

Biodegradacja wybranych polimerów syntetycznych

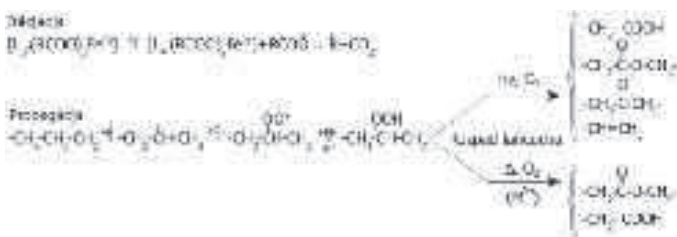
Polimery syntetyczne, takie jak polietylen (PE), poli(chlorek winylu) (PCV), poli(tereftalan etylenu) (PET) są związkami szeroko stosowanymi w różnych dziedzinach przemysłu, które ze względu na duży ciężar cząsteczkowy i hydrofobowość są tworzywami stabilnymi. Czas degradacji polietylenu w środowisku oszacowano na około 300 lat [1], a PET na 16 do 48 lat [2]. Inne polimery syntetyczne, w tym poli(alkohol winylowy) (PVA) czy alifatyczne poliestry, np. Bionolle® dzięki obecności grup hydroksylowych, karbonylowych, karboksylowych są hydrofilne, a przez to szybciej (od kilku tygodni do kilku lat) ulegają degradacji [3].

W środowisku naturalnym polimery syntetyczne ulegają rozkładowi pod wpływem czynników abiotycznych oraz bytujących w tym środowisku organizmów, głównie destruentów, takich jak bakterie i grzyby. I to właśnie od ich aktywności zależy szybkość biodegradacji tego typu tworzyw [4].

Polietylen

Polietylen jest polimerem etylenu, stosowanym głównie do wyrobu reklamówek, butelek na mleko i wodę, folii opakowaniowych przeznaczonych do kontaktu z żywnością, zabawek, rur wodociagowych i kanalizacyjnych oraz kanistrów [3]. Ze względu na brak heteroatomów i podwójnych wiązań w łańcuchu, polietylen jest bardziej odporny na degradację niż inne tworzywa termoplastyczne i stanowi po wykorzystaniu uciążliwy balast dla środowiska [5].

Jedną z dróg umożliwiających przyspieszenie procesu rozkładu polietylenu jest poddanie go wstępnemu abiotycznemu utlenieniu na drodze foto- i termooksydacji, procesowi obróbki chemicznej lub uwrażliwienie na rozkład hydrolityczny [6]. Schemat abiotycznej degradacji polietylenu przedstawia rysunek 1 [7].



Rys. 1

Dr J. Pająk, mgr. B. Nowak, prof. dr hab. S. Łabużek – Katedra Biochemii, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Śląski

Polietylen można uczulić na działanie promieniowania UV przez wprowadzenie niewielkich ilości dodatków czułych na promieniowanie zwanych fotosensybilizatorami bądź na drodze kopolimeryzacji z monomerami zawierającymi grupy ketonowe. Fotosensybilizatorami są tlenki metali FeO , Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 ; nieorganiczne sole metali $FeCl_3$, $CuCl_2$, $CoCl_2$; chinony, barwniki, związki metaloorganiczne oraz związki kompleksowe [8]. W wyniku fotorozkładu długie łańcuchy polietylenu pękają, stają się coraz krótsze i dzięki temu w większym stopniu podatne na dalszy rozkład fotochemiczny, chemiczny lub biologiczny.

Termodegradacja, czyli starzenie tworzyw pod wpływem temperatury może przebiegać w obrębie jednej cząsteczki polimeru prowadząc do rozpadu łańcucha głównego lub międzycząsteczkowo w czego wyniku zachodzi cyklizacja i wytworzenie wiązań krzyżowych pomiędzy łańcuchami [9].

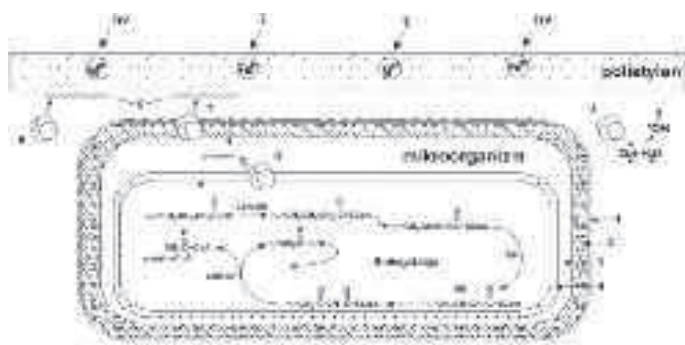
Przyspieszenie rozkładu polietylenu można osiągnąć również przez wprowadzenie do matrycy polimerowej tak zwanych „słabych wiązań”. W ten sposób otrzymano szereg polimerów, które w odpowiednich warunkach ulegały hydrolizie chemicznej, czy enzymatycznej z utworzeniem oligomerów zakończonych grupami karboksylowymi i hydroksylowymi, które mogły być już degradowane przez mikroorganizmy [10].

Uwrażliwienie polietylenu na hydrolizę polega na wprowadzeniu do polietylenu naturalnych lub syntetycznych polimerów, które zawierają grupy wodorotlenowe, karboksylowe, eterowe lub estrowe podatne na mikrobiologiczny atak enzymatyczny [3].

Wpływ czynników abiotycznych na późniejszą biodegradację polietylenu przedstawia rysunek 2.

W wyniku działania promieniowania UV, temperatury lub czynników chemicznych makrocząsteczka polietylenu utlenia się i pęka uwalniając krótkołańcuchowe fragmenty zakończone grupami karboksylowymi. Fragmenty te mogą jednak być wciąż zbyt długie aby przeniknąć przez ścianę komórkową bytujących w środowisku mikroorganizmów. Dlatego też w pierwszej kolejności atakują je enzymy zewnątrzkomórkowe i/lub związane ze ścianą komórkową. W dalszym etapie dzięki zewnątrzkomórkowym biosurfaktantom wydzielanym przez mikroorganizmy fragmenty PE ulegają adhezji do ściany komórkowej przez co łatwiej wnikają do wnętrza komórki [7].

Po raz pierwszy mechanizm wewnątrzkomórkowej biode-



Rys. 2

gradacji niskocząsteczkowych fragmentów polietylenu przedstawiły Albertsson i Karlsson [11]. Według tych autorek mechanizm ich biodegradacji jest zbliżony do β -oksydacji kwasów tłuszczowych i parafin. β -oksydacja to proces polegający na utlenieniu łańcucha węglowodorowego przy węglu β . W wyniku tego procesu z łańcucha są kolejno usuwane dwuwęglowe fragmenty acetylo-CoA. Acetylo-CoA może być następnie włączany w cykl kwasu cytrynowego, którego końcowym produktem są dwutlenek węgla i woda lub też zostać wykorzystany do syntezy aminokwasów, cukrów i kwasów tłuszczowych będących składnikami budulcowymi i zapasowymi mikroorganizmów.

Badania prowadzone przez Otake i inni [12] wykazały, że polietylen małej gęstości (LDPE) umieszczony w glebie na 32 lata nie ulegał degradacji. Natomiast LDPE nie zawierający prooksydantów ale poddany uprzedniemu działaniu UV i następnie biodegradacji przez *Aspergillus niger*, *Glocladium virens*, *Penicillium pinophilum* i *Phanerochaete chrysosporium* był rozkładany w około 0,5 do 1% przez 9 miesięcy [13]. Dodatek prooksydantów spowodował, że ubytek masy PE po degradacji abiotycznej i późniejszej z *Bacillus pumilus*, *Bacillus halodenitrificans* i *Bacillus cereus* wyniósł 8,4% w czasie zaledwie 2 tygodni [14].

Gilan i inni [15] inkubowali polietylen, poddany wcześniej termodegradacji, z bakteriami *Rhodococcus ruber*. Wykazali, że w polietylenie, wskutek działania temperatury, powstawały małowcząsteczkowe kwasy organiczne, które stanowiły następnie źródło pożywienia dla drobnoustrojów. Ciężar cząsteczkowy polietylenu wzrastał wskazując na to, że zarówno termo- jak i biodegradacji w pierwszej kolejności ulegały krótsze łańcuchy polimeru. Inne wyniki otrzymali Yamada-Onodera i inni [16] gdy po uprzedniej degradacji termicznej i chemicznej polietylenu poddali go działaniu *Penicillium simplicissimum* przez okres 3 miesięcy. Ciężar cząsteczkowy tworzywa malał, co wskazywało, że niektóre mikroorganizmy są zdolne do degradacji także długich makrocząsteczek. Zdolność grzybów mikroskopowych rodzaju *Penicillium* do depolimeryzacji wstępnie utlenionych abiotycznie łańcuchów polietylenu po-

twierdzili także Volke-Sepulveda i inni [17], którzy prowadzili badania z udziałem *Penicillium pinophilum*. W badaniach prowadzonych w Katedrze Biochemii Wydziału Biologii i Ochrony Środowiska UŚ wykazaliśmy, że poddanie folii polietylenowych działaniu UV i/lub temperatury kilkukrotnie przyspieszyło ich biodegradację przez *Penicillium funiculosum* [18].

Kanadyjska firma EPI Environmental Products Inc., opracowała nowoczesny dodatek do polietylenu, polistyrenu i polipropylenu o nazwie TDPA™ (Totally Degradable Plastics Additives), który umożliwia i przyspiesza utlenienie tworzyw pod wpływem promieniowania UV i temperatury pozwalając na szybką ich biodegradację. Polietylen LDPE-TDPA ulega 60% mineralizacji do CO₂ przez mikroorganizmy obecne w glebie i kompoście [19]. Z tak modyfikowanych tworzyw wytwarza się między innymi kurczliwe i niekurczliwe folie spożywcze przeznaczone do pakowania cukierków, świeżych i mrożonych owoców, warzyw, produktów piekarniczych i mięsa, różnego rodzaju pojemniki, w tym butelki i kubki na soki, jogurty, serki i jajka. Na rynku są również obecne różnego rodzaju materiały higieniczne, koperty, wypełniacze do pudeł, taśmy klejące oraz worki na śmieci.

Jednym z najczęściej stosowanych materiałów do napełniania polietylenu jest skrobia.

Wpływ makroorganizmów glebowych, bezkręgowców na proces biodegradacji folii polietylenowych modyfikowanych skrobią badali Tsao i inni [20]. Tworzywa polietylenowe zawierały od 10 do 50% skrobi kukurydzianej. Biodegradację folii prowadzono z użyciem czterech gatunków robaków *Eisenia fetida*, *Lumbricus terrestris*, *Aporectodea trapezoide*, *Aporectodea tuberculata*, trzech gatunków karaluchów *Periplaneta americana*, *Bleberus* sp., *Blattella germanica*, termitów *Reticulotermus flavipes*, pluskiew *Porecillio laevis* i świerszczy *Acheta domesticus*. Stwierdzono, że karaluchy, pluskwy i świerszcze chętnie zjadały folie, natomiast żaden z pozostałych gatunków robaków i termitów nie wykazywał takiej aktywności. Stopień wykorzystania tworzyw przez organizmy był bezpośrednio zależny od zawartości w nich skrobi, im ilość polisacharydu była większa tym folie były bardziej rozdrabniane.

Właściwy proces biodegradacji tworzyw przebiega jednak w wyniku kolonizacji powierzchni polimeru przez grzyby mikroskopowe i bakterie [21].

Thakore i inni [22] badali przez 140 dni rozkład tworzyw polietylenowych modyfikowanych 10, 20 lub 30% zawartością skrobi w kompoście. Folie zawierały skrobię ziemniaczaną, ftałową lub oba jej typy. Ubytek masy tych folii wyniósł od 7% dla materiałów o 10% koncentracji skrobi do 18% dla tworzyw o 30% udziale polisacharydu.

Degradację folii modyfikowanych 5 i 8% zawartością skrobi badała Rutkowska i inni [23]. Tworzywa umiesz-

czano w Morzu Bałtyckim na głębokości 2 metrów. Po 20 miesiącach ubytek masy polimerów wyniósł zaledwie 0,6%.

Biodegradację folii o 25 i 30% zawartości skrobi badano po umieszczeniu tworzyw w pojemnikach wypełnionych 300 gramami gleby wymieszanej z kompostem w stosunku 1:1. Wykazano 3,18% ubytek masy folii o 25% koncentracji skrobi oraz 8,36% ubytek masy tworzyw modyfikowanych 30% zawartością polisacharydu w ciągu 48 tygodni. W kolejnym etapie badań polimery inkubowano z kulturą mikroorganizmów, głównie rodzajów *Bacillus*, *Streptomyces* oraz *Aspergillus* bytujących na powierzchni uprzednio kompostowanych odpadów polietylenowych. Zastosowanie takiego inokulum sprawiło, że w ciągu 6 tygodni utrata masy folii polietylenowych o 25 i 30% zawartości skrobi, wyniosła kolejno 11,2% oraz 68,9%. Dostępność tworzyw polietylenowo-skrobiowych dla mikroorganizmów wzrastała więc wraz ze wzrostem koncentracji skrobi podobnie jak szybkość biodegradacji w wyniku wprowadzenia do środowiska bakterii, promieniowców i grzybów mikroskopowych zaaklimatyzowanych do tego procesu [24].

Goheen i Wool [25] badali rozkład tworzyw polietylenowych z 29, 52 i 67% udziałem skrobi kukurydzianej w glebie przez 8 miesięcy. Dla tworzyw polietylenowych o 52 i 67% koncentracji polisacharydu wyniósł on prawie 40%.

Biorozpad tworzyw polietylenowych zawierających 15% skrobi oraz olej roślinny, pełniący funkcję fotoinicjatora, badano w glebie. Stwierdzono, że proces degradacji folii przebiegał dwuetapowo. W pierwszym etapie granulki skrobi były atakowane przez mikroorganizmy otaczające materiał. Usuwanie skrobi powodowało osłabienie spójności tworzywa, co zwiększało stosunek jego powierzchni do objętości oraz umożliwiało przedostanie się fotoinicjatora do warstwy gleby w sąsiedztwie materiału. Drugi etap był związany z kontaktem fotoinicjatora z solami metali znajdującymi się w glebie, w czego wyniku powstawały nadtlarki. Wywoływały one degradację łańcucha polietylenowego, zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego i osłabienie spójności materiału. Zwiększało to dostępność skrobi dla mikroorganizmów [26].

Wpływ termodegradacji na biodegradację tworzyw polietylenowo-skrobiowych badali El-Shafei i inni [27]. Rozkładowi poddawano jednorazowe torby polietylenowe zawierające 6% skrobi kukurydzianej, z których część traktowano powietrzem o temperaturze 70°C przez 10 dni. Biologiczny rozkład tworzyw prowadzono przez okres jednego miesiąca z użyciem dwóch gatunków grzybów *Mucor rouxii* i *Aspergillus flavus* oraz ośmiu gatunków promieniowców rodzaju *Streptomyces*, wyizolowanych z Deltę Nilu. Stwierdzono, że działanie na folie wysoką temperaturą zwiększyło ich stopień degradacji.

Równoczesny wpływ fotoinicjatorów i termodegradacji na

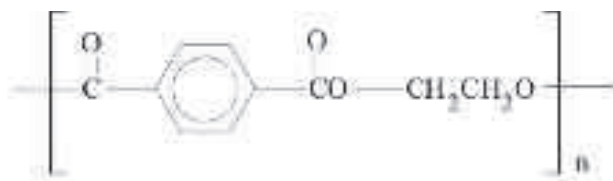
biodegradację tworzyw polietylenowo-skrobiowych badali Lee i inni [28] oraz Johnson i inni [29]. Folie wyprodukowane przez Archer Daniels Midland Inc. (Polyclean), EcoStar Inc. i Fully Compounded Plastics Inc., zawierały skrobię kukurydzianą oraz utleniacze, olej roślinny i metale przejściowe, takie jak żelazo, mangan i miedź. Część tworzyw dodatkowo traktowano powietrzem o temperaturze 70°C przez okres 20 dni. Biodegradację materiałów prowadzono przez 12 miesięcy z użyciem czystych kultur promieniowców zdolnych do rozkładu ligniny *Streptomyces badius*, *S. setonii* lub *S. viridosporus*. Stwierdzono, że wszystkie gatunki promieniowców w większym stopniu degradowały tworzywa uprzednio poddane termodegradacji, w porównaniu z tymi, na które nie działano wysoką temperaturą. Stwierdzono również duży wpływ metali na rozkład materiałów. Najlepsze efekty dawały mieszaniny metali Fe-Mn i Mn-Cu (podkreślenie oznacza metal dominujący), natomiast mniejszy stopień degradacji wykazywały folie zawierające Mn-Fe i Fe-Cu.

Napełniaczem polietyleny może być nie tylko polimer naturalny, taki jak skrobia, ale także polimer syntetyczny.

Jesteśmy jedynym zespołem, w którym są prowadzone badania nad biodegradacją polietyleny modyfikowanego 10 do 60% zawartością syntetycznego poliestru Bionolle®. Alifatyczny poliester Bionolle® powstaje w wyniku reakcji polimeryzacji dioli z kwasami dikarboksylowymi. Projekt badawczy zmierzał do uzyskania opakowaniowych folii polietylenowych modyfikowanych, które będą rozkładane przez powszechnie występujące w środowisku mikroorganizmy szybciej niż polietylen. Stwierdziliśmy, że grzyby mikroskopowe degradowały tworzywa w większym stopniu niż bakterie. Wśród grzybów mikroskopowych największymi zdolnościami degradacyjnymi charakteryzowały się szczepy *Cunninghamella elegans*, *Gliocladium solani*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium simplicissimum* oraz *Talaromyces flavus*, w wyniku działania których zanotowano powyżej 40% ubytki masy folii o 60% zawartości poliestru Bionolle®, a wśród bakterii *Micrococcus lylae* rozkładający 1% folii [30, 31].

Poli(tereftalan etylenu)

Poli(tereftalan etylenu) PET jest wielkocząsteczkowym, nasyconym poliestrem termoplastycznym, zawierającym w łańcuchu głównym pierścienie aromatyczne. Podstawowymi składnikami poliestru są kwas tereftalowy i glikol etylenowy [32]. Wzór strukturalny PET przedstawia rysunek 3.



Rys. 3

PET jest stosowany do produkcji włókien poliestrowych pod nazwą Dacron (USA), Elana (Polska), Jambolen (Bułgaria) i Terylen (Wielka Brytania). Włókna poliestrowe są hydrofobowe, a więc nie zatrzymują wody i szybko schną po zamoczeniu. Mają znacznie większą odporność na ścieranie niż wełna i bawełna. Są niewrażliwe na działanie drobnoustrojów i wielu odczynników chemicznych. Tkaniny z włókna poliestrowego należą do wyrobów niemających się ponieważ posiadają zdolność powrotu po deformacji do stanu pierwotnego [3].

Folie PET znajdują szerokie zastosowanie do produkcji błon fotograficznych i filmowych, taśm magnetofonowych, materiałów elektroizolacyjnych i opakunkowych w tym butelek na napoje bezalkoholowe i różnego rodzaju pojemniki. Charakteryzują się one wysoką wytrzymałością mechaniczną także w wysokich temperaturach, sztywnością, twardością, bardzo dobrą stabilnością wymiarową, przezroczystością, doskonałą odpornością na zabrudzenia, nietoksycznością oraz obojętnością fizjologiczną [3].

Działania podejmowane w celu zwiększenia podatności PET na biodegradację są związane w uwrażliwieniem tworzywa na hydrolizę. Sposobem otrzymywania biodegradowalnych polimerów PET jest kopolimeryzacja z polimerami zawierającymi wiązania eterowe lub estrowe [33]. W odróżnieniu od modyfikacji polimerów przez napełnienie kopolimeryzacja polega na tworzeniu nowych wiązań chemicznych pomiędzy składnikami takiego tworzywa.

Reed i Gilding [34] przeprowadzili degradację kopolimeru PET z poli(tlenkiem etylenowym) PEO o ciężarze cząsteczkowym 1500. Zawartość PEO w kopolimerze wynosiła od 50 do 70% wagowych. Kopolimer poddano degradacji enzymatycznej w temperaturze 37° C oraz pH 7 w obecności aminoleucynopeptydazy, esterazy oraz α -amylazy – pozakomórkowych enzymów występujących w tkance łącznej. Czas enzymatycznej degradacji kopolimeru wynosił 8 tygodni. Nietoksyczność oraz krótki czas biodegradacji pozwala na jego zastosowanie w medycynie a szczególnie chirurgii.

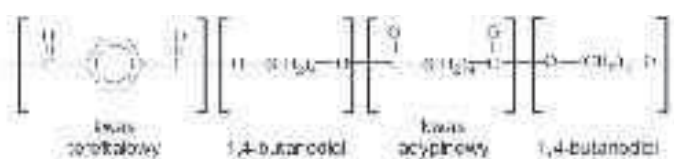
W pracach nad rozkładem kopolimeru PET z poli(ϵ -kapolaktonem) użyto lipazy wyizolowanej ze szczepu *Pseudomonas* sp. Wiadomo, że enzym ten jest zdolny do degradacji 93% poli(ϵ -kapolaktonu) w ciągu 3 dni. Stwierdzono, że kopolimer, w którym oprócz jednostek poli(ϵ -kapolaktonu) występuje 50% lub więcej PET, nie był degradowany przez lipazę *Pseudomonas* sp. [35].

W doświadczeniach nad degradacją kopolimerów PET z poli(glikolem etylenowym) o ciężarze cząsteczkowym od 400 do 20000 g/mol stosowano lipazy szczepów *Candida cylindracea*, *Fusarium heterosporum* i *Rhizopus arrhizus* oraz esterazy *Pseudomonas* sp. i *Comamonas acidovorans*. Stwierdzono, że kopolimer był degradowany do poli(glikolu etylenowego) oraz jednostek tereftalowych.

Największą aktywność degradacyjną otrzymanego kopolimeru wykazywała esteraza *Comamonas acidovorans* [36]. Kolejnym biodegradowalnym kopolimerem PET jest polimer zawierający mery poli(glikolu etylenowego) oraz kwasów dikarboksylowych o różnej liczbie atomów węgla od 4 do 10. Degradacja kopolimerów była prowadzona w temperaturze 37°C, pH od 3 do 7 oraz w obecności lipaz wyizolowanej z *Rhizopus delemar*. Stwierdzono, że ubytek masy folii w wyniku działania lipazy wzrastał wraz z długością łańcucha poli(glikolu etylenowego) oraz długością łańcucha i zawartością kwasów dikarboksylowych. Większa absorpcja wody przez kopolimer wraz ze zwiększającą się ilością wiązań estrowych pomiędzy poli(glikolem etylenowym) a kwasami dikarboksyłowymi sprzyjała degradacji enzymatycznej. Degradacja tworzywa przebiegała najintensywniej w pH 5 [37].

W 1997 roku firma DuPont wprowadziła na rynek biodegradowalny poli(tereftalan etylenu) modyfikowany poli(kwasem glikolowym) o nazwie Biomax®. Jego właściwości, podane przez firmę DuPont, są podobne do polietylenu lub polipropylenu. Produkcja Biomaxu® jest tylko nieznacznie droższa niż czystego PET, ale zarazem znacznie tańsza niż produkcja innych polimerów biodegradowalnych. Biomax® ulega degradacji w glebie oraz w kompoście. Stosowany jest do produkcji wyrobów jednorazowych takich jak talerze czy filiżanki, torebek ochraniających dojrzewające owoce, doniczek oraz worków na śmieci [38].

Wiele degradowalnych kopolimerów otrzymano poprzez kopolimeryzację kwasu tereftalowego z diolami takimi jak 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol oraz kwasem adypinowym lub sebacynowym. W wodnych roztworach mineralnych degradację obserwowano jedynie dla tworzyw zawierających do 30% kwasu tereftalowego. Wraz ze wzrostem stężenia kwasu jego rozkład spadał. Degradacja tych samych tworzyw w glebie i kompoście przebiegała niezależnie od stężenia kwasu tereftalowego [39].



Rys. 4

Kopolimer, w którego skład wchodzi kwas tereftalowy, 1,4-butanodiol i kwas adypinowy jest wytwarzany na skalę przemysłową pod nazwą BTA (rys. 4). Z kompostu wyizolowano szczep *Thermonospora fusca* należący do rodzaju *Actinomyces* zdolny do dezintegracji BTA. Mikroorganizmy nie wykorzystywały jednak kopolimeru jako podstawowego źródła węgla. Tempo rozkładu biologicznego spadało wraz ze zwiększającym się procentowym udziałem kwasu tereftalowego, którego maksymalna zawartość w kopolimierze pozwalająca na biodegradację nie może

przekroczyć 60% [33]. BTA wykazuje bardzo dobre właściwości mechaniczne i fizyczne, a ze względu na obecność w łańcuchu kwasu tereftalowego jest materiałem plastycznym, dzięki czemu nadaje się do produkcji elastycznych folii [39].

Niemiecka firma BASF rozpoczęła w roku 1995 produkcję Ecoflexu® (rys. 5). Jest to aromatyczno-alifatyczny kopolimer o budowie modułowej, oparty na budowie BTA. Producent zapewnia, że tworzywo jest bardziej elastyczne i odporne na uderzenia niż polietylen niskiej gęstości. Użytkowymi właściwościami są wodoodporność oraz przepuszczalność dla pary wodnej i tlenu. Stwierdzono, że szybkość całkowitej degradacji Ecoflexu® w glebie i kompoście wynosząca około 3 miesiące jest porównywalna z szybkością degradacji celulozy. W badaniach WITTA [40] szczep *Thermonospora fusca* degradował Ecoflex® w ciągu 22 dni w 99,9%. Kwas tereftalowy, 1,4-butandiol oraz kwas adypinowy uwolnione z kopolimeru w czasie degradacji nie powodowały śmiertelności *Daphnia magna* oraz *Photobacterium phosphoreum* zastosowanych w testach toksykologicznych Ecoflexu®. Ze względu na wysoką plastyczność podczas przetwarzania polimer ten stosuje się przede wszystkim do wyrobu cienkich folii. Na rynku są dostępne wyprodukowane z Ecoflexu® worki na śmieci, folie ogrodnicze, torebki i papiery dekoracyjne oraz folie używane do produkcji materiałów higienicznych [40].



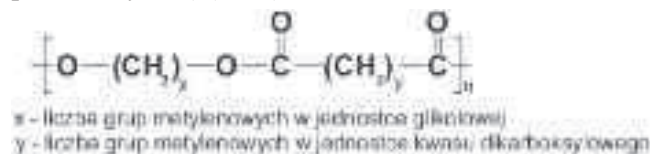
Rys. 5

Firma Eastman (USA) wprowadziła na rynek biodegradowalny produkt o nazwie Eastar Bio®, podobnie jak Ecoflex®, oparty na budowie kopolimeru BTA. Eastar Bio® rozkłada się całkowicie do wody i dwutlenku węgla w ciągu 180 dni. Tworzywo znalazło zastosowanie w produkcji biodegradowalnych dołków golfowych, materiałów opakunkowych oraz przyborów higienicznych [41].

Bionolle®

Spośród polimerów syntetycznych ulegających szybkiej biodegradacji najliczniejszą grupę stanowią alifatyczne poliestry. W latach 90. XX wieku japońska firma Showa Highpolymer Co. Ltd. wypuściła na rynek przypominające własnościami polietylen tworzywo poliestrowe pod handlową nazwą Bionolle® (rys. 6), które stosuje się do wyrobu biodegradowalnych folii opakowaniowych, toreb i środków higienicznych. Koreańska firma Ire Chemical produkuje to tworzywo pod nazwą EnPol a japońska Nippon Shokubai pod nazwą Lunare SE. W zależności od

zastosowań w jego skład mogą wchodzić różne mery, takie jak poli(bursztynian etylenu) (PES), poli(bursztynian butylenu) (PBS), poli(adypinian etylenu) (PEA) i poli(adypinian butylenu) (PBA).



Rys. 6

Szacuje się, że 0,2–6% mikroorganizmów bytujących w glebie jest zdolnych do degradacji Bionolle®. Enzymami atakującymi wiązania estrowe są przede wszystkim izolowane z grzybów hydrolazy, takie jak lipazy, depolimerazy PEA czy depolimerazy PHB. Stwierdzono, że poliestr ulegał degradacji w glebie i kompoście w czasie 6 do 24 tygodni, a w osadzie czynnym 8 do 10 tygodni [42]. W przeprowadzonych przez nas badaniach nad rozkładem Bionolle® złożonego z butanodiolu zestryfikowanego kwasami bursztynowym i adypinowym przez mikroorganizmy glebowe stwierdziliśmy, że spośród grzybów mikroskopowych największe ubytki masy poliestru powodowały *Aspergillus niger*, *Cunninghamella elegans*, *Gliocladium solani*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium simplicissimum* oraz *Talaromyces flavus* a spośród bakterii *Micrococcus luteus*, *Penicillium funiculosum*, *Gliocladium solani* i *Talaromyces flavus* całkowicie degradowały Bionolle® w ciągu 56 dni [31, 18].

LITERATURA

- [1] Kyrikou I., Briassoulis D.: Biodegradation of agricultural plastic films: a critical review. *J. Polym. Environ.* 15: 125–150, 2007
- [2] Edge M., Hayes M., Mohammadian M., Allen N.S., Jewitt K., Brems K., Jones K.: Aspects of poly(ethylene terephthalate) degradation for archival life and environmental degradation. *Polym. Degrad. Stab.* 32: 131–153, 1991
- [3] Shah A.A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S.: Biologically degradation of plastics: a comprehensive review. *Biotechnol. Adv.* 26: 246–265, 2008
- [4] Nowak B., Pająk J., Łabuźek S.: Mechanizmy degradacji tworzyw sztucznych w środowisku. Cz. I. Różnorodność procesów. *Problemy ekologii* 7: 65–68, 2003
- [5] Lucas N., Bienaime C., Belloy C., Queneudec M., Silvestre F., Nava-Saucedo J.-E.: Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere* 73: 429–442, 2008
- [6] Bonhomme S., Cuer A., Delort A.-M., Lemaire J., Sancelme M., Scott C.: Environmental biodegradation of polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 81: 441–452, 2003
- [7] Koutny M., Lemaire J., Delort A.-M.: Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. *Chemosphere* 64: 1243–1252, 2006
- [8] Wojtala A.: Wpływ właściwości otoczenia poliolefin na przebieg ich fotodegradacji. *Polimery* 46: 120–124, 2001
- [9] Schnabel W.: Polymer degradation. Akademie Verlag, Berlin, 1981
- [10] Kaczmarek H.: Polimery a środowisko. *Polimery* 42: 521–523, 1997
- [11] Albertsson A.C., Andersson S.O., Karlsson S.: The mechanism of biodegradation of polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 18: 73–87, 1987
- [12] Otake Y., Kobayashi T., Ashabe H., Murakami N., Ono K.: Biodegradation of low-density polyethylene, polystyrene, polyvinyl-chloride, and urea-formaldehyde resin buried under soil for over 32 years. *J. Appl. Polym. Sci.* 56: 1789–1796, 1995
- [13] Manzur A., Limon-Gonzalez M., Favela-Torrez E.: Biodegradation of physicochemically treated LDPE by a consortium of filamentous fungi. *J. Appl. Polym. Sci.* 92: 265–271, 2003
- [14] Roy P.K., Titus S., Surekha P., Tulsi E., Deshmukh C., Rajagopal C.: De-

- gradation of abiotically aged LDPE films containing pro-oxidants by bacterial consortium. *Polym. Degrad. Stab.* 93: 1917–1922, 2008
- [15] Gilan (Orr) I., Hadar Y., Sivan A.: Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *Rhodococcus ruber*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 65: 97–104, 2004
- [16] Yamada-Onodera K., Mukumoto H., Katsuyaya Y., Saiganji A., Tani Y.: Degradation of polyethylene by a fungus, *Penicillium simplicissimum* YK. *Polym. Degrad. Stab.* 72: 323–327, 2001
- [17] Volke-Sepulveda T., Saucedo-Castaneda G., Gutierrez-Rojas M., Manzur A., Favela-Torres E.: Thermally treated low density polyethylene biodegradation by *Penicillium pinophilum* and *Aspergillus niger*. *J. Appl. Polym. Sci.* 83: 305–314, 2002
- [18] Łabuźek S., Nowak B., Pająk J.: Biodegradacja starzonej kompozycji polietylenu z syntetycznym poliestrem. *Polimery* 51: 27–32, 2006
- [19] Chiellini E., Corti A., Swift G.: Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes. *Polym. Degrad. Stab.* 81: 341–351, 2003
- [20] Tsao R., Anderson T.A., Coats J.R.: The influence of soil macroinvertebrates on primary biodegradation of starch – containing polyethylene films. *J. Environ. Polym. Degrad.* 1: 381–401, 1998
- [21] Kim M.J., Lee A.R., Yoon J.S., Chin I.J.: Biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate), Sky-Green®, Mater-Bi® by fungi isolated from soils. *Eur. Polym. J.* 36: 1677–1685, 2000
- [22] Thakore I.M., Desai S., Sarawade B.D., Devi S.: Studies on biodegradability, morphology and thermo-mechanical properties of LDPE/modified starch blends. *Eur. Polym. J.* 37: 151–160, 2001
- [23] Rutkowska M., Heimowska A., Krasowska K., Janik H.: Biodegradability of polyethylene starch blends in sea water. *Polish J. Environ. Stud.* 11: 267–274, 2002
- [24] Dave H., Rao P.V.C., Desai J.D.: Biodegradation of starch-polyethylene films in soil and by microbial cultures. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 13: 655–658, 1997
- [25] Goheen S.M., Wool R.P.: Degradation of polyethylene-starch blends in soil. *J. Appl. Polym. Sci.* 42: 2691–2701, 1991
- [26] Trznadel M.: Biorozkładalne materiały polimerowe. *Polimery* 9: 485–492, 1995.
- [27] El-Shafei H.A., Nadia H., El-Nasser A., Kansoh A.L., Ali A.M.: Biodegradation of disposable polyethylene by fungi and *Streptomyces* species. *Polym. Degrad. Stab.* 62: 361–365, 1998
- [28] Lee B., Pometto III A.L., Fratzke A., Bailey T.B.: Biodegradation of degradable plastic polyethylene by *Phanerochaete* and *Streptomyces* species. *App. Environ. Microbiol.* 57: 678–685, 1991
- [29] Johnson K.E., Pometto III A.L., Nikolov Z.L.: Degradation of degradable starch – polyethylene plastic in a compost environment. *Appl. Environ. Microbiol.* 59: 1155–1161, 1993
- [30] Łabuźek S., Pająk J., Nowak B.: Biodegradacja modyfikowanego polietylenu w glebie w warunkach laboratoryjnych. *Polimery* 50: 675–68, 2005
- [31] Nowak B., Pająk J., Łabuźek S., Płociniczak T.: Enzymy uczestniczące w biodegradacji polimerów. *Biotechnologia* 1: 45–52, 2008
- [32] Florjańczyk Z., Penczek S.: Chemia polimerów. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1997
- [33] Müller R-J, Kleeberg I, Deckwer W-D.: Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents. *J. Biotechnol.* 86: 87–95, 2001
- [34] Reed A.M., Gilding D.K.: Biodegradable polymers for use in surgery – poly(ethylene oxide)/poly(ethylene terephthalate) (PET/PEO) copolymers: 2. In vitro degradation. *Polymer* 22: 499–504, 1981
- [35] Jun H.S., Kim B.O., Kim Y.C., Chang H.N., Woo S.I.: Synthesis of copolyesters containing poly(ethylene terephthalate) and poly(ϵ -caprolactone) units and their susceptibility to *Pseudomonas* sp. Lipase. *J. Environ. Polym. Degrad.* 2: 9–18, 1994
- [36] Kawai F.: Bacterial degradation of a new polyester, polyethylene glycol – phthalate polyester. *J. Environ. Polym. Degrad.* 4: 21–30, 1996
- [37] Nagata M., Kiyotsukuri T., Minami S., Tsutsumi N., Sakai W.: Enzymatic degradation of poly(ethylene terephthalate) copolymers with aliphatic dicarboxylic acids and/or poly(ethylene glycol). *Eur. Polym. J.* 33: 1701–1705, 1997
- [38] Mohanty A.K., Misra M., Hinrichsen G.: Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: a overview. *Macromol. Mater. Eng.* 276–277: 1–24, 2000
- [39] Müller R-J., Witt U., Rantze E., Deckwer W-D.: Architecture of biodegradable copolyesters containing aromatic constituents. *Polym. Degrad.* 59: 203–208, 1998
- [40] Witt U., Einig T., Yamamoto M., Kleeberg I, Deckwer W-D., Müller R-J.: Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. *Chemosphere* 44: 289–299, 2001
- [41] Marten E., Müller R-J., Deckwer W-D.: Studies of the enzymatic hydrolysis of polyesters. I. Low molecular mass esters and aliphatic polyesters. *Polym. Degrad. Stab.* 80: 485–50, 2003
- [42] Fujimaki T.: Processability and properties of aliphatic polyesters, „Bionolle”, synthesized by polycondensation reaction. *Polym. Degrad. Stab.* 59: 209–214, 1998



XXXX-lecie jeleniogórskiego
Wydziału Gospodarki Regionalnej
i Turystyki

Dziekan Wydziału
zaprasza na
**VII MIĘDZYNARODOWĄ
KONFERENCJĘ**

Edukacja dla zrównoważonego rozwoju
pod patronatem
Ministra Środowiska
Polskiego Komitetu do spraw UNESCO
Rektora Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu



Miejsce termin Konferencji:

Hotel LAS (www.hotel-las.pl)
Szklarska Poręba
18-21 października 2009

Harmonogram

- 30.04.2009 r.** Zgłoszenie udziału w Konferencji wraz z tematem referatu / prezentacji / posterów
- 15.05.2009 r.** Wniesienie opłaty konferencyjnej
- 15.09.2009 r.** Przesłanie pełnego tekstu referatu

Sekretariat Konferencji:

Adres do korespondencji:

Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu
Wydział Gospodarki Regionalnej i Turystyki
Katedra Zarządzania Jakością i Środowiskiem
ul. Nowowiejska 3, 58-500 Jelenia Góra
tel. 075 75 38 257, fax: 075 75 38 357

Osoby do kontaktu:

dr Anetta Zielińska - 606 623 443
dr Bartosz Bartniczak - 601 959 352
dr Tomasz Brzozowski - 504 124 361

Strona internetowa Konferencji: <http://wgrit.ae.jgora.pl/zj>
Skrzynka pocztowa Konferencji: edukacja2009@gmail.com