



Syntetyczne modyfikowane folie polietylenowe i ich biodegradacja

Sylwia Łabużek, Bożena Nowak, Jolanta Pająk

Katedra Biochemii, Uniwersytet Śląski, Katowice

Synthetic modified polyethylene polymers and their biodegradation

Summary

In this paper, classification of commercial polymer depending on their ability to biodegradation and factors which influence biodegradation processes are described. The examples of modification of polyethylene with natural and synthetic polymers are presented. On the basis of polyethylene films modified with starch and synthetic polyester, the methods of biodegradation processes are shown.

Key words:

polyethylene, modification, biodegradation.

1. Wstęp

Polimery są związkami wielkocząsteczkowymi, zawierającymi tysiące identycznych lub podobnych chemicznie jednostek strukturalnych, zwanych merami. Liczba, rodzaj i sposób połączenia merów oraz stopień usieciowania polimeru, wpływają na właściwości chemiczne i fizyczne polimeru, oraz decydują o szybkości i stopniu jego degradacji.

Przez wiele lat produkcja polimerów syntetycznych ogniskowała się na otrzymywaniu związków trwałych, odpornych na warunki środowiska – polimerów stabilnych. Polimery te odznaczają się dobrymi właściwościami użytkowymi. Są lekkie, trwałe, elastyczne, wytrzymałe, nie przepuszczają wody i są odporne na warunki atmosferyczne. Ich charakter hydrofobowy powoduje, że są niedostępne dla hydrofilowych enzymów. Wykazują zatem odporność na biodegradację (1).

Adres do korespondencji

Sylwia Łabużek,
Katedra Biochemii,
Uniwersytet Śląski,
ul. Jagiellońska 28,
40-032 Katowice.

W czasie długotrwałego użytkowania materiałów polimerowych następuje jednak stopniowa utrata pierwotnych właściwości fizykochemicznych tych związków (2). Pod wpływem takich czynników jak: ciepło, woda, promieniowanie słoneczne, siły naprężenia, tlenki siarki, tlenki azotu, tlen, metale, mikroorganizmy w polimerach zachodzą nieodwracalne zmiany strukturalne, które powodują zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego lub zmianę składu chemicznego. Zmiany strukturalne mogą być wynikiem przemian chemicznych lub fizycznych dokonujących się w trakcie przetwórstwa, magazynowania oraz eksploatacji tworzyw. Procesy te nazywane są starzeniem tworzyw sztucznych (3).

W celu przedłużenia czasu użytkowania polimerów modyfikuje się je różnymi metodami fizycznymi i chemicznymi (4). Jedną z najważniejszych jest modyfikacja tworzyw za pomocą dodatków zwanych również środkami pomocniczymi do tworzyw sztucznych lub modyfikatorami polimerów (5). Dodawane w procesie przetwarzania nie powodują zmiany struktury molekularnej polimeru, a jedynie zmiany fizykochemiczne produktu końcowego. Do modyfikatorów antystarzeniowych zalicza się stabilizatory cieplne, antyutleniacze, stabilizatory świetlne oraz mikrobiocydy (6).

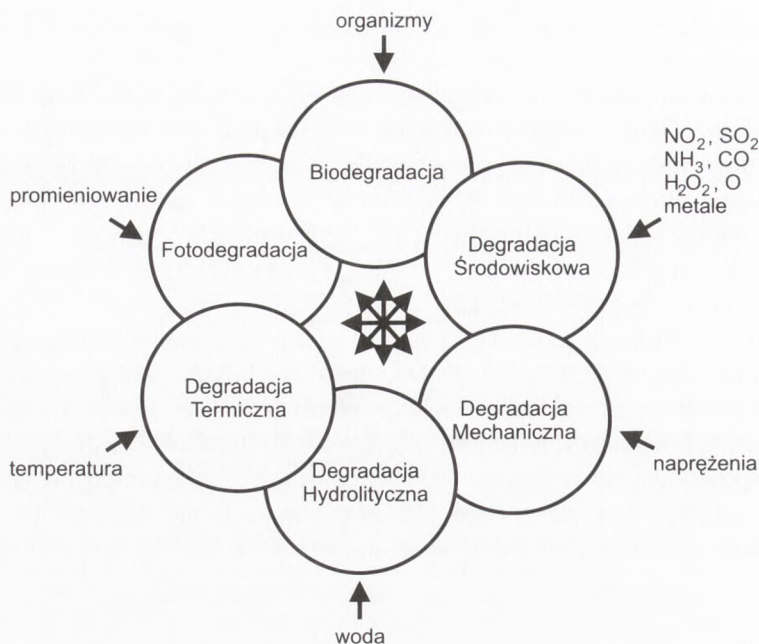
2. Degradacja polimerów

Polimery są w różnym stopniu podatne na degradację. Może ona zachodzić w wyniku działania czynników fizycznych, chemicznych, biologicznych (7,8) (rys. 1). Każdy typ degradacji polimeru różni się molekularnym mechanizmem (9), przy czym w degradację jednego rodzaju polimeru mogą być zaangażowane równocześnie różne mechanizmy.

Szybkość rozkładu polimerów zależy przede wszystkim od ich właściwości fizycznych i chemicznych. Bardziej podatne na degradację są polimery amorficzne niż o budowie krystalicznej. Szybciej degradowane są polimery o prostej budowie niż rozgałęzione. Im wyższa masa cząsteczkowa polimeru tym rozkład jest wolniejszy. Podatność na degradację uzależniona jest od obecności w cząsteczce określonych grup chemicznych. Łatwo hydrolizujące grupy estrowe, amidowe, mocznikowe determinują szybkość rozkładu polimeru. Występowanie grup funkcyjnych ma również znaczenie. Obecność innego związku wewnątrz polimeru, który ma ulec destrukcji odgrywa istotną rolę (10).

3. Polietylen i jego degradacja

Do polimerów stabilnych należy polietylen, polimer winylowy otrzymywany przez polimeryzację jednego z najtańszych surowców chemii organicznej etylenu. Polietylen stanowi około 34% całości, z około kilku tysięcy stosowanych na świecie odmian



Rys. 1. Różnorodność procesów powodujących degradację polimerów (starzenie się polimerów).

tworzyw sztucznych (11). Przyjmuje się, że polietylen jest prawie całkowicie odporny na destrukcyjne działanie środowiska, ponieważ nie ulega degradacji do małącząsteczkowych metabolitów w czasie życia ludzkiego (12-14).

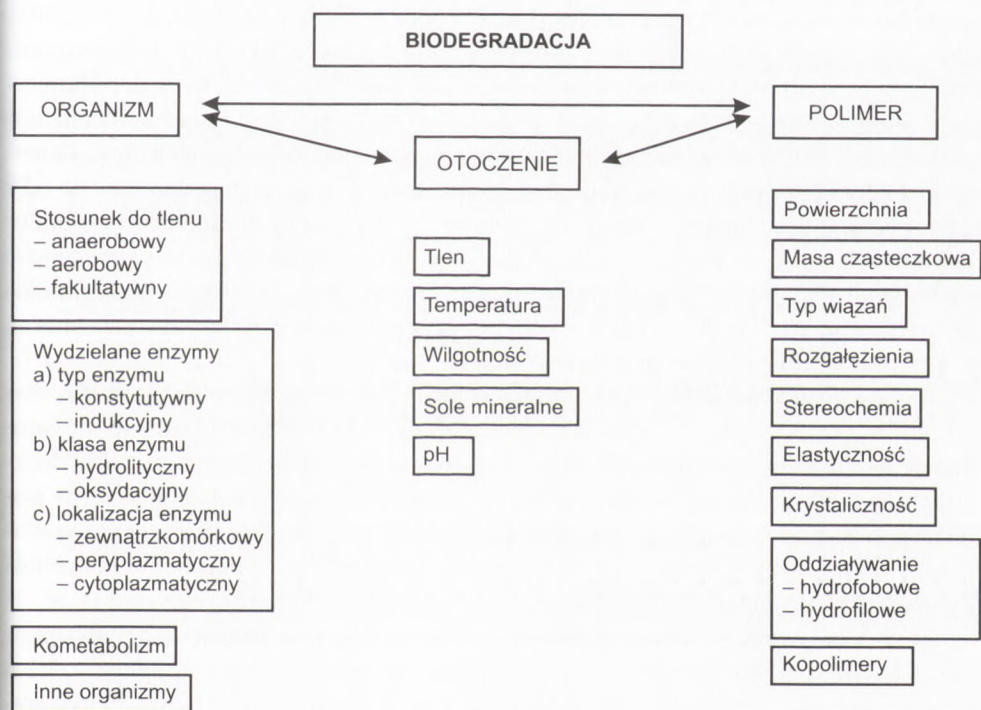
Po raz pierwszy mechanizm biodegradacji polietylenu przedstawili Albertson (15) i Hocking (16). Jest on zbliżony do β -oksydacji kwasów tłuszczowych i parafin. Za niezbędny początkowy etap rozkładu polietylenu uważa się abiotyczną oksydację łańcucha polimerowego na drodze fotooksydacji, termooksydacji, czy obróbki chemicznej (17-19). Biologiczna degradacja wyższych alkanów zawierających powyżej C_{44} poprzez β -oksydację jest utrudniona ze względu na długość łańcucha. „Endohydroliza” wiązań C-C w długich prostych lub rozgałęzionych łańcuchach jest niezbędna, aby polimer ulegał rozpadowi do nisko molekularnych oligomerów podatnych na biodegradację (19).

Głównym odbiorcą polietylenu jest przemysł opakowań. W Polsce od 1989 r. obserwowany jest gwałtowny wzrost zużycia opakowań. W 1994 r. ilość odpadów wynosiła 157 milionów ton, w tym szacuje się, że tworzywa syntetyczne stanowią 3-10% całkowitej masy odpadów i aż 30% ich objętości. Ilość ich wzrasta z roku na rok o około 3%. W szybkim tempie rośnie w związku z tym powierzchnia wysypisk. W ciągu 10 ostatnich lat powiększyła się dwukrotnie i zajmuje około 5000 ha. Dane te nie obejmują „dzikich” wysypisk. Opakowania z tworzyw zaśmiecają lasy, plaże, pobocza dróg, trasy turystyczne i ich okolice. Ich utylizacja staje się palącym problemem (20).

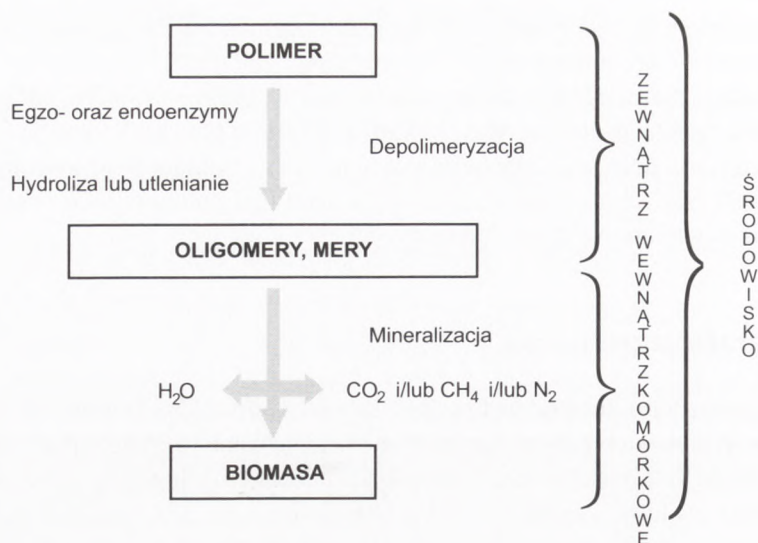
Rozwiązaniem jest wprowadzenie na rynek polimerów degradowalnych, ulegających destrukcji w środowisku, w którym mogą podlegać foto-, termo-, chemo- i biodegradacji. Fotodegradacja zachodząca pod wpływem promieni UV polega na wzbudzeniu reakcji rodnikowych, prowadzących do skracania łańcucha polimerowego. Chemiczna polega na pękaniu wiązań łańcucha polimerowego i zmniejszaniu ciężaru cząsteczkowego. Biologiczna na wykorzystaniu polimeru jako źródła energii i węgla dla organizmów degradujących.

4. Biodegradacja polimerów

Biodegradacja polimerów to procesy starzenia pod wpływem makro- i mikroorganizmów. Wpływ na biodegradację polimeru mają różne czynniki, pokazane na rysunku 2. Może ona następować w wyniku procesów mechanicznych wynikających z aktywności owadów i gryzoni, dla których polimer nie jest źródłem pożywienia. Mechaniczne rozdrobnienie prowadzi do rozerwania łańcucha polimeru na krótkie fragmenty, zmniejszając jego masę cząsteczkową i liczbę rozgałęzień, przez co staje się on dostępniejszy dla ataku mikroorganizmów (20-22). Właściwy proces biode-



Rys. 2. Czynniki decydujące o biodegradacji polimerów.

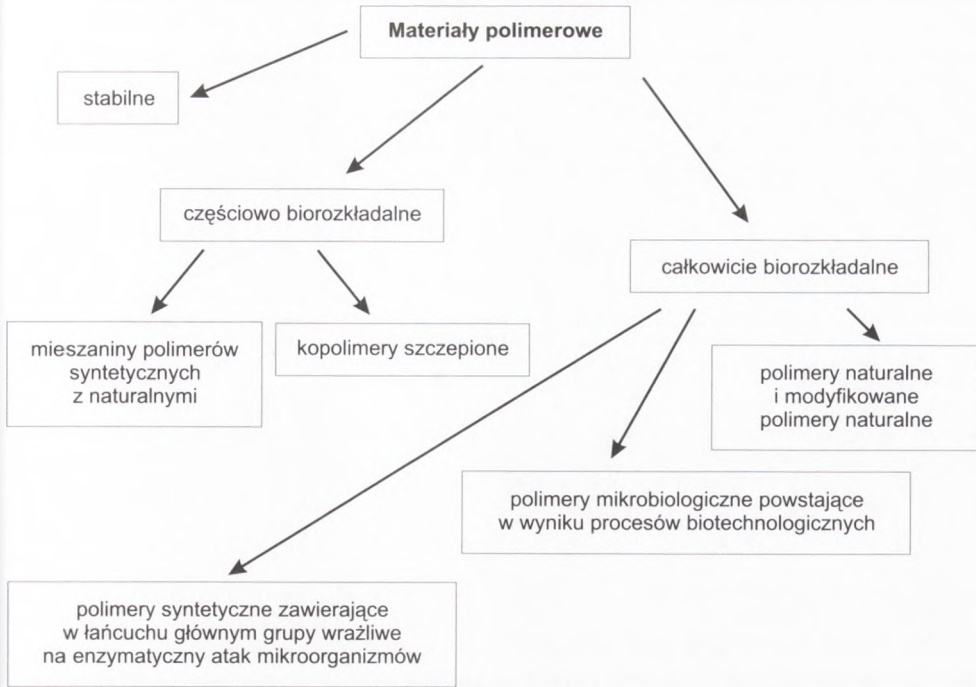


Rys. 3. Podstawowe etapy biodegradacji polimerów.

gradacyjny przebiega w wyniku kolonizacji powierzchni polimeru przez grzyby mikroskopowe i bakterie. W sprzyjających warunkach dla ich rozwoju, w obecności tlenu, wilgoci, mikroelementów w odpowiedniej temperaturze i pH mikroorganizmy (rys. 3) wydzielają zewnątrzkomórkowe enzymy inicjujące proces depolimeryzacji. Mogą to być egzoenzymy, odcinające pojedyncze mery od końca łańcucha lub endoenzymy tworzące wiele oligomerów, tnąc określone wiązania wewnątrz łańcucha (20,23,24). Polimery ze względu na podatność na biodegradację dzielimy na trzy klasy (rys. 4), odpowiadające kolejnym stopniom rozwoju tych materiałów: polimery naturalne na przykład polisacharydy, białka oraz lipidy. Polimery syntetyczne biodegradowalne i polimery najnowszej generacji, powstałe w procesach biotechnologicznych, w których wykorzystano naturalne procesy syntezy polimerów jak synteza kwasu polihydroksymasłowego (PHB) (25).

Modyfikowany polietylen zaliczany jest do materiałów biorozpraszalnych. Do modyfikacji polietylenu, w celu przyśpieszenia ich biodegradacji, stosuje się substancje pochodzenia naturalnego, takie jak skrobia, celuloza oraz kwasy polihydroksyalkanowe lub biodegradowalne polimery syntetyczne, na przykład alifatyczne poliestry, polikaprolaktony, polietera oraz poliuretany. Związki te zawierają grupy wodorotlenowe, karboksylowe, estrowe, eterowe lub amidowe, podatne na mikrobiologiczny atak enzymatyczny (26,27).

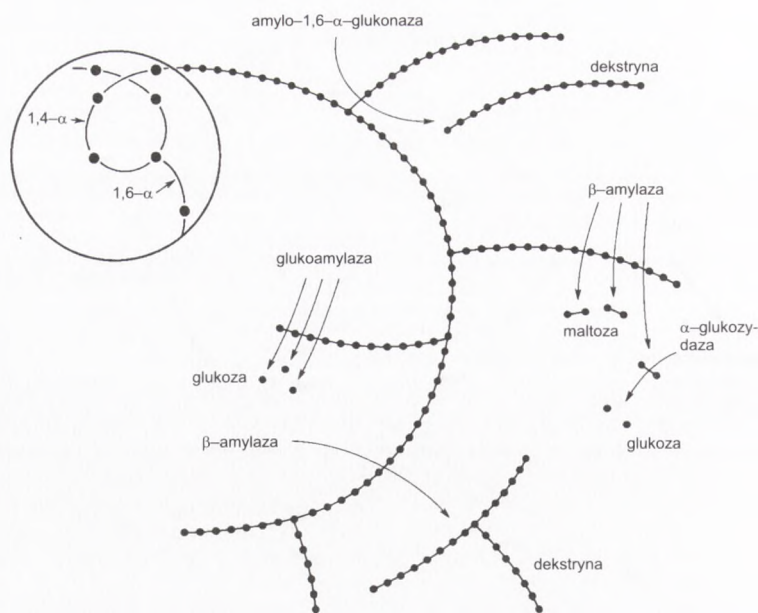
Skrobia jest węglowodanem zapasowym występującym w komórkach roślinnych. Polisacharyd ten jest mieszaniną dwóch glukanów amylozy i amylopektyny. Jako produkt naturalny łatwo ulega biodegradacji z wytworzeniem wody i dwutlenku węgla. W mikrobiologicznej, zewnątrzkomórkowej degradacji skrobi uczestniczą czte-



Rys. 4. Podział polimerów w zależności od ich podatności na biodegradację.

ry rodzaje amylaz. α -amylaza zwana inaczej endoamylazą, β -amylaza zwana egzoamylazą, amylo- α -1,6-glukozydaza oraz glukozydaza (rys. 5). Zdolność do wydzielania zewnątrzkomórkowych enzymów amylolitycznych jest szeroko rozpowszechniona wśród mikroorganizmów i trudno wskazać mikroflorę swoicie degradującą skrobię. W znacznych ilościach enzymy te wydzielają grzyby rodzaju *Aspergillus*. Wśród bakterii do aktywnych producentów amylaz można zaliczyć niektóre gatunki z rodzaju *Bacillus*, kilku przedstawicieli rodzaju *Pseudomonas* i niektóre promieniowce z rodzaju *Streptomyces*. W warunkach beztlenowych skrobia jest rozkładana przede wszystkim przez sacharolityczne bakterie z rodzaju *Clostridium*. Miejscem takiego rozkładu są gleby mocno nasycone wodą (28).

Mieszanki polimerów oparte na skrobi można podzielić na dwie grupy różniące się strukturą, sposobem otrzymywania i mechanizmem degradacji. Pierwsza grupa obejmuje mieszanki zawierające od 6 do 15%, a druga od 40 do 60% skrobi. W mieszaninach należących do pierwszej grupy skrobia występuje jako napełniacz, zachowuje swoją strukturę i postać. Nie jest jednak całkowicie rozkładana w procesie biodegradacji ponieważ znaczna powierzchnia hydrofobowych polimerów syntetycznych uniemożliwia hydrofilowym enzymom dostęp do skrobi zawartej w głębi tworzywa. Degradacji ulega tylko jego warstwa powierzchniowa. Folie polietylenowe z niewielkim dodatkiem skrobi stosuje się jako opakowania żywności. Nie rozwijają

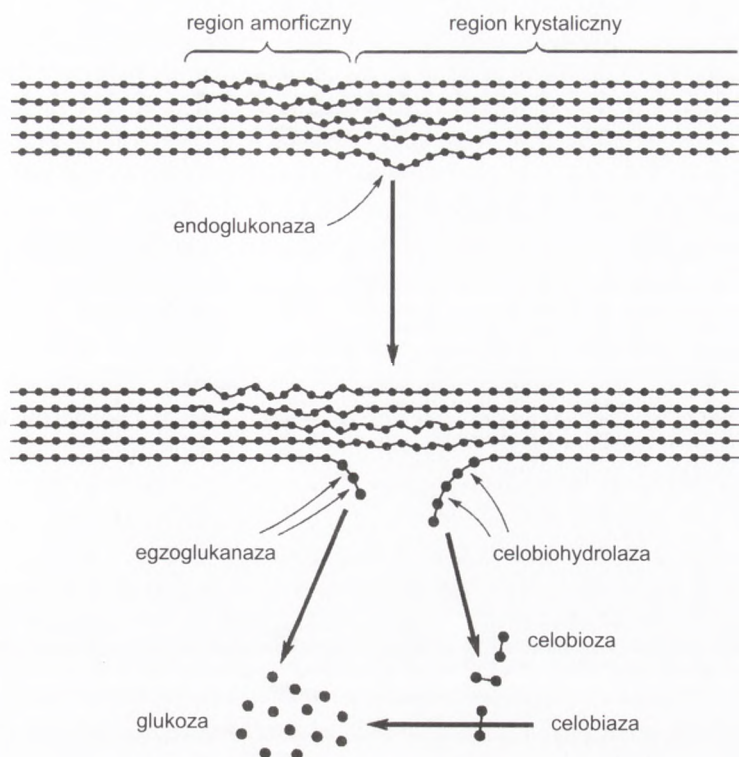


Rys. 5. Hydrolityczna biodegradacja skrobi.

się na nich bakterie chorobotwórcze, a dodatek skrobi jest czynnikiem umożliwiającym przepuszczanie pary wodnej i azotu.

W materiałach o dużej zawartości skrobi jest ona całkowicie dostępna dla mikroorganizmów powodujących biodegradację, jednak duży udział polisacharydu w materiale pogarsza właściwości mechaniczne tworzywa. W związku z tym do wytwarzania tworzyw zawierających ponad 40% skrobi używa się zmodyfikowanej bezpostaciowej skrobi termoplastycznej. W wyniku jej biodegradacji pozostała, porowata matryca tworzywa o zwiększonej powierzchni kontaktu ze środowiskiem staje się bardziej krucha i ulega rozdrobnieniu (28).

W przemyśle tworzyw sztucznych skrobia jest najczęściej stosowanym napełniaczem polimerów syntetycznych takich jak polietylen, polipropylen, poli(alkohol winylowy) (PVA), polistyren czy poliuretany. Bioflex[®] uzyskuje się przez zmieszanie polietylenu niskiej gęstości ze skrobią naturalną lub modyfikowaną. Do produkcji opakowań stosuje się polietylen z domieszką skrobi surowej. Mater-Bi wytwarzany z PVA i skrobi odznacza się dobrymi właściwościami mechanicznymi. Stosowany do wyrobu folii opakowaniowych oraz materiałów opatrunkowych. Z kolei Poly-NOVON[®], będący kopolimerem alkoholu winylowego i etylenu tworzy ze skrobią kompleksy inkluzyjne i łączy się z nią wiązaniami wodorowymi. Stopień biodegradacji takiego tworzywa maleje wraz ze wzrostem zawartości amylozy skompleksowanej z kopolimerem syntetycznym (28).



Rys. 6. Biodegradacja celulozy.

Tworzywa modyfikowane skrobią stosowane są do produkcji toreb na zakupy i odpadki, opakowań, materiałów ogrodniczych, mikrokomórkowych pianek, a nawet degradowalnych dołków golfowych.

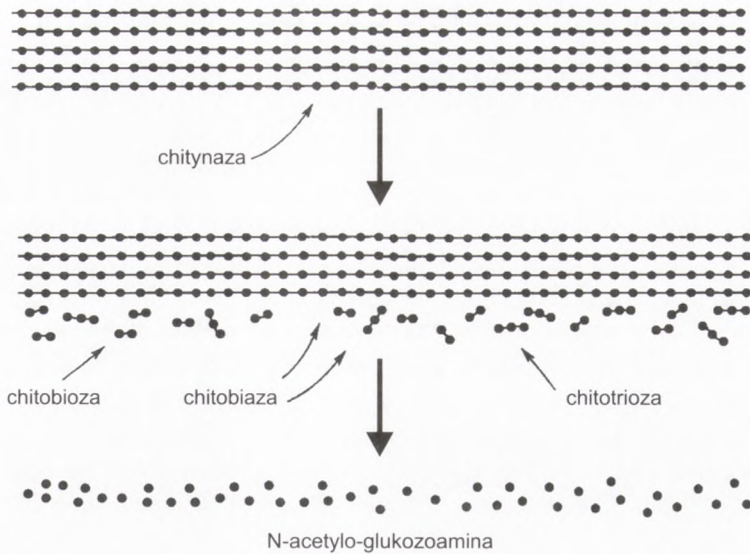
Innym polisacharydem wykorzystywanym do modyfikacji materiałów syntetycznych jest celuloza, która stanowi podstawowy składnik roślin. Enzymatyczne rozszczepienie celulozy katalizowane jest przez kompleks enzymów celulolitycznych w skład którego wchodzi: endo- i egzo- β -1,4-glukanaza, celobiohydrolaza oraz β -glukozydaza (rys. 6). Degradacja celulozy do wody i dwutlenku węgla w warunkach tlenowych zachodzi z udziałem grzybów, miksobakterii i bakterii właściwych. Wśród grzybów wyróżniają się gatunki rodzajów *Fusarium* i *Chaetomium*. W warunkach beztlenowych celulozę rozkładają bakterie mezofilne i termofilne oraz nieliczne grzyby i pierwotniaki. Produktami fermentacji celulozy są: etanol, octan, mleczan, mrówczan, wodór cząsteczkowy i dwutlenek węgla.

Celuloza, pomimo że jest najobficiej występującym związkiem organicznym w całej biosferze, zawierającym więcej niż połowę całego węgla organicznego, ze względu na nierozpuszczalność, nie nadaje się do bezpośredniego wykorzystania

w przemyśle tworzyw sztucznych. Nierozpuszczalność oraz duża wytrzymałość mechaniczna celulozy wynikają z obecności między- i wewnątrzcząsteczkowych mostków wodorowych (28). Jednym ze sposobów umożliwiających przetwórstwo nierozpuszczalnej celulozy jest jej modyfikacja chemiczna, prowadząca do otrzymania rozpuszczalnych pochodnych w reakcjach estryfikacji lub eteryfikacji grup alkoholowych cząsteczki. Modyfikacja zmienia właściwości fizykochemiczne polisacharydu i zmniejsza szybkość jego biodegradacji. Im wyższy stopień substytucji celulozy tym mniejsza podatność tworzywa na rozkład mikrobiologiczny. Z octanu celulozy otrzymuje się tworzywa o nazwach handlowych Bioceta[®] oraz EnviroPlastic[®]-Z, stosowane głównie do wyrobu folii opakowaniowych, opravek okularowych oraz materiałów tekstylnych. Obecnie prowadzone są badania nad możliwością sporządzania folii z estrów i eterów celulozy w połączeniu z lipidami, mogących znaleźć zastosowanie jako opakowania żywności mrożonej. Mieszaniny polimerów syntetycznych z celulozą uzyskuje się metodą kopolimeryzacji szczepionej. Polega ona na przyłączeniu bocznych łańcuchów polimeru syntetycznego do łańcuchów celulozy. Takim kopolimerem jest Biocellat[®], ulegający całkowitemu rozkładowi w ciągu 12-18 miesięcy.

Alternatywą otrzymywania, często zanieczyszczonej ligninami, celulozy z materiału roślinnego jest uzyskiwanie tego polimeru w procesach biosyntezy bakteryjnej (28). Producentami celulozy są niektóre bakterie, w tym *Acetobacter xylinum* i *Sarcina ventriculi*. Włókna celulozy syntetyzowane są na wewnętrznej powierzchni błony cytoplazmatycznej, a ich eksport na zewnątrz komórki następuje za pośrednictwem porów rozmieszczonych wzdłuż długiej osi komórki. Fibryle celulozowe tworzą otoczkę bakteryjną, lub tak jak u *Agrobacterium*, wraz z β -glukanem współuczestniczą w przyleganiu do ścian komórkowych roślin. Unikatowe właściwości celulozy bakteryjnej, do których można zaliczyć dużą czystość chemiczną, rozwiniętą powierzchnię wewnętrzną, zdolność do tworzenia silnych wiązań wodorowych, zdolność do tworzenia mieszanin z innymi polimerami i włóknami, wysoką zdolność sorpcyjną i adhezyjną oraz podatność na biodegradację, wpływają na jej szerokie zastosowanie w medycynie, elektronice, przemyśle spożywczym oraz w procesach filtracyjnych (28).

Chityna jest uważana za drugi po celulozie najpowszechniej występujący polisacharyd na ziemi. Zawiera powtarzające się jednostki zbudowane z 2-acetamido-2-deoksy- β -D-glukozy, połączonych wiązaniami β -1,4 glikozydowymi. Jest materiałem podporowym u roślin i zwierząt oraz stanowi podstawowy składnik ściany komórkowej workowców i podstawczaków. Wśród bakterii rozkładających ten polimer dominują bakterie z rodzaju *Flavobacterium*, *Bacillus*, *Cytophaga* i *Pseudomonas*. Grzybami degradującymi chitynę są gatunki z rodzaju *Aspergillus*, *Mucor*, *Mortierella*. Rozkład odbywa się dzięki enzymom zewnątrzkomórkowym (rys. 7). Są to chitynaza i chitobiaza. Proces degradacyjny polega prawdopodobnie na równoczesnym ataku chitynazy w wielu miejscach polimeru, prowadząc do powstania chitobiozy i chitotriozy oraz niewielkiej ilości N-acetyloglukozaminy. *Absidia coerulea* degraduje chity-



Rys. 7. Biodegradacja chityny.

nę do chitozanu. Związek ten jest poliglukozaaminą i powstaje na drodze deacetylacji chityny (22).

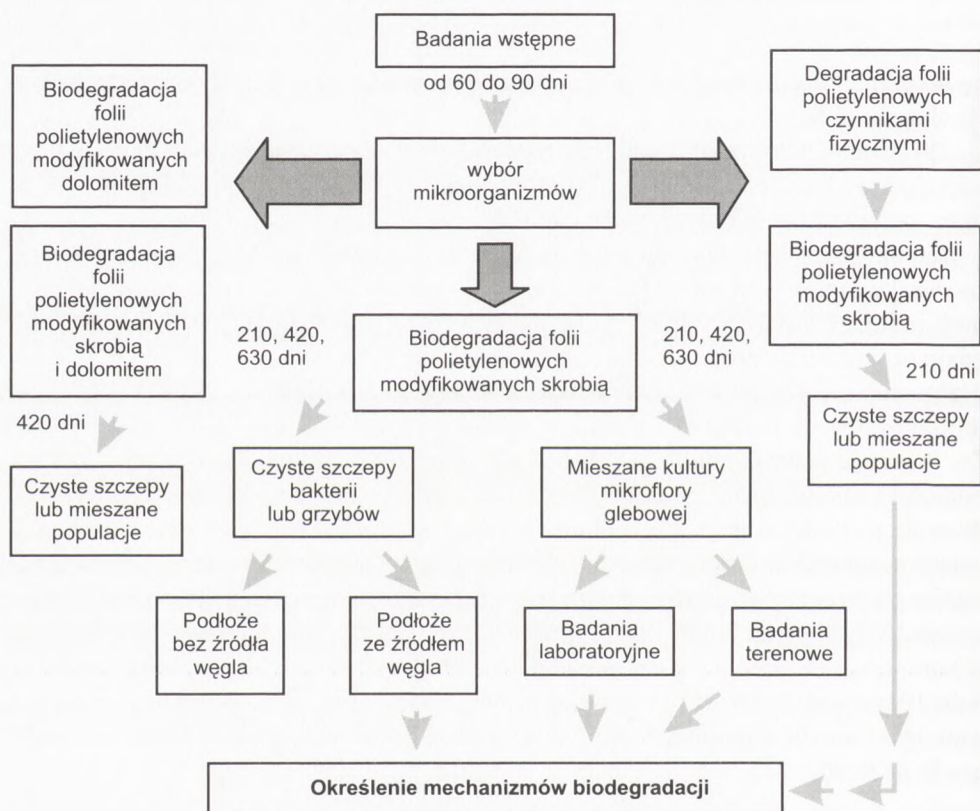
Do drugiej klasy polimerów biorozkładalnych należą polimery syntetyczne zawierające w łańcuchu głównym grupy wrażliwe na atak mikroorganizmów. Są to m.in. polialkohole, polietyry oraz poliestry (22,27).

Największą grupę syntetycznych polimerów biorozkładalnych stanowią poliestry zawierające mery —O—R—CO— lub $\text{—O—R}^I\text{—OCO—R}^{II}\text{—CO—}$. Do grupy alifatycznych poliestrów należy Bionolle o ogólnym wzorze $[\text{O—(CH}_2\text{)}_m\text{—O—CO—(CH}_2\text{)}_n\text{—CO—}]_x\text{—OH}$, gdzie m jest liczbą grup metylenowych w jednostce glikolowej, natomiast n oznacza liczbę grup metylenowych w jednostce kwasu dwukarboksylowego (28,29). Został wyprodukowany na początku lat dziewięćdziesiątych przez firmę Showa Highpolymer Co. Powstaje w wyniku polikondensacji glikoli (glikolu polietylenowego lub 1,4-butanodiolu) z alifatycznymi kwasami dwukarboksylowymi, bursztynowym i adypinowym. Bionolle to biały, krystaliczny polimer o dużej wytrzymałości, z wyglądu przypominającym polietylen niskiej gęstości. Charakteryzuje się wysoką termoplastycznością, niskim ciężarem cząsteczkowym oraz niską temperaturą topnienia. W badaniach przeprowadzonych przez Fujimaki (28) dowiedziono, że całkowita biodegradacja Bionolle w kompoście i w glebie wahała się od 6 do 24 tygodni. W osadzie czynnym trwała od 8 do 10 tygodni. Dzięki takim właściwościom poliester nadaje się do produkcji opakowań oraz modyfikacji polietylenu i innych poliolefin w celu przyspieszenia ich biodegradacji (28,30,31).

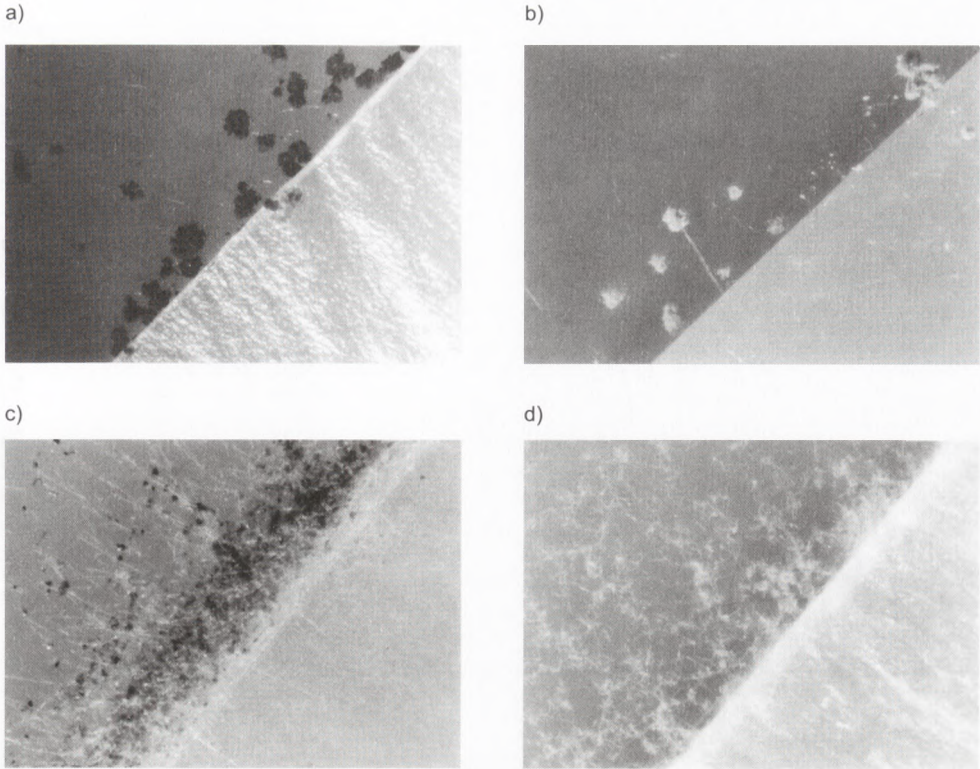
5. Badania biodegradacji modyfikowanych folii polietylenowych

Dla oceny stopnia podatności na biodegradację różnych tworzyw handlowych prowadzone są badania laboratoryjne lub terenowe. Poddawane są im próbki folii tworzywa (32-34), które umieszcza się w określonych podłożach stałych i zaszczenia mikroorganizmami – czystymi szczepami różnych grzybów mikroskopowych, bakterii lub ich mieszanymi populacjami (32-34). Stosowane są w tych badaniach mikroorganizmy, gdyż to one przeprowadzają właściwy proces biodegradacji. Niekiedy folie przed poddaniem działaniu mikroorganizmów bada się ich foto-, termo- lub fototermodegradację, czyli poddaje procesowi starzenia. (34). Przykładowy schemat badań folii polietylenowej modyfikowanej skrobią i dolomitem zilustrowano na rysunku 8 (34).

Badania wstępne miały na celu wybór drobnoustrojów charakteryzujących się największą aktywnością biodegradacyjną. Mikroorganizmy mogą pochodzić z różnych kolekcji lub być izolowane, na przykład z wysypiska śmieci. Do wyboru mikro-



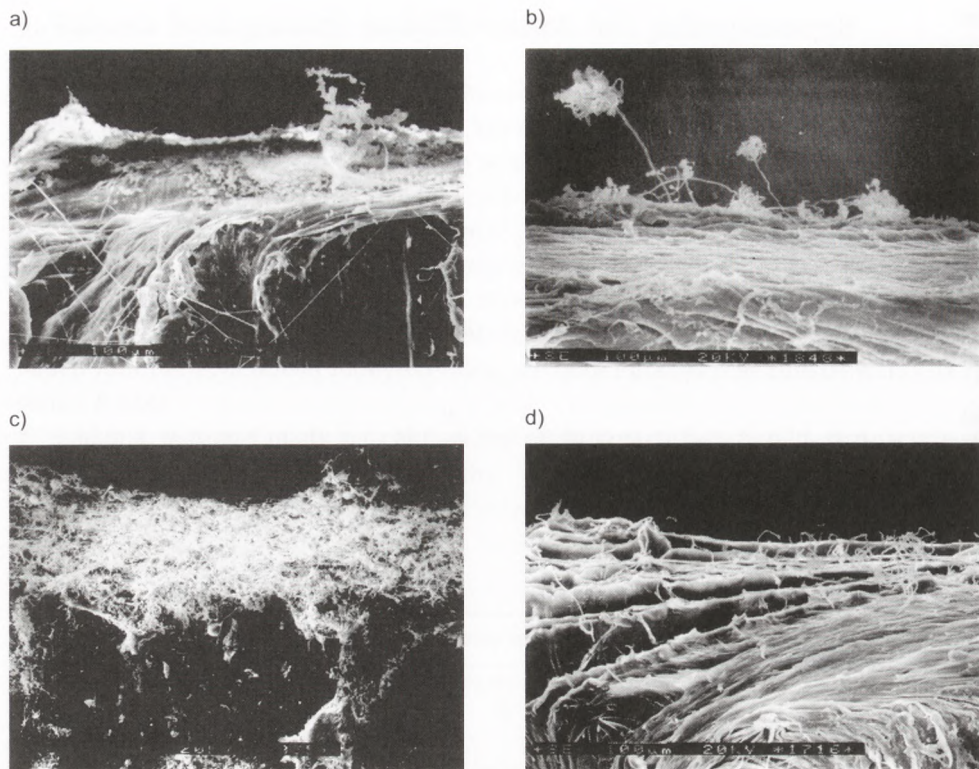
Rys. 8. Schemat badań biodegradacyjnych na przykładzie modyfikowanego polietylenu.



Rys. 9. Wzrost grzybów mikroskopowych na folii polietylenowej modyfikowanej 30% bionolle (poliestrem) przez różne gatunki grzybów mikroskopowych po 28 dniach inkubacji: a) *Aspergillus niger*, b) *Trichoderma viride*, c) *Aspergillus terreus*, d) *Paecilomyces varioti*.

organizmów stosowana jest metoda wizualna (32). W metodzie tej makroskopowo obserwowany jest wzrost mikroorganizmów na foliach (rys. 9) po okresie kondycjonowania na pożywkach stałych oraz oznaczany jest ubytek masy polimerów. Zazwyczaj stosuje się 4-tygodniowy czas kondycjonowania lub jego wielokrotność (32). W badaniach, w których stosowane są bakterie używa się podłoża agarowego, a w badaniach z grzybami mikroskopowymi podłoża Czapek-Doxa (33,34), tak modyfikowanego, aby folia stanowiła główne źródło węgla i energii lub podłoże krzemionkowe (32).

Proces biodegradacji można śledzić mierząc ubytek masy folii, rozkład mas cząsteczkowych (średniej wagowej i średniej liczbowej masy cząsteczkowej) metodą wysokotemperaturowej chromatografii żelowej (GPC), zmiany wytrzymałościowe folii oraz pojawianie się nowych grup funkcyjnych lub wiązań chemicznych metodą spektrofotometrii w podczerwieni (FTIR). Zastosowanie mikroskopii elektronowej pozwala na ujawnienie zmian powierzchni folii w porównaniu z próbami kontrolnymi (folia polietylenu, napelniacza) oraz ilustruje różnice w mechanizmach biodegrada-



Rys. 10. Zdjęcia z mikroskopu skaningowego folii polietylenowej modyfikowanej 30% poliuretanu (bionolle) po 84 dniach inkubacji z grzybami mikroskopowymi: a) *Aspergillus niger*, b) *Aspergillus terreus*, c) *Penicillium funiculosum*, d) *Penicillium ochrochloron*.

cji z udziałem różnych drobnoustrojów (rys. 10). Zmiany powierzchni widoczne są w postaci szczelin, dziur lub łuszczenia folii.

W badaniach biodegradacyjnych folii polietylenowych, modyfikowanych różnymi stężeniami skrobi (od 2,5 do 50%) oraz folii modyfikowanych poliuretanem bionolle (od 10 do 60%) wykazano, że najpierw rozkładany był wypełniacz (skrobia, poliuretan), a dopiero potem rozpoczął się atak mikroorganizmów na polietylen (32,34). Szybkość biodegradacji rosła ze zwiększeniem stężenia napelniacza. Dopiero 30% stężenie napelniacza w folii powodowało, że po około 60 do 90 dniach biodegradacji, obserwowana była biodegradacja obu komponentów polietylenu i poliuretanu, czy skrobi. Aktywność biodegradacyjna grzybów mikroskopowych była wyższa niż bakterii, a mieszane populacje nie zawsze degradowały folie szybciej niż czyste kultury. Mechanizmy degradacji były również odmienne przy zastosowaniu różnych gatunków mikroorganizmów. Na przykład degradacja polietylenu przez *Aspergillus niger* i *Penicillium ochrochloron* następowała poprzez utlenienie łańcucha polimerowego, które prowadziło do powstawania grup CH_2 połączonych z grupą $\text{C} = \text{O}$. Szczepy

Aspergillus terreus i *Trichoderma viride* nie degradowały polietylenu, a jedynie poliester. *Penicillium funiculosum* natomiast powodował powstawanie wiązań C = C co świadczyło o zachodzącym procesie redukcji głównego łańcucha polietylenu. Procesy abiotyczne przyspieszały biodegradację folii modyfikowanych. Najmniejszy wpływ ujawniał się przy wstępnym traktowaniu folii promieniami UV, a największy przy zastosowaniu fototermodegradacji (32,33).

Literatura

- Nowak B., Pająk J., Łabużek S., (2003), *Problemy Ekologii*, 2, 65-68.
- Ciabach J., (1994), *Badania dotyczące starzenia i stabilizacji współczesnych werniksów malarskich*, Wyd. UMK, Rozprawy, Toruń.
- Kaczmarek H., (1998), *Efekty przyspieszenia fotochemicznego rozkładu polimerów przez substancje małej wielkośćesteczki*, Wyd. UMK, Rozprawy, Toruń.
- Żuchowska D., (2000), *Polimery konstrukcyjne*, WNT, Warszawa.
- Polska Norma PN-88/C-89103/14, Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, grupa katalogowa 1020.
- Chen D. R., Bei J. Z., Wang S. G., (2000), *Polym. Degrad. Stab.*, 67, 455-459.
- Albertsson A. Ch., Karlsson S., (1988), *Appl. Polym. Sci.*, 35, 1289-1302.
- Wool R. P., Peanasky J. S., Long J. M., Goheen S. M., (1990), *Degradable materials*, CRC Press, Boston, 515-544.
- Johnson K. E., Pometto A. L., Nikotov Z. L., (1993), *Appl. Environ. Microbiol.*, 58, 1155-1161.
- Niekraszewicz A., (1993), *Polimery*, 2, 399-404.
- Czaja K., (1995), *Mat. Konf. Polimery-Środowisko-Recykling*, Wyd. PSz, 133-137.
- Kim M., Pometto A. L., Johnson K. E., Fratzke A. R., (1994), *J. Environ. Polym. Degrad.*, 2, 27-38.
- Klecan T., Kurcok M., Szewczyk P., Łabużek S., Gorbz P., (1996), *Ekoplast*, 3, 44-48.
- Ohtake Y., Kobayashi T., Asabe H., Murakami N., (1998), *Polym. Degrad. Stab.*, 60, 79-84.
- Albertsson A. Ch., (1987), *Polym. Degrad. Stab.*, 18, 73-87.
- Hockking P. P., (1992), *J. Macromol. Sci. Rev.-C*, 35, 32-34.
- Cotten G. R., Sacks W., (1963), *J. Polym. Sci.*, 1, 1345-1346.
- Albertsson A. Ch., Karlsson S., (1991), *Macrom. Chem. Symp.*, 48/49, 395-402.
- Peanasky J. S., Long J. H., Wool R., (1991), *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 29, 565-568.
- Kaczmarek H., (1997), *Polimery*, 42, 521-531.
- Chandra R., Rustgi R., (1997), *Polym. Degrad. Stab.*, 56, 185-202.
- Chandra R., Rustgi R., (1998), *Porg. Polym. Sci.*, 23, 1273-1335.
- Scott G., (2000), *Polym. Degrad. Stab.*, 68, 1-7.
- Krupp I. R., Jewell W. J., (1992), *Environ. Sci. Technol.*, 26, 50-58.
- Leszczyński W., (1999), *Biotechnologia*, 2, 50-61.
- Heyde M., (1998), *Polym. Degrad. Stab.*, 59, 3-6.
- Nowak B., Pająk J., Łabużek S., (2003), *Problemy Ekologii*, 3, 110-114.
- Fujimaki T., (1998), *Polym. Degrad. Stab.*, 59, 209-214.
- Yokota Y., Ishioka R., Moteki Y., Watanabe N., (1994), in: *Biodegradable Plastics and Polymers*, Elsevier Science B.V., Japan.
- Zainuddin N., Razzak M. T., Yoshii F., Ishii S., (1999), *Polym. Degrad. Stab.*, 63, 311-320.
- Zhou M., Takayanagi M., Yoshida Y., Ishii S., Noguchi H., (1999), *Polym. Bull.*, 42, 419-425.
- Łabużek S., Pająk J., Nowak B., Majdiuk E., (2001), *Zesz. Nauk. PŚI., Chemia*, 46, 207-211.
- Łabużek S., Pająk J., Nowak B., Majdiuk E., Karcz J., (2002), *Polimery*, 4, 256-261.
- Gorbz P., (2000), *Biodegradacja modyfikowanych folii polietylenowych przez wybrane szczepy bakterii i grzybów*, Rozprawa doktorska, UŚI., Katowice.