

Biodegradowalne tworzywa opakowaniowe

Wacław Leszczyński
Katedra Technologii Rolnej
i Przechowalnictwa
Akademia Rolnicza
Wrocław

Postęp techniczny i rozwój gospodarczy powodują wzrost liczby gotowych wyrobów i produktów konfekcjonowanych na rynku, co wiąże się ze zwiększeniem zapotrzebowania na opakowania. Do produkcji opakowań stosuje się szkło, metale, drewno, tekturę, papier i tworzywa syntetyczne.

Tworzywa syntetyczne w ciągu ostatnich 20 lat w znacznej mierze zastąpiły wcześniej stosowane inne materiały opakowaniowe. Były one łatwe w obróbce technicznej, otrzymane z nich produkty odznaczały się bardzo dobrymi właściwościami funkcjonalnymi (lekkość, wytrzymałość, trwałość, elastyczność, nieprzepuszczalność wody i gazów itp.). Ich stosowanie pozwalało też oszczędzać deficytowe surowce, np. drewno używane do produkcji papieru (aspekt ekologiczny). Były one poza tym tańsze od innych materiałów, a koszty ich produkcji malały w miarę postępu technicznego. Zastąpienie aktualnie produkowanych opakowań z tworzyw syntetycznych, opakowaniami z innych materiałów spowodowałoby powiększenie ich kosztów o 200% oraz wzrost masy powstałych z nich odpadów o 400%, a objętości o 250% (1).

Większość tworzyw syntetycznych otrzymywana jest z produktów przerobu ropy naftowej. Dominują wśród nich poliolefiny (ok. 65%) (2). Jedną z podstawowych i uznanych za korzystną, cech tworzyw — odporność na działanie niekorzystnych czynników środowiska — okazała się przyczyną groźby katastrofy ekologicznej. W środowisku naturalnym brak jest organizmów posiadających enzymy rozkładające wiązania między węglami syntetycznych długich łańcuchów węglowodorów alifatycznych (3). Praktycznie zatem tworzywa te nie ulegają biodegradacji i z roku na rok zwiększa się ich masa na wysypiskach odpadów (i poza nimi). W Polsce masa zużytych opakowań obciążających środowisko naturalne wynosi ok. 1400 tys. ton rocznie, z czego 20% stanowią opakowania z tworzyw syntetycznych (4). Wynika stąd, że ilość takich nierozkładalnych odpadów wzrasta co roku o kolejne 280 tys. ton. W krajach wyżej uprzemysłowionych ilości te są wielokrotnie większe. W Polsce masa zużytych opakowań przypadająca rocznie na jednego mieszkańca wynosi 35,0 – 37,8 kg (4), czyli opakowań z tworzyw syntetycznych nieco ponad 7 kg. W Europie Zachodniej masa zużytych opakowań z samych

tworzyw syntetycznych wynosi średnio 24 kg na jednego mieszkańca, a np. w Belgii aż 50 kg (5).

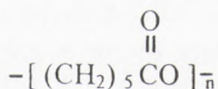
Odpady z tworzyw syntetycznych mogą być utylizowane w różny sposób. Można stosować powtórne wykorzystanie opakowań, co wiąże się z problemami ich zbiórki oraz zapewnienia ich czystości i odpowiedniego stanu sanitarnego. Można też prowadzić odzyskanie (recykling) materiałowe (z odzyskiem surowca do powtórnej produkcji) limitowany przez zbiórkę i segregację odpadów, koszty ich przetwarzania i niższą jakość uzyskanego materiału. Odpady można też poddawać odzyskiwaniu chemicznemu (rozłożenie polimerów na związki o niższej masie molowej) lub energetycznemu (spalanie z odzyskiem energii cieplnej). Metody te wymagają łożenia wysokich nakładów na specjalne instalacje (zwłaszcza wychwytyjące powstające, np. przy spalaniu toksyczne substancje) i koszty eksploatacji (6). W Europie Zachodniej odzyskiwaniu, głównie energetycznemu poddaje się ok. 20% odpadów z tworzyw syntetycznych (7), w Polsce ok. 1,3% (8). Zdecydowana zatem większość tych odpadów musi być składowana na wysypiskach odpadów, powiększając ich powierzchnie i koszty utrzymania.

Rozwiązaniem problemu odpadów jest wprowadzenie nowych tworzyw opakowaniowych ulegających degradacji w środowisku na drodze procesów chemicznych, fotochemicznych lub biologicznych.

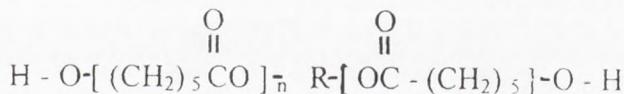
Rozkład chemiczny lub fotochemiczny tworzyw zachodzi wskutek dodatku do nich określonych substancji chemicznych, które w określonych warunkach (światło, zwłaszcza w zakresie nadfioletu, wilgoć itp.) inicjują reakcje, w wyniku których następuje rozrywanie łańcuchów polimerów. Powstałe niskocząsteczkowe produkty rozkładu polimerów syntetycznych ulegają biodegradacji w środowisku naturalnym (9). Tworzywa takie produkowane na skalę przemysłową mają ograniczone zastosowanie z powodu braku odporności na warunki środowiska (np. światło słoneczne) i możliwość przedwczesnej degradacji.

W aspekcie ekologicznym najkorzystniejszymi są tworzywa ulegające biodegradacji w środowisku naturalnym. Do wyrobu takich tworzyw mogą być użyte substancje naturalne, głównie pochodzenia roślinnego, lub będące produktami działalności mikroorganizmów, względnie procesów chemicznych.

Do biodegradowalnych substancji otrzymywanych na drodze syntezy chemicznej należą m.in. polikaprolaktony. Poli(epsylon-kaprolaktony) są linearnymi syntetycznymi poliestrami z powtarzającą się strukturą o wzorze:

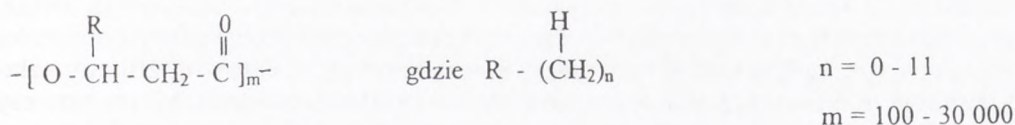


Z obu końców łańcucha tych polimerów występują grupy hydroksylowe

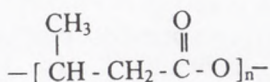


Polikaprolaktony są hydrofobowe, żeby więc zwiększyć ich hydrofilowość i biodegradowalność stosuje się ich mieszaniny z polimerami naturalnymi,

różne inne polihydroksykwasów alkanowych i ich estry w komórkach bakterii. Polihydroksykwasów te mają ogólny wzór:



Bakterie wytwarzające te polimery można podzielić na dwie grupy. Należące do pierwszej, reprezentowane głównie przez *Alcaligenes eutrophus* i *Rhodospirillum rubrum* gromadzą polimery złożone z krótkołańcuchowych (od 3 do 5 węgli) hydroksykwasów (głównie 3-hydroksy, ale również 4-hydroksy i 5-hydroksykwasów). Do tego typu polimerów należy wspomniany poli 3-hydroksykwas masłowy o wzorze:



Bakterie drugiej grupy, reprezentowane głównie przez *Pseudomonas* wytwarzają polimery złożone z 3-hydroksykwasów długołańcuchowych (od 6 do 14 węgli). Występowanie takich polimerów stwierdzono dopiero w latach osiemdziesiątych (15).

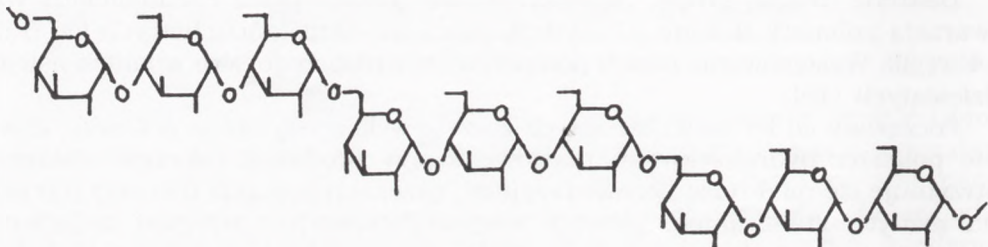
Począwszy od lat sześćdziesiątych zaczęto wykorzystywać te polimery, głównie poliester hydroksykwasu masłowego przy produkcji tworzyw. Polimery otrzymuje się na drodze „fermentacyjnej”, przez namnażanie biomasy bakterii na różnych substratach, głównie węglowodanowych z różnymi dodatkami przy intensywnym napowietrzaniu. Bakterie, np. *Alcaligenes eutrophus* akumulują duże ilości polimerów, do 80 – 85% suchej masy komórek.

Poprzez zmiany w składzie substratu hodowli bakteryjnej, otrzymano kopolimer estrów hydroksykwasów masłowego i walerianowego o cechach funkcjonalnych odpowiednich do użycia go przy produkcji tworzyw biodegradowalnych. Właściwości użytkowe tej substancji produkowanej pod nazwą Biopol, jak się okazało, były korzystniejsze niż homopolimeru — poliesteru hydroksykwasu masłowego (16). Polimery estrów hydroksykwasów alkanowych ulegają w wysokim stopniu biodegradacji w glebie (17,18). Stwierdzono, że poliestry wiążą się (m.in. wiązaniami wodorowymi) z polimerami syntetycznymi (19), a nie wchodzi w interakcje, np. z dodaną do tworzywa skrobią (20). Dodawana do poliesterów skrobia pogarsza mechaniczne właściwości sporządzonego z nich tworzywa, ale przyspiesza jego biodegradację (21).

Poliestry hydroksykwasów alkanowych mogą występować również w komórkach roślinnych, np. w zielononiebieskich glonach *Chlorogloea fritschii* (3). W roślinach wyższych występują enzymy będące prekursorami biosyntezy polihydroksykwasów alkanowych. Za pomocą metod inżynierii genetycznej przeniesiono z *Alcaligenes eutrophus* geny sterujące procesami biosyntezy tych polimerów do komórek rzodkiewnika pospolitego (*Arabidopsis Thalianum*), rośliny z rodziny krzyżowych (*Cruciferae*). Transgeniczne rośliny tego

gatunku nagromadzały poliestr 3-hydroksykwasu masłowego w ilościach sięgających 14% suchej masy w starych liściach (15). Podobne rezultaty uzyskano z transgenicznym rzepakiem. W roślinach tych biosynteza związków lipidowych została częściowo zamieniona procesem biosyntezy polimerów estrów hydroksykwasów alkanowych. Rozważane są możliwości zmiany szlaków biosyntezy skrobi w ziarnie kukurydzy i bulwach ziemniaka na procesy akumulacji wspomnianych polimerów. Jednak, jak dotąd, znacznie łatwiejsze technicznie jest izolowanie poliestrów z biomasy bakterii niż z tkanek roślinnych. Ponadto niezależnie od rodzaju producenta, koszty wytwarzania poliestrów hydroksykwasów alkanowych są wysokie, co utrudnia szersze ich zastosowanie w produkcji tworzyw opakowaniowych (2).

Za pomocą metod biotechnologicznych otrzymuje się też pozakomórkowy wielocukier — pullulan, wytwarzany przez mikroorganizmy zaliczane do drożdży *Aureobasidium pullulans* przy użyciu skrobi jako substratu. Pullulan jest rozpuszczalnym w wodzie liniowym polisacharydem złożonym z reszt glukozydowych połączonych ze sobą wiązaniami α -1,4 i α -1,6 w stosunku 2 : 1, o wzorze:

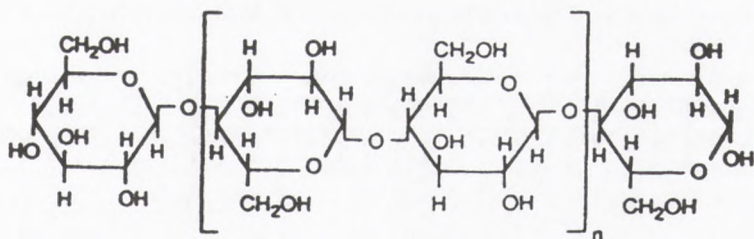


Pullulan stosowany jest do produkcji biodegradowalnych błon, stosowanych jako materiał opakowaniowy m.in. do żywności, zabezpieczający produkt przed przenikaniem tlenu (22).

Wysokie ceny biodegradowalnych polimerów otrzymywanych poprzez syntezę chemiczną lub w procesach biotechnologicznych są jedną z przyczyn badania możliwości produkcji tworzyw opakowaniowych przy wykorzystaniu w większym stopniu produktów naturalnych.

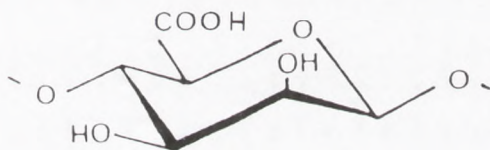
Do wyrobu otoczek i błon jadalnych stosowane są produkty białkowe, zwłaszcza kolagen po odpowiedniej obróbce technologicznej, m.in. poddaniu ekstruzji. Stosowane są również gluten, białka serwatkowe (1), a także białka ziarna kukurydzy oraz izolaty białka sojowego, najczęściej w połączeniu z innymi substancjami naturalnymi (23). Sporządzone jadalne błony zawierające obok skrobi i innych składników do 35% kazeinianu sodu (24), względnie do 70% żelatyny (25) odznaczały się stosunkowo korzystnymi właściwościami funkcjonalnymi, przy czym wraz ze wzrostem zawartości w tworzywie skrobi modyfikowanej i żelatyny (z 35 do 47,5% każdego ze składników) wzrasta wytrzymałość folii, a maleje jej elastyczność (26).

Szerokie zastosowanie przy wyrobie opakowań znalazły produkty celulozowe. Celuloza jest polisacharydem złożonym z reszt glikozydowych połączonych wiązaniem β -1,4 glikozydowym.

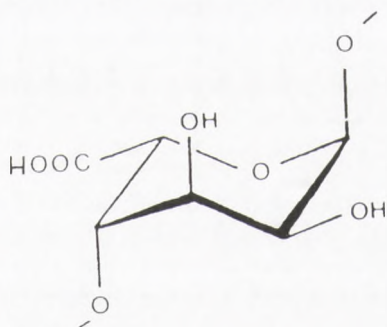


Wśród produktów celulozowych do opakowań, oprócz powszechnie używanego papieru, od dawna stosowano celofan (tomofan) przezroczystą, wytrzymałą i rozciągliwą błonę celulozową. Biodegradowalne syntetyczne tworzywa opakowaniowe otrzymuje się także z octanu celulozy, a także innych jej pochodnych (1). Prowadzone są badania nad możliwością sporządzania folii z pochodnych celulozy i lipidów mogącej znaleźć zastosowanie jako opakowanie żywności mrożonej (27). Do wyrobu termoplastycznego tworzywa można też użyć produktów ubocznych przemysłu spożywczego (wystodków buraczanych, wytlóków jabłkowych, wycierki ziemniaczanej i innych) zawierających ok. 40% substancji lignocelulozowych (28). Badane są możliwości otrzymania jadalnych błon, w których składzie obok skrobi, cukrów i alkoholi byłoby do 45% celulozy i jej pochodnych (29).

Do biodegradowalnych, również jadalnych (1) materiałów opakowaniowych stosowane są także (choć na mniejszą skalę) alginiany — będące kopolimerami kwasu β -D-mannurowego o wzorze:



oraz kwasu α -L-guluronowego o wzorze:



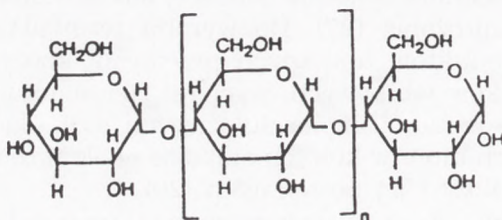
Stosunek ilościowy kwasu mannurowego do guluronowego w większości alginianów wynosi 2 : 1 w kopolimerze blokowym, np.



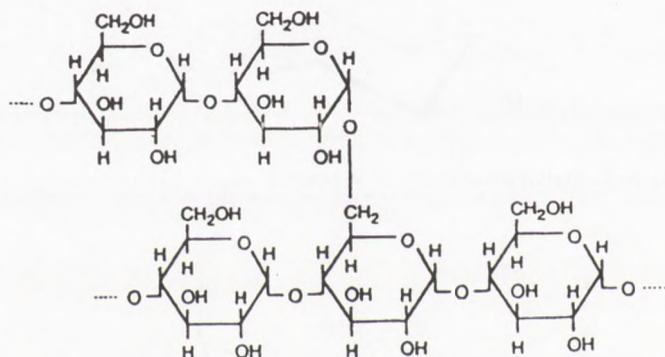
Alginiiany otrzymuje się z glonów, głównie brunatnic, w których stanowią składnik ścian komórkowych. Produkowane są również przez bakterie: *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas syringae* i *Azobacter vinelandii* (22).

W ostatnich czasach najczęściej stosowanym do wyrobu tworzyw biodegradowalnych produktem naturalnym pochodzenia roślinnego jest skrobia. Jest ona szeroko rozpowszechnionym w przyrodzie związkiem odnawialnym (tj. co roku wytwarzanym przez rośliny w wyniku procesu fotosyntezy z dwutlenku węgla i wody), łatwo dostępnym i tanim. Jako produkt naturalny, łatwo ulega biodegradacji w środowisku naturalnym z wytworzeniem wody i dwutlenku węgla.

Skrobia jest polisacharydem złożonym z reszt glukozydowych połączonych w łańcuchy liniowe wiązaniem α -1,4-glikozydowym (frakcja amyloza):



oraz łańcuchy silnie rozgałęzione (frakcji amylopektyna), w których obok wiązań α -1,4 glikozydowych występują wiązania α -1,6-glikozydowe, w miejscu rozgałęzień:



Skrobia charakteryzuje się wysoką masą molową oraz specyficznymi właściwościami chemicznymi i fizycznymi (30), dzięki którym zawdzięcza swe szerokie zastosowanie we wszystkich dziedzinach gospodarki. Otrzymuje się ją głównie z ziarna zbóż oraz z bulw i korzeni różnych roślin. Skrobię stosuje się najczęściej jako dodatek — wypełniacz w tworzywach wraz z nierozkładalnymi polimerami syntetycznymi, otrzymywanymi głównie z produktów przeróbki ropy naftowej. Celem jej użycia jest obniżenie masy tworzywa i rozluźnienie jego struktury w wyniku biodegradacji zawartej w nim skrobi.

W stosowanych technologiach, skrobia jako składnik tworzyw biodegradowalnych występuje w postaci surowej lub w formie skleikowanej (3). Z polimerami syntetycznymi tworzywa, skrobia związana jest fizycznie lub chemicznie, np. przez kopolimeryzację szczepioną (31). Od szeregu lat w pracowniach na całym świecie, głównie w Stanach Zjednoczonych, Europie Zachodniej oraz Japonii prowadzone są badania nad opracowaniem technologii tworzyw o możliwie wysokiej zawartości skrobi, przy użyciu różnych technik wytwarzania oraz nad określeniem ich struktury i właściwości oraz mechanizmu i efektywności biologicznego ich rozkładu (32,33).

Tworzywa złożone z polimerów syntetycznych oraz skrobi stosowane są do wyrobu folii oraz do produkcji pianek służących do wypełniania pustych przestrzeni opakowań. Takie pianki biodegradowalne stanowią znaczącą pozycję na rynku materiałów opakowaniowych, zwłaszcza w USA (34).

Jednym z polimerów syntetycznych stosowanych do sporządzenia tworzyw biodegradowalnych jest polialkohol winylowy. Otrzymane z niego z dodatkiem skrobi folie odznaczają się stosunkowo dobrymi właściwościami mechanicznymi (35), zależnymi od rodzaju użytej skrobi (36). Kopolimer 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 w nim amylozy skompleksowanej z kopolimerem syntetycznym (37). Zmodyfikowany alkohol winylowy został zastosowany do wyrobu tworzywa biodegradowalnego o znacznej zawartości skrobi („Mater-Bi”), z którego produkowana jest w skali przemysłowej, m.in. folia opakowaniowa o odpowiednich właściwościach mechanicznych, a także pianki do wyrobu kształtek opakowaniowych (38).

Biodegradowalne folie uzyskuje się również w wyniku połączenia poliesterów mocznika ze skrobią. Jej mechaniczne właściwości pogarszały się wraz ze wzrostem zawartości skrobi w tworzywie (30). Pianki służące do wypełniania pustych przestrzeni opakowań wytwarzane z niebiodegradowalnych tworzyw, głównie polistyrenu lub poliuretanów mogą być zastąpione piankami z dodatkiem skrobi. Sporządzane są one na drodze ekstruzji z mieszaniny polimeru syntetycznego i skrobi. Skrobia ta ułatwia biodegradację pianki, a także poprawia jej właściwości, np. dodatek 20% skrobi do poliuretanu powoduje znaczny wzrost objętości sporządzonej pianki (40).

Tworzywa biodegradowalne na bazie polietylenu uzyskuje się przez zmieszanie tego polimeru z preparatem zawierającym naturalną lub modyfikowaną skrobię i dodatki, przeważnie są to utleniacze inicjujące reakcje autoutlenienia (3,41). Do produkcji folii w skali przemysłowej stosuje się polietylen z domieszką skrobi surowej. Jej zawartość w tworzywie zawiera się w granicach 5-15%. Podwyższenie zawartości skrobi powoduje pogorszenie właściwości mechanicznych folii (42). Obniżenie jakości folii jest również skutkiem użycia skrobi o dużych gałeczkach (43). W związku z tym prowadzone są badania nad właściwościami skrobi o bardzo małych gałeczkach w celu użycia ich przy wyrobie tworzyw biodegradowalnych (44).

Folie polietylenowe z dodatkiem skrobi mają właściwości odpowiednie do zastosowania ich jako opakowanie żywności. Nie rozwijają się na nich ba-

które chorobotwórcze (45). Przepuszczalność takiej folii dla azotu i pary wodnej wzrasta wraz ze zwiększaniem się w niej udziału skrobi (46). W Polsce wdrożono w skali przemysłowej produkcję folii polietylenowej zawierającej ok. 6% preparatu skrobiowego (47).

Skrobię dodaje się również do tworzywa stosując kopolimeryzację szczerpioną monomerów syntetycznych takich jak akrylan metylu (48). Otrzymany produkt zostaje poddany procesowi ekstruzji w celu otrzymania biodegradowalnego tworzywa (49). Proces ten stosuje się również przy otrzymywaniu pianek z użyciem metaakrylanu metylu lub polistyrenu oraz skrobi, w stosunku ilościowym 3 : 7 (50).

Poprawienie właściwości mechanicznych tworzywa sporządzonego z syntetycznych polimerów i skrobi uzyskuje się przez dodanie kopolimeru etylenu z kwasem akrylowym — w skrócie EAA (51). Kopolimer ten tworzy ze skrobią trwałe kompleksy, przypuszczalnie inkluzyjne, powstające wskutek wnikiwania jego łańcuchów w hydrofobowe kanały skrobiowych helis, głównie amylozy, a także poprzez wiązania wodorowe (52). Właściwości takich kompleksów zależą od warunków procesu ich otrzymywania (53) oraz od rodzaju użytej skrobi (54). Zastosowanie skleikowanej skrobi do tworzywa z EAA powodowało pogorszenie jego właściwości funkcjonalnych w porównaniu z tworzywem sporządzonym ze skrobi surowej (55).

Folia sporządzona z tworzyw, zawierających 40% skrobi oraz polietylenu lub kopolimeru etylenu z kwasem akrylowym, poddanych ekstruzji, odznaczała się wysokim stopniem biodegradowalności, ale jej właściwości mechaniczne były znacznie gorsze niż polimery syntetyczne użyte do wyrobu tych tworzyw (56). Możliwe, że było to m.in. efektem ekstruzji, w wyniku której następuje częściowe skleikowanie i depolimeryzacja skrobi. Jednakże przy odpowiednim udziale ilości polimeru, skrobi i wody można uzyskać folię o stosunkowo korzystnych właściwościach mechanicznych i odpowiedniej biodegradowalności (57).

Sposób modyfikacji skrobi użytej do tworzywa z EAA oraz warunki procesu otrzymywania folii wpływają na jej jakość (58). Na właściwości mechaniczne tworzyw sporządzonych ze skrobi i polimerów syntetycznych znaczący wpływ ma również użycie plastyfikatora, najczęściej gliceryny (51), a także wielkość jej dodatku (59).

Poprawienie mechanicznych właściwości tworzywa, sporządzonego z polietylenu ze skrobią, powodował także dodatek kopolimeru etylenu z bezwodnikiem kwasu maleinowego. W wyniku tworzenia wiązań między grupami hydroksylowymi skrobi i bezwodnika kwasu maleinowego następowało lepsze zdyspergowanie skrobi w polietylenie (60).

Cechą ograniczającą zastosowanie skrobi w znacznie większych ilościach do produkcji tworzyw przeznaczonych do wyrobu folii jest elastyczność folii, mierzona wielkością wydłużenia przy zerwaniu. Elastyczność w istotny sposób uzależniona jest od zawartości skrobi w tworzywie. Nawet stosunkowo niewielkie zwiększenie zawartości w nim skrobi powodowało znacznie obniżenie elastyczności folii (61). Przy dużej zawartości skrobi w tworzywie elastyczność folii wynosi 10 – 20% (62), a folii z samych polimerów syn-

tetycznych 112-600% (13). Wynikiem tego jest stosowanie folii o niskiej zawartości skrobi.

W przypadku niskiego udziału skrobi w tworzywie obniża się tempo i stopień jego biodegradacji. Skrobia występująca w folii polietylenowej w ilości 6% tylko częściowo ulegała hydrolizie w wyniku działania enzymów amylolitycznych (63). Przymuszczalnie hydrofobowe polimery syntetyczne, takie jak np. polietylen, uniemożliwiają hydrofilowym białkowym enzymom dostęp do skrobi zawartej w głębi tworzywa. Wskutek tego, hydrolizie ulega jedynie skrobia znajdująca się na powierzchni folii (17). W ciągu 2 lat przetrzymywania folii zawierającej ok. 6% skrobi w wysypisku odpadów komunalnych, biodegradacji ulegało 25-33% zawartej w niej skrobi (64). Podobne rezultaty uzyskano poddając taką samą folię działaniu środowiska morskiego (41).

Stopień rozkładu zawartej w tworzywie skrobi zależy od rodzaju enzymu amylolitycznego (65). Biodegradacja skrobi wchodzącej w skład tworzywa zależy również od warunków siedliskowych. W naturalnym środowisku glebowym, w ciągu 45 dni następowało zasiedlenie folii zawierającej 14% skrobi różnymi mikroorganizmami, zwłaszcza z rodzaju *Penicillium*, o znacznej aktywności amylolitycznej, powodującymi hydrolizę skrobi (66). Również bakterie wyizolowane z (żyjących w zbiornikach wodnych) larw komara odznaczają się wysoką aktywnością amylolityczną i mogą być wykorzystane do biodegradacji tworzyw zawierających skrobię, w środowisku wodnym (67).

W wyniku rozkładu skrobi zawartej w tworzywie, nawet w niecałkowitej ilości, w miejscach jej występowania powstają puste przestrzenie (68). Powoduje to zwiększenie powierzchni kontaktu syntetycznych polimerów wchodzących w skład tworzywa ze środowiskiem. Rozluźniona jest ich struktura i łatwiej ulegają one utlenianiu chemicznemu (69). Proces ten inicjowany jest dzięki dodanym (wraz ze skrobią) do tworzywa autoutleniaczom, którymi są głównie niektóre metale. Przy poddawaniu tworzywa działaniu podwyższonej temperatury rozpoczęte przez metale reakcje utleniania potęgowane są przez zawarty w tworzywie EAA dzięki jego licznym grupom karboksylowym (70). W rezultacie następuje rozrywanie łańcuchów polimerów syntetycznych z tworzeniem związków niżej cząsteczkowych (71). W wyniku tych procesów, pomimo tylko częściowej biodegradacji skrobi zawartej w folii, ubytek masy tej folii w okresie 28-miesięcznego jej przetrzymywania w różnych środowiskach naturalnych (kompost, gleba itp.) był znacznie większy od ubytków masy skrobi (72).

Następstwem degradacji fizycznej i chemicznej tworzyw, wywołanej m.in. dodatkiem autoutleniaczy oraz ubytkiem zhydrolizowanej skrobi jest faza ich biodegradacji mikrobiologicznej (9).

Biodegradowalność tworzyw określa się przy użyciu preparatów enzymatycznych, czystych kultur mikroorganizmów, względnie mieszanej mikroflory ścieków (73). Badania nad biodegradacją tworzyw mogą być prowadzone w skali laboratoryjnej metodami biochemicznymi lub mikrobiologicznymi, w układzie modelowym, względnie w systemie odniesienia do warunków naturalnych przy, użyciu testów z symulacją określonych środowisk. Mogą być też wykonywane badania w warunkach naturalnych z testami polowymi w glebie, w kompoście, a także w składowiskach odpadów komunalnych itp. (74).

Tempo i efekty rozkładu tworzyw zależą od stopnia ich rozdrobnienia oraz masy molowej polimerów wchodzących w ich skład (75).

Stopień degradacji tworzywa ocenia się na podstawie pomiaru ubytków jego masy, czy zmian właściwości mechanicznych, a także przy użyciu różnych innych metod instrumentalnych — spektrometrycznych, termoreologicznych (76), czy mikroskopii elektronowej (60).

Niska biodegradowalność tworzyw złożonych z polimerów syntetycznych z niewielkim dodatkiem skrobi jest przyczyną badań nad poprawieniem mechanicznych właściwości tworzyw o wysokiej zawartości skrobi. Cel ten stara się osiągnąć przez zmianę właściwości skrobi poprzez jej modyfikację fizyczną i chemiczną. Jedną z takich modyfikacji jest przybliżenie właściwości reologicznych skrobi do właściwości polimerów syntetycznych poprzez jej destrukuryzację. Uzyskuje się ją poprzez jednoczesne oddziaływanie na skrobię ciśnienia, temperatury i sił ścinających w procesie ekstruzji (77). Celem lepszego uplastycznienia, do skrobi przed procesem ekstruzji dodaje się różne substancje najczęściej, uznawaną za najlepszy plastyfikator, glicerynę (78), ale także mocznik, cukry, a także aminokwasy (79). W wyniku tego procesu uzyskuje się skrobię termoplastyczną (80), różniącą się właściwościami reologicznymi od skrobi naturalnej (81), o amorficznej strukturze zależnej od warunków ekstruzji (82) i od ilości plastyfikatora (83).

Termoplastyczna skrobia w większym stopniu od naturalnej nadaje się do wyrobu tworzyw biodegradowalnych. Przy użyciu wyższych ilości skrobi w tworzywie, jest ono jednak nieodporne na działanie wody. Próby zwiększenia hydrofobowości skrobi, przez dodanie do niej przed procesem ekstruzji oleju roślinnego, nie dawały efektu (84). Właściwości skrobi, w tym zwiększenie jej rozpuszczalności, czy też odwrotnie, uzyskanie skrobi odpornej na wodę, o znacznej hydrofobowości, można uzyskać przez modyfikację chemiczną. W wyniku estryfikacji skrobi kwasem kaprylowym ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$) uzyskano skrobię modyfikowaną, którą użyto wraz z polietylenem do wyrobu tworzywa. Było ono całkowicie odporne na działanie wody i miało właściwości mechaniczne podobne jak tworzywo tak samo sporządzone, ale ze skrobią termoplastyczną, które w wodzie ulegało rozplawieniu (85).

Folie sporządzone z samej termoplastycznej skrobi ziemniaczanej odznaczają się niską elastycznością (86). W wyniku zmieszania skrobi przed procesem ekstruzji z lignosulfonianami, uzyskano folię o większej elastyczności niż z samej skrobi (87). Korzystnymi właściwościami mechanicznymi odznaczają się folie z termoplastycznej skrobi kukurydzianej bezamylozowej, tzn. zawierającej wyłącznie amylopektynę (88). Jednakże skrobia termoplastyczna ulega „starzeniu się”, polegającym na jej rekrytalizacji. Krytalizacja amorficznej skrobi termoplastycznej zachodzi w szybkim tempie w środowisku o podwyższonej wilgoci. Efektem tego zjawiska jest utrata elastyczności przez folię sporządzoną z takiej skrobi (89).

W przeprowadzonych próbach sporządzania błon z samej naturalnej skrobi (z dodatkiem plastyfikatora) przy użyciu różnych technologii wykazano, że nie posiadają one pożądaných właściwości. Odznaczały się niską elasty-

cznością, zależną od zawartości amylozy w skrobi (90) i wraz z upływem czasu ich właściwości mechaniczne ulegały pogorszeniu (91).

Wynika z tego wniosek, że skrobia zarówno w formie naturalnej jak i zmodyfikowanej fizycznie (termoplastyczna) nadaje się raczej jako składnik tworzyw biodegradowalnych wraz z polimerami syntetycznymi niż jako jedyny składnik folii. Może natomiast być stosowana jako surowiec do produkcji pianek opakowaniowych (92). Przez ekstrudowanie samej skrobi z jednoczesnym działaniem sprężonych gazów uzyskuje się pianki mikrokomórkowe o dużej objętości łącznej porów (93). W skali technicznej otrzymywane są pianki ze skrobi z niewielkim 5% dodatkiem polimeru syntetycznego (94).

Na podstawie przedstawionego przeglądu piśmiennictwa z ostatnich dziesięciu lat można stwierdzić, że jak dotychczas nie udało się uzyskać biodegradowalnego materiału opakowaniowego o odpowiednich właściwościach funkcjonalnych i niskich kosztach otrzymywania. Należy jednak przypuszczać, że prowadzone badania doprowadzą do uzyskania takiego tworzywa.

Literatura

1. Krochta J. M., Mulder-Johnston de C., (1997), *Food Techn.*, 51(2), 61-74.
2. Bednarski W., Walkowski A., Lewandowicz G., Tomasik J., (1997), *Przem. Spoż.*, 51(3), 33-35.
3. *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*, (1994), Ed. Griffin G. J. L., Blackie Acad. Professional, London, New York, Madras.
4. Jakowski S., (1997), *Opakowanie*, (12), 6-9.
5. Żakowska H., (1995), *Opakowanie*, (6), 24-27.
6. Jakowski S., (1997), *Przem. Spoż.*, 51(10), 29-33.
7. Röper H., Koch H., (1990), *Starch*, 42, 123-130.
8. Jakowski S., (1998), *Opakowanie*, (9), 10-13.
9. Scott G., (1994), *Biodegradable Plastics and Polymers*, Eds. Doi Y., Fukuda K., Elsevier Science B. V., Amsterdam, 79-91.
10. Shogren R. L., (1993), *Carbohydr. Polym.*, 22, 93-98.
11. Takagi S., Koyama M., Kameyama H., Tokiwa Y., (1994), *Biodegradable Plastics and Polymers*, Eds. Doi Y., Fukuda K., Elsevier Science B. V., Amsterdam, 437-442.
12. Błędzki A., Fabrycy E., (1992), *Polimery*, 37, 343-350.
13. Krochta J. M., Mulder-Johnston de C., (1996), *Agricultural Materials as Renewable Resources*, Eds. Fuller G., McKeon T. A., Bills D. D., ACS Symposium S. 647, Amer. Chem. Soc., Washington, 120-140.
14. Chapman G. M., (1994), *Polymers from Agricultural Coproducts*, Eds. Fishman M. L., Friedman R. B., Huang S. J., ACS Symposium S. 575, Amer. Chem. Soc., Washington, 29-47.
15. Nawrath C., Poirier Y., Somerville C., (1995), *Molecular Breeding*, 1, 105-122.
16. Lauzier C. A., Monasterios C. J., Saracovan I., Marchessault R. H., Ramsay B. A., (1993), *Tappi J.*, 76, 71-77.
17. Barak P., Coquet Y., Halbach T. R., Molina J. A. E., (1991), *Environ. Qual.*, 20, 173-179.
18. Lopez-Llorca L. V., Colom Valiente M. F., (1993), *Micron*, 24, 23-29.
19. Verhoogt H., Ramsay B. A., Favis B. D., (1994), *Polymer*, 35, 5155-5169.
20. Verhoogt H., St.-Pierre N., Truchon F. S., Ramsay B. A., Favis B. D., Ramsay J. A., (1995), *Can. J. Microbiol.*, 41 (Suppl. 1), 323-328.

21. Ramsay B. A., Langlade V., Carreau P. J., Ramsay J. A., (1993), *Appl. Environ. Microbiol.*, 59, 1241-1246.
22. Robyt J. F., (1994), *Developments in Carbohydrate Chemistry*, Eds. Alexander R. J., Zobel H. F., AACC, St. Paul, Minnesota, 261-292.
23. Jane J., Lim S., Pateau I., Spence K., Wang S., (1994), *Polymers from Agricultural Coproducts*, Eds. Fishman M. L., Friedman R. B., Huang S. J., ACS Symposium S. 575, Amer. Chem. Soc., Washington, 92-100.
24. Arvanitoyannis I., Psomiadou E., Nakayama A., (1996), *Carbohydr. Polym.*, 31, 179-192.
25. Arvanitoyannis I., Psomiadou E., Nakayama A., Aiba S., Yamamoto N., (1997), *Food Chem.*, 60, 593-604.
26. Arvanitoyannis I., Nakayama A., Aiba S., (1998), *Carbohydr. Polym.*, 36, 105-115.
27. Fennema O., Donhove I. G., Kester J. J., (1993), *Food Australia*, 45, 521-525.
28. Mundler N., Herbinger B., Berghofer E., Schlaning G., Grześkowiak B., (1995), *Carbohydr. Polym.*, 26, 271-278.
29. Psomiadou E., Arvanitoyannis I., Yamamoto N., (1996), *Carbohydr. Polym.*, 31, 193-204.
30. Leszczyński W., (1998), *Recykling tworzyw sztucznych*, PW, red. Kozłowski M., Wrocław, 63-66.
31. Fanta G. F., Doane W. M., (1986), *Modified Starches: Properties and Uses*, Ed. Wurzburg O. B., CRC Press., Boca Raton, 149-177.
32. Gould J. M., Swanson C. L., Jasberg B. K., (1990), *Corn Utilization Conference III*, Proceedings, St. Louis MO, 1-4.
33. Fritz H. G., Widmann B., (1993), *Starch*, 45, 314-322.
34. Alexander R. J., (1996), *Cereal Foods World*, 41, 426-427.
35. Lawton J. W., Fanta G. F., (1994), *Carbohydr. Polym.*, 23, 275-280.
36. Lawton J. W., (1996), *Carbohydr. Polym.*, 29, 203-208.
37. Bastioli C., Belloti V., Camia M., Del Giudice L., Rallis A., (1994), *Biodegradable Plastics and Polymers*, Eds. Doi Y., Fukuda K., Elsevier Science B. V., Amsterdam, 200-213.
38. Yoshida Y., Uemura T., (1994), *Biodegradable Plastics and Polymers*, Eds. Doi Y., Fukuda K., Elsevier Science B. V., Amsterdam, 443-450.
39. Fritz H. G., Aichholzer W., Seidenstucker T., Widmann B., (1995), *Starch*, 47, 475-491.
40. Cunningham R. L., Carr M. E., Bagley E. B., Gordon S. H., Greene R. V., (1994), *Polymers from Agricultural Coproducts*, Eds. Frishman M. L., Friedman R. B., Huang S. J., ACS Symposium S. 575, Amer. Chem. Soc., Washington, 101-110.
41. Breslin V. T., Li B., (1993), *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 2063-2079.
42. Kim M., Pometto III A. L., (1994), *J. Food Protection*, 57, 1007-1012.
43. Lim S. T., Jane J. L., Rajagapalan S., Seib P. A., (1992), *Biotechnology Progress*, 8, 51-57.
44. Wilhelm E., Themeier H. W., Lindhauer M. G., (1998), *Starch*, 50, 7-13.
45. Strantz A. A., Zottola E. A., (1992), *J. Food Protection*, 55, 681-686.
46. Arvanitoyannis I., Biliaderis C. G., Ogawa H., Kawasaki N., (1998), *Carbohydr. Polym.*, 36, 89-104.
47. Walkowski A., Lewandowicz G., Fornal J., (1995), *Opakowanie*, (3), 16-18.
48. Patil D. R., Fanta G. F., (1995), *Starch*, 47, 110-115.
49. Trimmel D., Swanson C. L., Shogren R. L., Fanta G. F., (1993), *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 1665-1675.
50. Bhatnagar S., Hanna M. A., (1995), *Industrial Crops. Prod.*, 4, 71-77.
51. Lawton J. W., Fanta G. F., (1994), *Carbohydr. Polym.*, 23, 275-280.
52. Christianson D. D., Fanta G. F., Bagley E. B., (1992), *Carbohydr. Polym.*, 17, 221-226.
53. Fanta G. F., Dintzis F. R., Bagley E. B., Christianson D. D., (1992), *Carbohydr. Polym.*, 19, 253-259.
54. Fanta G. F., Swanson C. L., Doane W. M., (1992), *Carbohydr. Polym.*, 17, 51-58.
55. Leszczyński W., Golachowski A., Zięba T., (1996), *Zesz. Nauk. AR Wroc. Techn. Żywn.*, 10, 101-112.

56. Arevalo-Nino K., Sandoval C. F., Galan L. J., Iman S. H., Greene R. V., (1996), *Bio-degradation*, 7, 231-237.
57. Psiomiadou E., Arvanitoyannis I., Biliaderis C. G., Ogawa H., Kawasaki N., (1997), *Carbohydr. Polym.*, 33, 227-242.
58. Golachowski A., Leszczyński W., (1997), *Żywność, Technologia, Jakość*, 4(13), 16-25.
59. Leszczyński W., Golachowski A., Zięba T., (1997), *Mat. XXVIII Sesji Nauk. Kom. Techn. Chem. Żywn.*, PAN, Gdańsk, 126.
60. Bikiaris D., Prinós J., Koutsopoulos K., Vouroutzis N., Pavlidon E., Frangis N., Panayiotou C., (1998), *Polym. Degrad. Stab.*, 59, 287-291.
61. Arvanitoyannis I., Psomiadou E., Biliaderis C. G., Ogawa H., Kawasaki N., Nakayama A., (1997), *Starch*, 49, 306-322.
62. Potente H., Rückner A., Natrop B., (1994), *Starch*, 46, 52-59.
63. Stranz A. A., Zottola E. A., (1992), *J. Food Protection*, 55, 736-738.
64. Breslin V. T., (1993), *Environ. Polymer Degradation*, 1, 127-141.
65. Iman S. H., Gordon S. H., Thompson A. R., Hary-O'Kuru R. E., Greene R. V., (1993), *Biotechnol. Techniques*, 7, 791-794.
66. Lopez-Llorca L. V., Colom Valiente M. F., (1993), *Micron*, 24, 457-463.
67. Burgess-Cassler A., Iman S. H., Kinney M. P., (1994), *Biotechnol. Lett.*, 16, 565-568.
68. Koch H., Röper H., Hopcke R., (1993), *Plant Polymeric Carbohydrates*, Eds. Meuser F., Manners O. J., Seibel W., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 159-179.
69. Gould J. M., Gordon S. H., Dexter L. B., Swanson C. L., (1990), *Agricultural and Synthetic Polymers: Biodegradability and Utilization*, Eds. Glass J. E., Swift G., ACS Symposium S. 433, Amer. Chem. Soc., Washington, 65-75.
70. Bikiaris D., Prinós J., Panayiotou C., (1997), *Polym. Degrad. Stab.*, 58, 215-228.
71. Johnson K. E., Pometto III A. L., Nikolov Z. L., (1993), *Appl. Environ Microbiol.*, 59, 1153-1161.
72. Breslin V. T., Swanson R. L., (1993), *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 43, 325-335.
73. Mino T., San Pedro D. C., Matsuo T., (1995), *Wat. Sci. Tech.*, 31, 95-103.
74. Müller R. J., Augusta J., Walter T., Widdecke H., (1994), *Biodegradable Plastics and Polymers*, Eds. Doi Y., Fukuda K., Elsevier Science B. V., Amsterdam, 237-249.
75. Kitano M., Yakabe Y., (1994), *Biodegradable Plastics and Polymers*, Eds. Doi Y., Fukuda K., Elsevier Science B. V., Amsterdam, 217-227.
76. Bikiaris D., Prinós J., Perrier C., Panayiotou C., (1997), *Polym. Degrad. Stab.*, 57, 313-324.
77. Aichholzer W., Fritz H. G., (1996), *Starch*, 48, 434-444.
78. Poutanen H., Forssell P., (1996), *Trends Polym. Sci.*, 4, 128-132.
79. Stein T. M., Greene R. V., (1997), *Starch*, 49, 245-249.
80. Wiedman W., Strobel E., (1991), *Starch*, 43, 138-145.
81. Willet J. L., Jasberg B. K., Swanson C. L., (1994), *Polymers from Agricultural Coproducts*, Eds. Fishman M. L., Friedman R. B., Huang S. J., ASC Symposium S. 575, Amer. Chem. Soc., Washington, 50-68.
82. Soest J. J. G. van, (1996), *Starch plastic: structure -property relationship*, Univ. Utrecht.
83. Aicholzer W., Fritz H. G., (1998), *Starch*, 50, 77-83.
84. Onteniente J. P., Etienne F., Bureau G., Prudhomme J. C., (1996), *Starch*, 48, 10-16.
85. Aburto J., Thiebaud S., Alric I., Borredon E., Bikiaris D., Prinós J., Panayiotou C., (1997), *Carbohydr. Polym.*, 34, 101-112.
86. Schroeter J., Endres H. J., (1992), *Kunststoffe*, 82, 1086-1089.
87. Baumberger S., Lapierre C., Monties B., Lourdin D., Colonna P., (1997), *Ind. Crops. Prod.*, 6, 253-258.
88. Soest J. J. G. van, Wit D., de Vliegenthart J. F. G., (1996), *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 1927-1937.
89. Soest J. J. G. van, Hulleman S. H. D., Wit D., de Vliegenthart J. F. G., (1996), *Carbohydr. Polym.*, 29, 225-232.
90. Lourdin D., Della Valle G., Colonna P., (1995), *Carbohydr. Polym.*, 27, 261-270.
91. Glenn G. M., Hsu J., (1997), *Ind. Crops. Prod.*, 7, 37-44.

92. Glenn G. M., Irving D. W., (1995), *Cereal Chem.*, 72, 155-161.
93. Glenn G. M., Miller R. E., Irving D. W., (1996), *Agricultural Materials as Renewable Resources*, ACS Symposium S. 647, Amer. Chem. Soc., Washington, 88-106.
94. Nagai M., Tokugawa Y., Tsuda F., Iwasaki H., (1994), *Biodegradable Plastics and Polymers*, Eds. Doi Y., Fukuda K., Elsevier Science B. V., Amsterdam, 459-463.

Biodegradable packaging materials

Summary

The amount of synthetic wastes has been increasing all around the world, including Poland. Used packages cause serious economic and environmental problems because they are hardly degradable, long-life products. New packing materials have been developed which are biodegradable under natural conditions.

They are based on synthetic polymers as well as microbial, plant and animal origin polymers. Chemically synthetic biodegradable materials include: polycaprolactone, polylactic acid and polyvinyl alcohol. Microbial plastics include: bacterial polyhydroxyacid alkanooates and pullulan. Plant and animal polymers include: proteins, alginate, cellulose and starch and its derivatives. New packaging materials usually contain starch which facilitates biodegradation. High proportion of starch decreases the mechanical properties of the material, while low starch content reduces its capacity of biodegradation. Studies are carried out on the use of thermoplastic starch (destructured during extrusion) for biodegradable materials in which it occurs alone or in combination with different synthetic polymers.

Key words:

biodegradable materials, synthetic, polymers, bacterial plastics, plant and animal origin polymers, starch.

Adres do korespondencji:

Wacław Leszczyński, Katedra Technologii Rolnej i Przechowalnictwa, Akademii Rolniczej, ul. Norwida 25, 50-375 Wrocław.