45.5724''E$) temin edilmiştir. Bu toprak örneğinin tekstürü killi olup, toprak %25 kum, %55 kil ve %20 silt içermektedir. Toprağın genel özellikleri Tablo 1'de gösterilmiştir (Uzun, 2020).

Tablo 1. Toprak Numunesinin Genel Özellikleri

Parametreler	Toprak
pH (1:5)	7,67
EC, $\mu\text{S/cm}$ 25°C (1:5)	210
Toplam N, %	0,22
Toplam P, %	0,08
$\text{NH}_4^+\text{-N}$, mg.kg^{-1}	8,74
$\text{NO}_3^-\text{-N}$, mg.kg^{-1}	24,6
Organik madde (%)	3,42

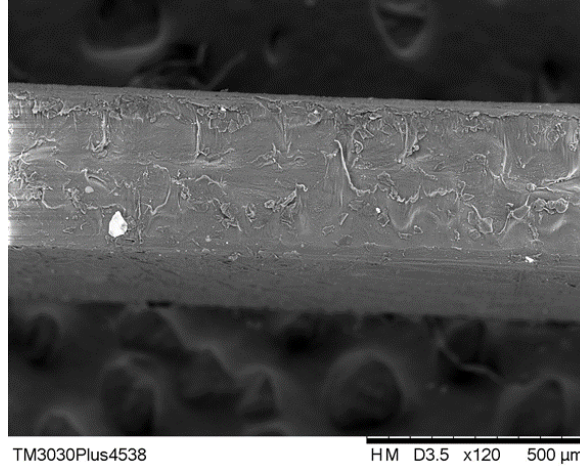
Peletlerden film elde etmek için ısıl pres (POLMAK, PLM 30T), kullanılmıştır. PLA filmleri, 5 MPa basınç altında, 7 dakika boyunca, 190°C'de hazırlanarak, kullanılmadan önce laboratuvarında ve ortam sıcaklığında saklanmıştır. Elde edilen filmler ve referans kontrol olarak kullanılan selülozlar 3 cm²'lik parçalar halinde kesilmiştir.

Toprak 72 saat, oda sıcaklığında (28 ± 2 °C) kurutulmuş ve elenerek 2 mm'den küçük parçacık boyutları elde edilmiştir. Biyobozunma çalışmaları, BUÜ Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda izole kaplar içerisinde, havalandırılmalı inkübatörde (JSR, JSGI-50T) sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

2.2. Toprak Koşullarında Aerobik Biyobozunma

Toprakta PLA'nın aerobik biyolojik bozunmasını belirlemek için, ASTM D5988-18 standardı uygulanmıştır. PLA'nın topraktaki biyobozunurluğu, gerçek toprak ortamı simüle edilerek, karanlık ve 28 °C sıcaklıkta bir inkübatörde gerçekleştirilmiştir. 3 cm²'lik, yaklaşık 0,3 mm kalınlıkta (Şekil 2), 3 kare numune inkübatörde kapalı bir kapta 200 gr toprak içerisinde, 90

gün bekletilmiştir (Palsikowski ve diğ., 2018; Anunciado ve diğ., 2021). Mikroorganizmaların PLA levhalarını parçalayabilmesi için gerekli optimum koşulları sağlamak amacıyla, ortam nemi, standartta verildiği üzere tarla kapasitesinin %70'i düzeyinde tutulmuştur. Bu amaçla, buharlaşma ile oluşan nem kaybının engellenmesi için manuel şekilde deiyonize su eklenmiştir. Toprağın biyobozunma üzerindeki etkilerini anlamak için referans olarak biyobozunur bir materyal olan selüloz (filtre kağıdı) kullanılmıştır (Rudnik ve Briassoulis, 2010; Palsikowski ve diğ., 2018). Bu kağıtlar, biyolojik parçalanmayı test etmek için çoğu uluslararası standartta olumlu bir referans olarak kullanılmaktadır (Briassoulis ve Innocenti, 2017). PLA ve selüloz testleri, 3 tekrarlı yapılmıştır.



Şekil 2:
PLA Kesiti

2.3. Karakterizasyon

PLA örneklerinin mineralizasyonunu değerlendirebilmek için numuneler toprak içerisinden dikkatlice çıkarılarak etil alkol ve distile su ile yıkanmıştır ve 28°'de, 4 saat kurutulmuştur. Kurutulan numunelerde ağırlık kaybı belirlenerek inkübasyon başlangıcı ve sonunda FTIR ve SEM ile morfolojik özellikler incelenmiştir.

2.3.1. Ağırlık Kaybı

Biyobozunma testlerinde ağırlık kayıpları yaygın olarak uygulanmaktadır (Shah ve diğ., 2008). PLA ve selüloz numunelerinin bozunma testlerinden elde edilen ağırlık kaybı analizleri, bir analitik laboratuvar terazisinde (Mettler Toledo MS204S/01) tartılarak gerçekleştirilmiştir. PLA örnekleri inkübasyon başlangıcında ve 90 gün inkübasyon sürecini takiben temizlenip kurutulduktan sonra tartılmıştır. Ağırlık kayıpları (ΔW_t), numunenin biyolojik bozunmadan sonra (W_t) ve öncesindeki (W_0) fark ile bulunmuş ve yüzde olarak hesaplanmıştır (Lipsa ve diğ., 2016; Lv ve diğ., 2017; Rajesh ve diğ., 2019; Palai ve diğ., 2021).

$$\Delta W_t = [(W_0 - W_t) / W_0] \times 100 \quad (1)$$

2.3.2. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrometre Analizi (FTIR)

FTIR, bir plastik malzemenin ana bileşenlerini tanımlamak için en güvenilir ve uygun maliyetli yöntemdir. FTIR'ın en güçlü özelliklerinden biri, plastik içindeki bozunma-

oksidasyonun tanımlanmasıdır. Örneklerin yapısındaki fonksiyonel grupları incelemek için, FTIR spektrumları, SHIMADZHU, IRTracer-100 cihazı ATR modülü kullanılarak alınmıştır. 4000-600 cm^{-1} dalga boyu aralığında, 8 cm^{-1} çözünürlükte yapılmıştır. Spektrumların değerlendirilmesi LabSolutions IR yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Biyodegradasyon derecesini karşılaştırmak amacıyla karbonil index (%)'e bakılmıştır.

2.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

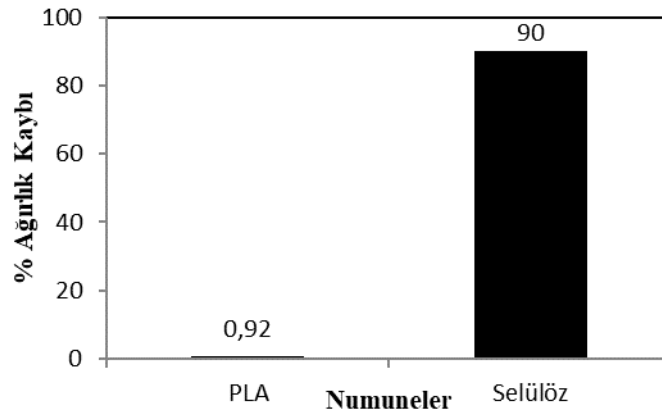
SEM Cihazı (T-ANA-03-001) ile moleküler ağırlık kaybı ve morfolojik degradasyon gözlenir. Saf PLA numunelerinin ve selüloz örneklerinin kırılma yüzeyleri, SEM ile 20 kV'luk bir ivme voltajı altında incelenmiştir. Görüntüler 500× büyütmede elde edilmiştir.

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1. Biyobozunurluğun Ağırlık Kaybı ile Değerlendirilmesi

Materyallerin toprak ortamındaki ağırlık kaybı, biyobozunurluğu değerlendirmek için önemli bir göstergedir (Martucci ve Ruseckaite, 2015). Bu çalışmada, tüm PLA numunelerinin (3 kontrollü), inkübasyon sonunda hala sağlam olduğu gözlemlenmiştir ve numunelerin nihai ağırlıklarında değişiklikler belirlenmiştir. Selüloz ve PLA örneklerinde, inkübasyon sonunda elde edilen ağırlık kayıpları Şekil 3'de gösterilmiştir.

PLA örnekleri inkübasyon süresi sonunda ortalama %0,9 oranında bir biyobozunma göstermiştir. Referans materyali olarak kullanılan selülozun biyobozunması ise yaklaşık ortalama %90'dır. ASTM 5988-18 standardına göre; toprak, doğal ve verimli, tercihen kirletici maddelere maruz kalmayan tarlalardan ve ormanlardan toplanmalıdır. Kullanılan toprak, yüzey katmanlarından toplanan doğal ve verimli toprakların karışımı olmalıdır. Bu standarda göre, 180 gün sonra karbon malzemenin en az %70 oranında CO_2 'ye dönüşerek bozunması gerekmektedir (ASTM, 2018). Bu çalışmada kullanılan toprak hafif alkali özellik ($\text{pH}=7,67$) göstermekte olup referans materyali olarak kullanılan selülozun yüksek oranda bozunması, Tablo 1'de kimyasal özellikleri verilen toprağın uygun olduğunu ve toprakta yüksek oranda mikrobiyal aktivitenin olduğunu göstermiştir.



Şekil 3:

Numunelerin ağırlık kaybı (%)

Bu da, test yöntemlerinin geçerliliğinin, kolayca biyolojik olarak parçalanabilir olduğu bilinen selüloz ile test edilerek doğrulandığını göstermektedir. Rajesh ve diğ. (2019), benzer şekilde 90 günlük inkübasyon sonunda PLA örneklerinde toprakta %1,26 oranında ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. PLA'nın toprak içerisinde 90 günde inkübe edildiği başka bir çalışmada da

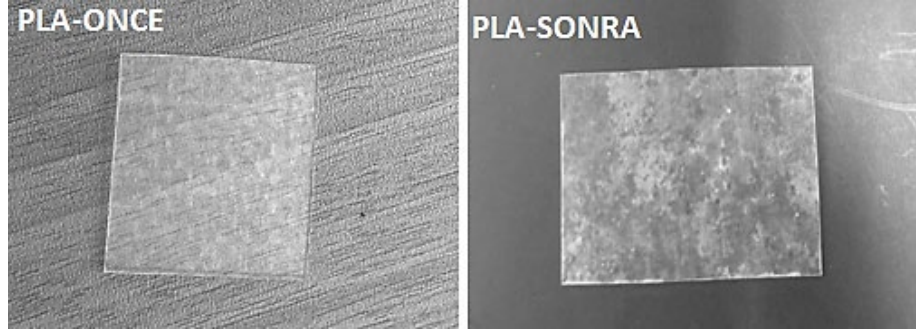
yaklaşık % 0,1 ağırlık kaybı belirtilmiştir (Lv ve diğ., 2017). Lipsa ve diğ. (2016), PLA örneklerinde, 7 ve 21 günlük inkübasyondan sonra, sırasıyla %0,07 ve %1,2 ağırlık kaybı tespit etmişlerdir. Janczak ve diğ. (2018) ise, 6 ay sonunda %20'ye yakın biyobozunma gözlemlenmiştir. Ancak Silva ve diğ. (2019), toprakta biyobozunmadan sonra film kütlesinde bir artış tespit etmişlerdir. Bunu da film yüzeyine mikroorganizmaların yapışması, biyofilm oluşumu ve polimerik malzemeye yapışma ile açıklamaktadırlar. Tablo 2'ye göre, toprakta biyobozunma oranları genel olarak yavaştır ancak aşılama gibi faktörler ile nispeten hızlandırılabilir. Bununla beraber kompost ve depolama sahaları gibi organik madde değeri yüksek ortamlarda biyobozunma hızı oldukça yüksek tespit edilmiştir (Boonmee ve diğ., 2016; Tanjung ve diğ., 2020). Bu çalışmada bulunan ağırlık kaybı oranı literatürdeki verilerle uyumludur.

Tablo 2. PLA'larda ortam ve sürelerle bağlı ağırlık kaybı

Referanslar	Ortam	Aşı	Süre (Gün)	Bozunma (%)
<i>Rajesh ve diğ., (2019)</i>	Toprak	-	90	1,26
<i>Lv ve diğ., (2017)</i>	Toprak	-	90	0,1
<i>Lipsa ve diğ., (2016)</i>	T. viride kültürü	+	21	1,2
<i>Janczak ve diğ., (2018)</i>	Toprak	+	180	20
<i>Silva ve diğ., (2019)</i>	Toprak	-	180	-3
<i>Oliveira ve diğ., 2015</i>	Kompost	-	80	95
<i>Boonmee ve diğ., 2016</i>	Simüle Edilmiş Depolama Sahası	-	90	90
<i>Tanjung ve diğ., 2020</i>	Diastaz enzim içeren tampon ortam	-	40	5
<i>Bu çalışma</i>	Toprak	-	90	0,9

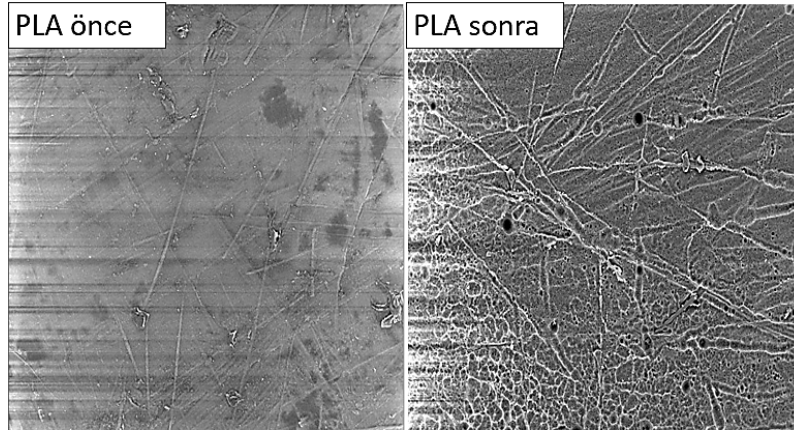
3.2. Biyobozunurluğun Morfolojik Değerlendirilmesi

Film malzemenin biyodegradasyonu, öncelikle fiziksel görünümüyle değerlendirilebilir. Fiziksel görünüşlerdeki değişiklikler çıplak gözle görülebilir. Bu nedenle PLA filmleri topraktan çıkarılıp etanolü su ile yıkandıktan sonra fotoğraflanmış (Şekil 4), yapılan gözlemler not edilmiştir. Şekil 4'te görüldüğü üzere, PLA filmlerinde 3 aylık toprak inkübasyonu sonrasında şeffaflık kaybı gözlenmiştir (Şekillerin büyüklüğü ve çözünürlüğü biraz daha arttırılabilir). Bu çalışmaya paralel olarak, Vasile ve diğ. (2018), 150 gün toprak inkübasyonundan sonra, PLA filmlerinde şeffaflık kaybı gözlendiğini belirtmiştir. Palsikowski ve diğ. (2018), 30 gün PLA inkübasyonu sonrasında görsel bir değişim tespit etmemiştir. Ancak 270 günden sonra çatlamların başladığını belirtmiştir. Gerçek toprak ortamında yapılan bir başka biyobozunma çalışmasında ise, PLA örneklerinde, gömüldükten bir ay sonra kırıklar oluştuğu ve dört ay sonra küçük bir miktar kalıntı kaldığı tespit edilmiştir (Weng ve diğ., 2013b).



Şekil 4:
PLA'nın biyobozunmadan önce ve sonra görüntüleri

Toprak ortamında bozunma sırasında PLA'nın yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. İnkübasyon öncesi ve sonrası, örneklerin bozunma sürecindeki morfolojik değişimini gösteren SEM fotoğrafları Şekil 5'te verilmiştir.



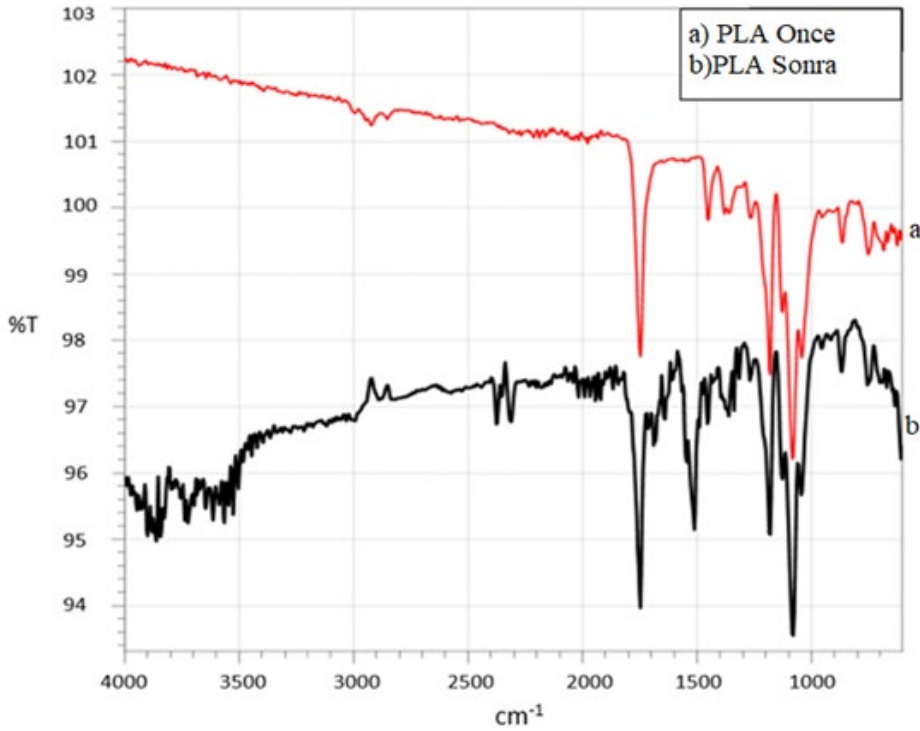
Şekil 5:
PLA'nın kırılma yüzeylerinin Taramalı Elektron Mikrografi (SEM) fotoğrafları (x500)

SEM analizi sonuçlarında görüldüğü gibi, PLA numune yüzeyi, 3 aylık bozulmadan sonra daha pürüzlü hale gelmiştir ve bazı çatlaklar gözlenmiştir. Bu morfolojik sonuçlar açıkça, PLA'larda biyobozunma olduğunu göstermektedir. Bu tip morfoloji, toprak ortamında PLA moleküllerinin hidrolitik bozunmasından kaynaklanmaktadır. Toprakta gelen nem, PLA ana zincirinde bulunan ester grubunu daha da hidrolize eden PLA matrisine nüfuz etmektedir (Palai ve diğ., 2021). PLA'nın bozunma mekanizmasında yaygın olarak sürecin başlangıcında basit kimyasal hidrolizler ile ardından mikrobiyal aktivitelerin etkili olduğu birçok araştırmacı tarafından belirtilmiştir (Itävaara ve diğ., 2002; Karamanlioglu ve Robson, 2013; Martucci ve Ruseckaite, 2015). Weng ve diğ. (2013b), 4 ay boyunca, toprağa gömülü PLA'da, benzer bozunma fenomenleri gözlemlemiştir. Bu çalışmaya paralel olarak, Valapaa ve diğ. (2016), laboratuvar ortamında yaptığı bir uygulamadan sonra, PLA yüzeyinde çukurlaşmalar gözlemlemiştir. Termofilik koşullarda, toprak ve çamur ortamında, 90 günde biyobozunurluk testi yapılan başka bir çalışmada ise, PLA yüzeyinde birçok gözenek, çatlak ve düzensiz pürüzlülük tespit edilmiştir (Boonmee ve diğ., 2016). Ancak Ohkita ve Lee (2006), kompost

toprağında 6 haftalık bir inkübasyondan sonra, PLA'larda, herhangi bir morfolojik bozulma gözlemlenmemiştir.

3.3. FTIR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Şekil 6, numunelerin kimyasal yapısındaki değişiklikleri değerlendirmek için 90 günlük bozunmadan önce ve sonra PLA numunelerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Yaklaşık 1756 cm^{-1} ve 1180 cm^{-1} 'de bulunan pik noktaları, PLA'nın, sırasıyla C=O gerilmesine ve C-O-C gerilmesine aittir (Rimoli ve diğ., 1999; Zhang ve diğ., 2006) ve tüm IR spektrumlarında açıkça görülebilir. 1386 cm^{-1} , CH'in simetrik esneme titreşimini, 1045 cm^{-1} , C-O-C esneme titreşimini temsil eder çünkü C-O farklı atomlara ve gruplara bağlanabilir yani absorpsiyon titreşimi daha karmaşıktır. 869 cm^{-1} 'deki spektrum, esterlerin (O-CH-CH₃) absorpsiyonunu, ve 757 cm^{-1} 'dekiler α -metilin titreşim absorpsiyonu sallanmasını temsil etmektedir (Zamir ve diğ., 2022).



Şekil 6:
PLA numunelerinin bozunmadan
a) önce b) sonra FTIR analizi

İnkübasyon süresi ile hidroksil miktarının büyümesi anlaşılabilir çünkü PLA'nın doğal koşullarda ana bozunma süreci enzimatik olmayan hidrolizden meydana gelir (Tsuji ve Nakahara, 2002), ancak -CH- ile ilgili diğer pikler (örn. 1456 cm^{-1}) ve -C-O-C- ($1132 - 1045\text{ cm}^{-1}$ arası) büyük bir farklılık göstermemektedir. PLA için, 1041 cm^{-1} , 1361 cm^{-1} ve 1450 cm^{-1} 'deki absorpsiyon tepe noktaları, C-O teleskopik titreşimi temsil eder. Bunlar, 1045 cm^{-1} , 1361 cm^{-1} ve 1454 cm^{-1} 'e geç ederler. Karbonilin spektral konumu 1750 'den 1747 cm^{-1} 'e değişir. Bunlar PLA'daki C-O ve C=O bağının koptuğunu ortaya çıkarmaktadır (Weng ve diğ., 2013b; Zhang ve diğ., 2016). Bunun nedeni suyun amorf faza girmesi ve ester bağının kırılmasına neden olması olabilir. Bu, PLA'nın bozulduğu anlamına gelmektedir (Ren ve diğ., 2019).

1700-1500 aralığı oldukça ilginçtir çünkü –CH- ve –C=O bağlarının bozulmasını gösteren yeni bağların görünümü, Amid I –NH–CO bağına temsil etmektedir, çünkü söz konusu polimerin bozunma ürünlerine ait değildir. Muhtemelen üzerinde bir bakteri üremesi sırasında plastik yüzeye yapışan mikrobiyal biyofilm tabakasının varlığına ilişkin bir sonucu desteklemektedir (Sedničková ve diğ., 2018).

Biyolojik olarak parçalanmayan PLA'daki absorpsiyon bantları, biyolojik olarak parçalanmış PLA spektrumunda da fark edilir, ancak biraz kaydırılmış ve farklı yoğunluklardadır. 2995 cm⁻¹'de (biyobozunmadan önce) ve 2997 cm⁻¹ (biyobozunmadan sonra) de bulunan absorpsiyon bantları, CH₃ germe titreşimleri ile ilişkilidir. Yukarıdaki analizden de anlaşılacağı gibi, bozunmadan önce ve sonra, örnek tepe noktalarının pozisyonlarında büyük oranda olmasa da değişiklikler görülmektedir. Birçok araştırmacının da belirttiği gibi PLA, öncelikle hidroliz ile bozunur, bozunma ürünleri de, doğal koşullar altında mikroorganizmalar tarafından tamamen bozularak su ve karbondioksit ayrışır (Weng ve diğ., 2013b; Karamanlioglu ve diğ. 2017; Ren ve diğ. 2019).

4. SONUÇ

Bu çalışma ile PLA'nın toprak ortamında, fiziksel ve biyolojik bozunması ile ilgili önemli bilgiler sağlanmıştır. Toprak koşulları altında 90 gün içinde biyolojik olarak parçalanmış selüloz oranı yaklaşık %90'dır. Bu sonuçlar, ASTM ve ISO standartlarında belirtilen malzemeler için, çalışmadaki toprak koşullarının ve inkübasyon yönteminin teste uygun olduğunu göstermektedir. ASTM 5988-18 standardına göre inkübe edilen PLA numunelerinde, biyobozunmadan önce ve sonra ağırlık kaybı oranı %0,9'dur. FTIR ve SEM sonuçları da, toprak ortamları altında polimerlerin biyobozunma davranışlarını açıkça göstermektedir. SEM analizinden sonra, PLA numune yüzeyinde, pürüzler ve bazı çatlaklar gözlenmiştir. FTIR analizine göre, bozunmadan önce ve sonra, örnek tepe noktalarının pozisyonlarında değişiklikler olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, 3 aylık inkübasyona tabi tutulan PLA numunelerinin, toprak koşullarında ve ortam sıcaklığında bozunabildiklerini ancak hidroliz etkisinin ve bozunma hızının yavaş olduğunu göstermektedir. PLA'nın toprak ortamında tamamen bozunması için daha uzun süreye ihtiyacı vardır.

ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazarlar, bilinen herhangi bir çıkar çatışması veya herhangi bir kurum/kuruluş ya da kişi ile ortak çıkar bulunmadığını onaylamaktadırlar.

YAZAR KATKISI

Şeyma Nur Erkul veri toplama, veri analizi ve yorumlama, Selnur Uçaroğlu veri analizi ve yorumlama yapmıştır.

KAYNAKLAR

1. Aframehr, W. M., Molki, B., Heidarian, P., Behzad, T., Sadeghi, M., ve Bagheri, R. (2017) Effect of calcium carbonate nanoparticles on barrier properties and biodegradability of polylactic acid, *Fibers and Polymers*, 18(11), 2041-2048. doi:10.1007/s12221-017-6853-0
2. Anunciado, M. B., Hayes, D. G., Astner, A. F., Wadsworth, L. C., Cowan-Banker, C. D., Gonzalez, J. E., ve DeBruyn, J. M. (2021) Effect of environmental weathering on biodegradation of biodegradable plastic mulch films under ambient soil and composting conditions. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(9), 2916-2931. doi:10.1007/s10924-021-02088-4

3. ASTM (2018). American Society for Testing and Materials (ASTM) Standard D5988-18. Philadelphia, PA
4. Avérous L. (2008) Polylactic acid: synthesis, properties and applications, *Elsevier*, Oxford, UK.
5. Boonluksiri, Y., Prapagdee, B., ve Sombatsompop, N. (2021) Promotion of polylactic acid biodegradation by a combined addition of PLA-degrading bacterium and nitrogen source under submerged and soil burial conditions, *Polymer Degradation and Stability*, 188:109562, doi:10.1016/j.polyimdegstab.2021.109562.
6. Boonmee, C., Kositanont, C., ve Leejarkpai, T. (2016) Degradation of poly (lactic acid) under simulated landfill conditions. *Environment and Natural Resources Journal*, 14(2), 1-9. doi:10.14456/enrj.2016.8
7. Briassoulis, D., ve Innocenti, F. D. (2017). Standards for soil biodegradable plastics. In Soil degradable bioplastics for a sustainable modern agriculture (pp. 139-168). *Springer*, Berlin, Heidelberg. doi:10.1007/978-3-662-54130-2_6
8. Comănită, E. D., Hlihor, R. M., Ghinea, C., ve Gavrilescu, M. (2016) Occurrence of plastic waste in the environment: ecological and health risks. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 15(3). doi:10.30638/eemj.2016.073
9. Csikos, A., Faludi, G., Domjan, A., Renner, K., Moczo, J. ve Pukanszky, B. (2015) Modification of interfacial adhesion with a functionalized polymer in PLA/wood composites. *European Polymer Journal*, 68, 592-600. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.03.032
10. De Jong, S. J., Arias, E. R., Rijkers, D. T. S., Van Nostrum, C. F., Kettenes-Van den Bosch, J. J., ve Hennink, W. E. (2001) New insights into the hydrolytic degradation of poly (lactic acid): participation of the alcohol terminus. *Polymer*, 42(7), 2795-2802. doi:10.1016/S0032-3861(00)00646-7
11. Geyer, R., Jambeck, J.R. ve Law, K.L. (2017) Production, use, and fate of all plastics ever made, *Science Advances*, 3:1–5. doi:10.1126/sciadv.1700782
12. Henton, D. E., Gruber, P., Lunt, J., ve Randall, J. (2005) Polylactic acid technology. In Natural fibers, biopolymers, and biocomposites (pp. 559-607). CRC Press. eBook ISBN:9780429211607
13. Hernández-García, E., Vargas, M., Chiralt, A. ve González-Martínez, C. (2022) Biodegradation of PLA-PHBV Blend Films as Affected by the Incorporation of Different Phenolic Acids. *Foods*, 11, 243. doi:10.3390/foods11020243
14. Huang, M.-H., Li, S. ve Vert, M. (2004) Synthesis and degradation of PLA-PCL-PLA triblock copolymer prepared by successive polymerization of ϵ -caprolactone and dl-lactide. *Polymer*, 45, 8675-8681. doi:10.1016/j.polymer.2004.10.054
15. Ikada, E. (1997) Photo-and bio-degradable polyesters. Photodegradation behaviors of aliphatic polyesters. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 10(2), 265-270. doi:10.2494/photopolymer.10.265
16. Ingraio, C., Tricase, C., Cholewa-Wójcik, A., Kawecka, A., Rana, R., ve Siracusa, V. (2015) Polylactic acid trays for fresh-food packaging: A Carbon Footprint assessment. *Science of the Total Environment*, 537, 385-398. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.08.023
17. Itävaara, M., Karjomaa, S., ve Selin, J. F. (2002) Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions. *Chemosphere*, 46(6), 879-885. doi:10.1016/S0045-6535(01)00163-1

18. Janczak, K., Hryniewicz, K., Znajewska, Z., ve Dąbrowska, G. (2018). Use of rhizosphere microorganisms in the biodegradation of PLA and PET polymers in compost soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 130, 65-75. doi:10.1016/j.ibiod.2018.03.017
19. Karamanlioglu, M. (2013) Environmental degradation of the compostable plastic packaging material poly (lactic) acid and its impact on fungal communities in compost. The University of Manchester (United Kingdom). <https://www.proquest.com/dissertations-theses/environmental-degradation-compostable-plastic/docview/1775430147/se-2>
20. Karamanlioglu, M., ve Robson, G. D. (2013) The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly (lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil. *Polymer degradation and stability*, 98(10), 2063-2071. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.004
21. Karkhanis, S. S. ve Matuana, L. M. (2019) Extrusion blown films of poly(lactic acid) chain-extended with food grade multifunctional epoxies, *Polymer Engineering & Science*, 59, 2211. doi:10.1002/pen.25224
22. Kikkawa, Y., Fujita, M., Abe, H., ve Doi, Y. (2004) Effect of water on the surface molecular mobility of poly (lactide) thin films: an atomic force microscopy study. *Biomacromolecules*, 5(4), 1187-1193. doi:10.1021/bm0345007
23. Kimura, T., Ishida, Y., Ihara, N. & Saito, Y. (2000). High speed degradation of biodegradable plastics by composting of biological wastes. *Biosci. Ind.* 57, 35-36. Corpus ID: 138594326
24. Klöpffer, W., ve Grahl, B. (2014) Life cycle assessment (LCA): a guide to best practice. *John Wiley & Sons*. doi:10.1002/9783527655625
25. Kramschuster, A., ve Turng, L. S. (2010) An injection molding process for manufacturing highly porous and interconnected biodegradable polymer matrices for use as tissue engineering scaffolds. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 92(2), 366-376. doi:10.1002/jbm.b.31523
26. Kucharczyk, P., Pavelková, A., Stloukal, P., & Sedlarík, V. (2016). Degradation behaviour of PLA-based polyesterurethanes under abiotic and biotic environments. *Polymer Degradation and Stability*, 129, 222-230. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.019
27. Lipsa, R., Tudorachi, N., Darie-Nita, R. N., Oprică, L., Vasile, C. ve Chiriac, A. (2016) Biodegradation of poly (lactic acid) and some of its based systems with *Trichoderma vi.* *International journal of biological macromolecules*, 88, 515-526. doi:10.1016/j.ijbiomac.2016.04.017
28. Lipsa, R., Tudorachi, N., ve Vasile, C. (2008) Poly (vinyl alcohol)/poly (lactic acid) blends biodegradable films doped with colloidal silver. *Revue Roumaine de Chimie*, 53(5), 405-413.
29. Lv, S., Zhang, Y., Gu, J., ve Tan, H. (2017) Biodegradation behavior and modelling of soil burial effect on degradation rate of PLA blended with starch and wood flour. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 159, 800-808. doi:10.1016/j.colsurfb.2017.08.056
30. Mahapatro, A., ve Singh, D. K. (2011) Biodegradable nanoparticles are excellent vehicle for site directed in-vivo delivery of drugs and vaccines. *Journal of nanobiotechnology*, 9(1), 1-11. doi:10.1186/1477-3155-9-55

31. Martucci, J. F., ve Ruseckaite, R. A. (2015) Biodegradation behavior of three-layer sheets based on gelatin and poly (lactic acid) buried under indoor soil conditions, *Polymer Degradation and Stability*, 116, 36-44. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.03.005
32. Mascheroni, E., Guillard, V., Nalin, F., Mora, L., ve Piergiovanni, L. (2010) Diffusivity of propolis compounds in Polylactic acid polymer for the development of anti-microbial packaging films. *Journal of Food Engineering*, 98(3), 294-301. doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.12.028
33. Ohkita, T., ve Lee, S.H., (2006) Thermal degradation and biodegradability of poly (lactic acid)/corn starch biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 3009–3017. doi:10.1002/app.23425
34. Oliveira, M., Mota, C., Abreu, A. S., ve Nobrega, J. M. (2015) Development of a green material for horticulture. *Journal of Polymer Engineering*, 35(4), 401-406. doi:10.1515/polyeng-2014-0262
35. Palai, B., Mohanty, S., ve Nayak, S. K. (2021) A comparison on biodegradation behaviour of polylactic acid (PLA) based blown films by incorporating thermoplasticized starch (TPS) and poly (butylene succinate-co-adipate)(PBSA) biopolymer in soil. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(9), 2772-2788. doi:10.1007/s10924-021-02055-z
36. Palsikowski, P. A., Kuchnier, C. N., Pinheiro, I. F., & Morales, A. R. (2018). Biodegradation in soil of PLA/PBAT blends compatibilized with chain extender. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(1), 330-341. doi:10.1007/s10924-017-0951-3
37. Petinakis, E., Liu, X., Yu, L., Way, C., Sangwan, P., Dean, K., Bateman, S. ve Edward, G. (2010) Biodegradation and thermal decomposition of poly(lactic acid)-based materials reinforced by hydrophilic fillers. *Polymer Degradation and Stability*, 95(9), 1704–1707. doi:10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2010.05.027
38. Pillin, I., Montrelay, N., Bourmaud, A., ve Grohens, Y. (2008) Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly (lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*, 93(2), 321-328. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2007.12.005
39. Plastics Europe, (2017) An analysis of European plastics production, demand and waste data, Plastics – the Facts 2016, Plastics Europe – Association of Plastics Manufacturers. Brussels.
40. Rajesh, G., Prasad, A. R., ve Gupta, A. V. S. S. K. S. (2019). Soil degradation characteristics of short sisal/PLA composites. *Materials Today: Proceedings*, 18, 1-7. doi:10.1016/j.matpr.2019.06.270
41. Ren, Y., Hu, J., Yang, M., ve Weng, Y. (2019) Biodegradation behavior of poly (lactic acid)(PLA), poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT), and their blends under digested sludge conditions, *Journal of Polymers and the Environment*, 27(12), 2784-2792. doi:10.1007/s10924-019-01563-3
42. Rimoli, M. G., Avallone, L., De Caprariis, P., Galeone, A., Forni, F., ve Vandelli, M. A. (1999) Synthesis and characterisation of poly (D, L-lactic acid)–idoxuridine conjugate. *Journal of controlled release*, 58(1), 61-68. doi:10.1016/S0168-3659(98)00129-1
43. Rudnik, E., ve Briassoulis, D. (2010) Long-term biodegradability in soil of bio-based biodegradable polymers. In *International Conference on Agricultural Engineering-AgEng 2010: towards environmental technologies*, Clermont-Ferrand, France, 6-8 September 2010. Cemagref.

44. Rudnik, E., ve Briassoulis, D. (2011) Degradation behaviour of poly(lactic acid) films and fibres in soil under Mediterranean field conditions and laboratory simulations testing, *Industrial Crops and Products*, 33 (3) 648-658. doi:10.1016/j.indcrop.2010.12.031
45. Saeidlou, S., Huneault, M. A., Li, H., ve Park, C. B. (2012) Poly (lactic acid) crystallization, *Progress in Polymer Science*, 37(12), 1657-1677. doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005
46. Sander, M. (2019) Biodegradation of polymeric mulch films in agricultural soils: concepts, knowledge gaps, and future research directions, *Environmental science & technology*, 53(5), 2304-2315. doi:10.1021/acs.est.8b05208
47. Sangwan, P. ve Wu, D.Y., (2008) New insights into polylactide biodegradation from molecular ecological techniques. *Macromolecular Bioscience*, 8, 304-315. doi:10.1002/mabi.200700317
48. Sankauskaitė, A., Stygienė, L., Tumėnienė, M.D., Krauledas, S., Jovaišienė, L. ve Puodžiūnienė, R. (2014) Investigation of cotton component destruction in cotton/polyester blended textile waste materials, *Journal of Materials Science*, 20, 189-192. doi:10.5755/j01.ms.20.2.3115
49. Schneiderman, D. K. ve Hillmyer, M. A. (2017) 50th Anniversary Perspective: There Is a Great Future in Sustainable Polymers. *Macromolecules* 50(10): 3733-3749. doi:10.1021/acs.macromol.7b00293
50. Sedničková, M., Pekařová, S., Kucharczyk, P., Bočkaj, J., Janigová, I., Kleinová, A., Jochec-Mošková, D., Omaníková, L., Perďochová, D., Koutný, M., Sedlařík, V., Alexy, P. ve Chodák, I. (2018) Changes of physical properties of PLA-based blends during early stage of biodegradation in compost. *International Journal of Biological Macromolecules*, 113, 434-442. doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.02.078
51. Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A., ve Ahmed, S. (2008) Biological degradation of plastics: a comprehensive review. *Biotechnology advances*, 26(3), 246-265. doi:10.1016/j.biotechadv.2007.12.005
52. Shogren, R. L., Doane, W. M., Garlotta, D., Lawton, J. W., ve Willett, J. L. (2003) Biodegradation of starch/polylactic acid/poly (hydroxyester-ether) composite bars in soil. *Polymer degradation and stability*, 79(3), 405-411. doi:10.1016/S0141-3910(02)00356-7
53. Silva, T. F. D., Menezes, F., Montagna, L. S., Lemes, A. P., ve Passador, F. R. (2019) Effect of lignin as accelerator of the biodegradation process of poly (lactic acid)/lignin composites. *Materials Science and Engineering: B*, 251, 114441. doi:10.1016/j.mseb.2019.114441
54. Singhvi, M., ve Gokhale, D. (2013) Biomass to biodegradable polymer (PLA). *Rsc Advances*, 3(33), 13558-13568. doi:10.1039/C3RA41592A
55. Spiridon, I., Ursu, R. G., ve Spiridon, I. A. C. (2015) New polylactic acid composites for packaging applications: Mechanical properties, thermal behavior, and antimicrobial activity. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 20(8), 681-692. doi:10.1080/1023666X.2015.1081131
56. Stloukal, P., Kalendova, A., Mattausch, H., Laske, S., Holzer, C., ve Koutny, M. (2015) The influence of a hydrolysis-inhibiting additive on the degradation and biodegradation of PLA and its nanocomposites. *Polymer Testing*, 41, 124-132. doi:10.1016/j.polymertesting.2014.10.015

57. Tanjung, F. A., Arifin, Y., ve Husseinsyah, S. (2020) Enzymatic degradation of coconut shell powder-reinforced polylactic acid biocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 33(6), 800-816. doi:10.1177/0892705718811895
58. Tsuji, H., Echizen, Y., ve Nishimura, Y. (2006) Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly (l-lactide) and poly (ϵ -caprolactone). *Polymer degradation and stability*, 91(5), 1128-1137. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.007
59. Tsuji, H., ve Nakahara, K. (2002) Poly (L-lactide). IX. Hydrolysis in acid media , *Journal of Applied Polymer Science*, 86(1), 186-194. doi:10.1002/app.10813
60. Uzun, S. (2020) Farklı azot kaynaklarının topraktaki biyostimülasyon etkilerinin değerlendirilmesi. Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, *Yüksel Lisans Tezi*, 74s.
61. Valapaa, R., Pugazhenth, G. ve Katiyar, V., (2016) Hydrolytic degradation behaviour of sucrose palmitate reinforced poly(lactic acid) nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 89, 70–80. doi:10.1016/j.ijbiomac.2016.04.040
62. Vasile, C., Pamfil, D., Râpă, M., Darie-Niță, R. N., Mitelut, A. C., Popa, E. E., Popescu, P.A., Draghici, M.C., ve Popa, M. E. (2018) Study of the soil burial degradation of some PLA/CS biocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 142, 251-262. doi:10.1016/j.compositesb.2018.01.026
63. Wei, X. F., Bao, R. Y., Cao, Z. Q., Zhang, L. Q., Liu, Z. Y., Yang, W., Xie, B.H. ve Yang, M. B. (2014) Greatly accelerated crystallization of poly (lactic acid): cooperative effect of stereocomplex crystallites and polyethylene glycol. *Colloid and Polymer Science*, 292(1), 163-172. doi:10.1007/s00396-013-3067-x
64. Weng, Y. X., Jin, Y. J., Meng, Q. Y., Wang, L., Zhang, M., ve Wang, Y. Z. (2013a) Biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly (lactic acid)(PLA), and their blend under soil conditions. *Polymer Testing*, 32(5), 918-926. doi:10.1016/j.polymertesting.2013.05.001
65. Weng, Y. X., Wang, L., Zhang, M., Wang, X. L., ve Wang, Y. Z. (2013b) Biodegradation behavior of P (3HB, 4HB)/PLA blends in real soil environments. *Polymer testing*, 32(1), 60-70. doi:10.1016/j.polymertesting.2012.09.014
66. Wesch, C., Bredimus, K., Paulus, M., ve Klein, R. (2016) Towards the suitable monitoring of ingestion of microplastics by marine biota: A review. *Environmental pollution*, 218, 1200-1208. doi:10.1016/j.envpol.2016.08.076
67. Wu, Y. L., Wang, H., Qiu, Y. K., ve Loh, X. J. (2016) PLA- based thermogel for the sustained delivery of chemotherapeutics in a mouse model of hepatocellular carcinoma. *RSC advances*, 6(50), 44506-44513. doi:10.1039/C6RA08022G
68. Zamir, S. S., Fathi, B., Ajj, A., Robert, M., ve Elkoun, S. (2022) Biodegradation of modified starch/poly lactic acid nanocomposite in soil. *Polymer Degradation and Stability*, 199, 109902. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2022.109902
69. Zhang, J., Sato, H., Furukawa, T., Tsuji, H., Noda, I., ve Ozaki, Y. (2006) Crystallization behaviors of poly (3-hydroxybutyrate) and poly (L-lactic acid) in their immiscible and miscible blends. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(48), 24463-24471. doi:10.1021/jp065233c
70. Zhang, M., Meng, QY, Diao, X.Q. ve Weng, Y.X. (2016) Biodegradation behavior of PLA/PBAT blends. *China Plast* 30(8):79–86.

