



## Degradacja modyfikowanych folii polietylenowych w obecności dodatkowego źródła węgla oraz w glebie

Jolanta Pająk, Bożena Nowak, Sylwia Łabużek  
Katedra Biochemii, Uniwersytet Śląski, Katowice

### Biodegradation of polyethylene film in the presence of fungi and in soil

#### Summary

The aim of the investigation was the biodegradation of low-density polyethylene (LDPE) film modified with Bionolle®. The samples in the form of composite films were prepared by homogenization and extrusion. The biodegradation process was performed in the laboratory scale or under environmental conditions. The examined films were placed into different media and incubated in the presence of fungi *Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum* and mixed fungi inoculum. Any changes in the various properties of the films after biodegradation were monitored by weight loss, optical and scanning electron microscopy and FTIR spectroscopy. The results of the study have proved that fungal growth on the polymer samples containing low amount of polyester depends on the presence of nutrients in media. Sucrose inhibited polymer disintegration more strongly than nutrient broth. FTIR analysis revealed that filamentous fungi biodegraded not only polyester, but also polyethylene. On the contrary, LDPE incubated in soil did not exhibit any chemical changes. This highly hydrophobic polymer was more susceptible to biodegradation only in the presence of Bionolle®.

#### Key words:

biodegradation, polyethylene, polyester Bionolle®, filamentous fungi.

#### Adres do korespondencji

Jolanta Pająk,  
Katedra Biochemii,  
Uniwersytet Śląski,  
ul. Jagiellońska 28,  
40-032 Katowice.

---

#### biotechnologia

4 (63) 214–227 2003

### 1. Wstęp

Najpopularniejszym sposobem utylizacji odpadów z tworzyw sztucznych jest składowanie w glebie lub na wysypiskach śmieci (1). W związku z tym ważne jest opracowanie oraz wprowadzenie na rynek nowych tworzyw, ulegających degradacji w środowisku na drodze procesów biologicznych, fizycznych i fotoche-

micznych. Jedną z możliwości pozwalających na przyspieszenie rozkładu trudno degradowalnych polimerów syntetycznych w środowisku naturalnym jest modyfikacja polegająca na napełnianiu polimerami naturalnymi, na przykład skrobią, celulozą, chitozanem, czy polimerami syntetycznymi, zawierającymi w łańcuchu głównym grupy wrażliwe na hydrolityczny atak mikroorganizmów, takimi jak grupy estrowe, eterowe, karboksylowe i hydroksylowe (2-4). Do polimerów syntetycznych stosowanych jako napełniacze należy m.in. alifatyczny poliester Bionolle® otrzymywany w wyniku polikondensacji glikolu butylenowego z kwasem adypinowym i bursztynowym (5,6).

Odpowiednio zmodyfikowane polimery mogą ulegać szybszej biodegradacji w środowisku naturalnym, niż konwencjonalne tworzywa sztuczne, obecny tam jednak węgiel organiczny może mieć zasadniczy wpływ na przebieg procesu biodegradacyjnego. Powszechnie uważa się, że naturalne substancje pochodzenia organicznego są łatwiej degradowane niż tworzywa syntetyczne. Niewiele jest natomiast danych literaturowych w jakim stopniu dodatkowe źródło węgla wpływa na biodegradację polimerów (7).

## 2. Materiały i metody

### 2.1. Folie polimerowe

Jako materiały wyjściowe do kompozytów polimerowych stosowano polietylen (PE-LD) typu GGNX 18-D003 (producent ZCh Kędzierzyn-Koźle) oraz poliester Bionolle® typ nr 3001 (producent firma Showa Denko Europe, GmbH). Folie o 15 i 60% zawartości Bionolle® wytłaczano stosując wytłaczarkę laboratoryjną ("Plasti-Corder PLV 151" firmy Brabender) zaopatrzoną w głowicę szczelinową. Otrzymane w ten sposób płaskie taśmy poddawano badaniom biodegradacyjnym. Folię polietylenową oznaczono jako I, folię o 15% zawartości Bionolle® jako II, a folię o 60% zawartości poliesteru przypisano skrót III.

Do badań biodegradacyjnych z folii wycinano próbki o bokach  $40 \times 10$  mm (PN-85/C-89080). Suszono w eksykatorze do stałej masy i ważono. Dla każdego z tworzyw przygotowywano trzy grupy próbek. Pierwszą grupę stanowiły próbki poddawane działaniu grzybów. Grupę zerową stanowiły próbki nie poddawane biodegradacji. Drugą grupę stanowiły próbki przetrzymywane w tych samych warunkach, jak próbki grupy pierwszej, ale bez zaszczepiania mikroorganizmami (kontrola sterylności próbek). Polimery sterylizowano przez zanurzenie w 70% alkoholu izopropylowym przez 5 minut, a następnie płukano w sterylnej wodzie destylowanej.

Pierwszą partię folii umieszczano na podłożach w płytkach Petriego. Polimery zaszczepiano 0,1 ml zawiesiny zarodników o gęstości  $10^6$  na mililitr. Płytki inkubowano w cieplarni Binder typ BD 240 w temperaturze  $30^\circ\text{C}$ .



Drugą partię folii zakopywano w glebie na głębokości 10 cm.

## 2.2. Szczepy grzybów

Do badań nad biodegradacją folii polimerowych stosowano *Aspergillus niger* i *Penicillium funiculosum* oraz mieszaną populację grzybów złożoną z *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Aureobasidium pullulans*, *Paecilomyces varioti*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium ochrochloron*, *Scopulariopsis brevicaulis* i *Trichoderma viride*.

Grzyby *Aspergillus terreus*, *Aureobasidium pullulans*, *Paecilomyces varioti*, *Penicillium ochrochloron*, *Scopulariopsis brevicaulis*, *Trichoderma viride* otrzymano z Instytutu Technologii Fermentacji i Mikrobiologii Politechniki Łódzkiej. *Aspergillus niger* i *Penicillium funiculosum* wyizolowano z wysypiska śmieci w Sosnowcu i oznaczono w Instytucie Ekologii Terenów Uprzemysłowionych w Katowicach.

## 2.3. Pożywki mikrobiologiczne

Grzyby *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Paecilomyces varioti*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium ochrochloron*, *Scopulariopsis brevicaulis*, hodowano na skosach zawierających podłoże Czapek-Doxa (PN-85/C-89080) o składzie:  $\text{NaNO}_3$ , 2 g;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0,7 g;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 0,3 g; KCl, 0,5 g;  $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , 0,5 g;  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , 0,01 g; sacharoza, 30 g; Bacto Agar (Difco), 20 g; woda destylowana, 1000 ml. Odczyn podłoża doprowadzano do pH 6,0-6,5. Do hodowli szczepu *Trichoderma viride* używano zmodyfikowanej pożywki Czapek-Doxa. Modyfikacja polegała na zastąpieniu sacharozy celulozą w postaci pasków bibuły Whatman numer 2. Szczep *Aureobasidium pullulans* hodowano w zmodyfikowanym podłożu glukozowo-peptonowym Martina (8) o składzie:  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 1 g;  $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , 0,5 g; pepton (Difco), 5 g; glukoza, 10 g; Bacto Agar (Difco), 20 g; woda destylowana, 1000 ml. Modyfikacja polegała na eliminacji różu bengalskiego i aureomycyny z podłoża.

## 2.4. Podłoża stosowane do badań nad biodegradacją polimerów

Procesy biodegradacyjne polimerów prowadzono w podłożu Czapek-Doxa, w którym źródłem węgla dla grzybów mikroskopowych była sacharoza dodawana w ilości 30 g na litr lub bulion odżywczy w ilości 8 g na litr. Dodatkowo stosowano zmodyfikowane podłoże Czapek-Doxa bez sacharozy oraz podłoże krzemionkowe, w którym w celu polimeryzacji  $\text{Na}_2\text{Ox}n\text{SiO}_2$  użyto HCl. Podłoże krzemionkowe wzbogacano solami mineralnymi według Gołębiowskiej (8).

## **2.5. Analiza fizykochemiczna gleby**

Suchą masę, zawartość materii organicznej oraz wilgotność gleby oznaczano metodą wagową. Stężenie kationów wodorowych w glebie określano metodą potencjometryczną.

## **2.6. Mikroskopia świetlna**

Wzrost grzybów na badanych polimerach obserwowano bezpośrednio w mikroskopie stereoskopowym typu SZH 10. Zdjęcia wykonano aparatem NIKON F 401 S.

## **2.7. Ubytek masy polimerów**

Ubytek masy polimerów inkubowanych w warunkach laboratoryjnych oznaczano po 28, 56 i 84 dniach, a tworzyw inkubowanych w glebie także po 336 dniach. Po okresie kondycjonowania biomasę mikroorganizmów usuwano mechanicznie z powierzchni próbek. Oczyszczone folie zanurzano w 1% roztworze chlorku rtęci (II). Folie suszono w ekcykatorze do stałej masy, po czym obliczano procentowy ubytek masy polimerów.

## **2.8. Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM**

Mikrografy folii polimerowych wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego TESLA BS 340. Próbkę pokrywano złotem technicznym w napyłarce typu PELCO S.C. 6, przez 40 sekund przy natężeniu prądu 25 mA i ciśnieniu 0,8 hPa, metodą odparowania metalu.

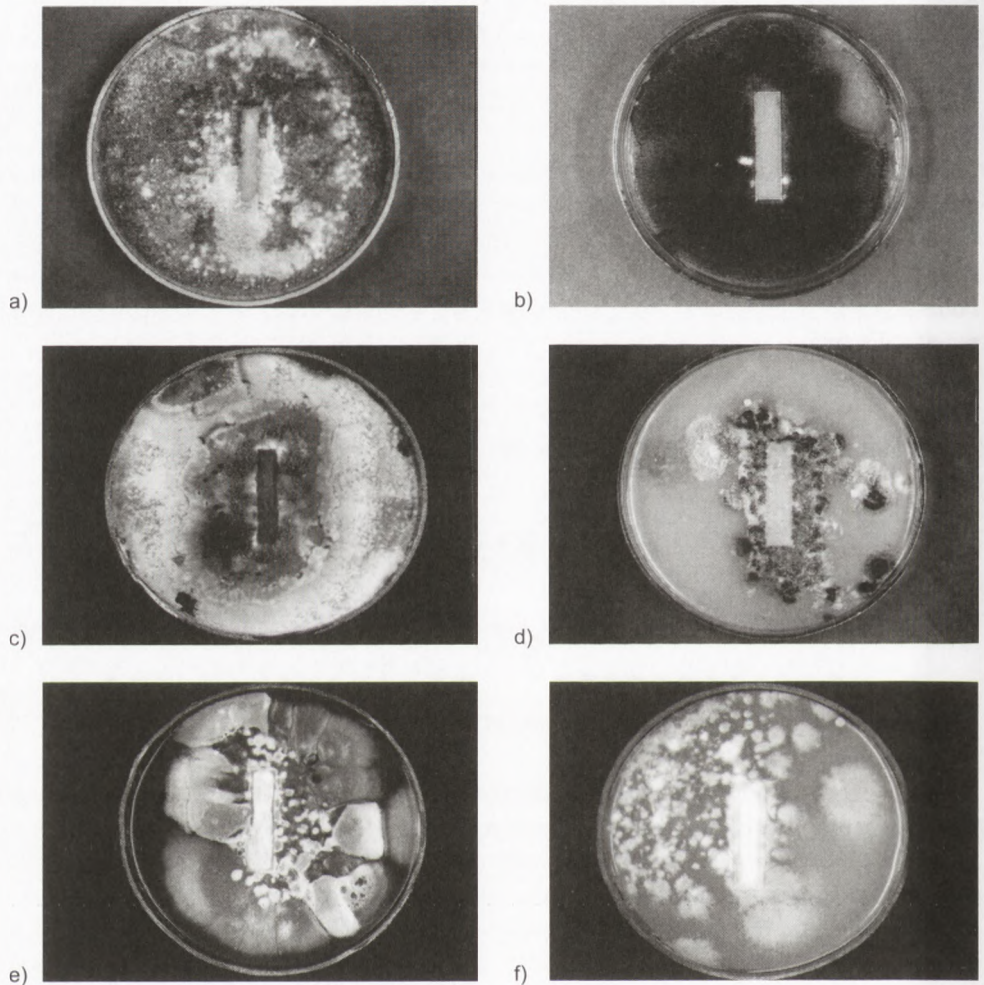
## **2.9. Spektrofotometria w podczerwieni FTIR**

Badane folie polimerowe analizowano w podczerwieni z użyciem spektrofotometru FTS 40A firmy BIO-RAD w zakresie 3700-700  $\text{cm}^{-1}$  z rozdzielczością 2  $\text{cm}^{-1}$  i liczbie skanów równej 32. Próbkę rozpuszczano w dekalinie z dodatkiem dwumetyloformamidu w temperaturze 70°C i po odparowaniu rozpuszczalników analizowano w postaci filmów na płytkach z chlorku sodu.



### 3. Wyniki i ich omówienie

Stwierdzono, że wzrost grzybów mikroskopowych na polietylenie oraz foii o niskiej zawartości Bionolle® zależał od zastosowanego podłoża. W podłożach z sacharozą grzyby mikroskopowe zasiedlały przede wszystkim pożywkę, podczas gdy wzrost mikroorganizmów na foliach ograniczony był jedynie do ich krawędzi (rys. 1a, 1c). Folie inkubowane w podłożu z bulionem zasiedlane były przez grzyby mikroskopowe zarówno na krawędziach jak i na powierzchni (rys. 1b, 1d). Bulion ograniczał wzrost *A. niger*, *P. funiculosus* i mieszanej populacji grzybów w pożywce,



Rys. 1. Wzrost grzybów mikroskopowych po 84 dniach inkubacji z *A. niger* na folii I w podbżach z: a) sacharozą, b) bulionem; mieszana populacja grzybów na folii II w podłożach z: c) sacharozą, d) bulionem; *P. funiculosus* na folii III w podłożach z: e) sacharozą, f) bulionem.



dzięki czemu mikroorganizmy wydajniej skolonizowały polimery. Intensywniejszy wzrost grzybów mikroskopowych na polimerach obserwowano w podłożu krzemionkowym, w którym badane folie były jedynym źródłem węgla i energii dla drobnoustrojów.

Stwierdzono, że wzrost *P. funiculosum* (rys. 1e i 1f) i mieszanej populacji grzybów na folii polietylenowej o 60% zawartości Bionolle® nie zależał od obecności i rodzaju źródła węgla zastosowanego w podłożach. Wyjątek stanowił *A. niger*, który wydajniej kolonizował badane tworzywo w podłożu krzemionkowym.

Największy ubytek masy badanych folii w wyniku działania grzybów mikroskopowych obserwowano w podłożach bez dodatkowego źródła węgla. Folie I i II ulegały największej degradacji w podłożu krzemionkowym, a folia o 60% zawartości poliestru w podłożu Czapek-Doxa. Hydrofobowy polietylen ulegał nasilonej degradacji w podłożu krzemionkowym, gdyż stanowił jedyne źródło węgla i energii dla drobnoustrojów. Procentowy ubytek masy folii polimerowych w wyniku działania grzybów mikroskopowych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

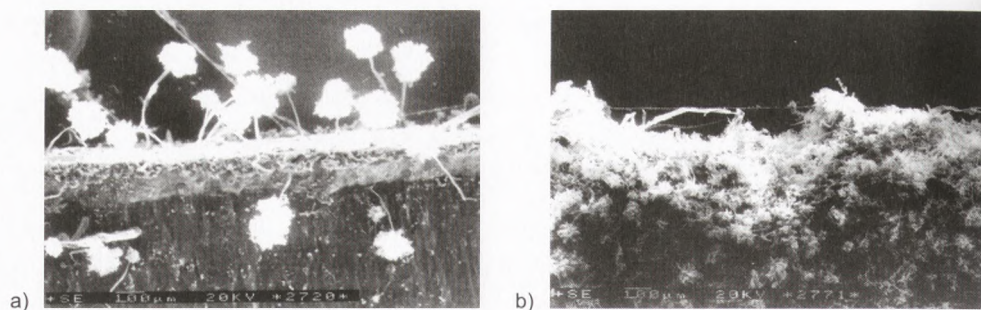
Ubytek masy folii polimerowych, po 84 dniach inkubacji z grzybami mikroskopowymi, w zależności od rodzaju podłoża

Podłoża	<i>Aspergillus niger</i>			<i>Penicillium funiculosum</i>			Mieszana populacja grzybów		
	rodzaje folii								
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
	ubytek masy (%)								
Czapek-Doxa z sacharozą	0,0	0,05	0,1	0,09	0,17	9,32	0,09	0,15	9,38
Czapek-Doxa z bulionem	0,04	0,17	3,04	0,13	0,31	50,21	0,13	0,34	28,06
Czapek-Doxa bez dodatkowego źródła węgla	0,07	0,22	7,53	0,2	0,39	100	0,16	0,31	78,14
krzemionkowe	0,09	0,23	4,34	0,27	0,55	76,81	0,17	0,48	50,69

Obecna w podłożu sacharoza hamowała rozkład tworzyw w większym stopniu niż bulion odżywczy. W obecności źródła węgla nie obserwowano rozkładu polietyleny przez *A. niger*, natomiast ubytek masy tego polimeru powodowany przez *P. funiculosum* i mieszaną populację grzybów był nieznaczny. Zahamowanie rozkładu folii modyfikowanych poliestrem mogło być spowodowane, opisywaną w literaturze represją kataboliczną enzymu depolimerazy PHB odpowiedzialnego za rozkład wielu syntetycznych polimerów, w tym Bionolle® (9,10).

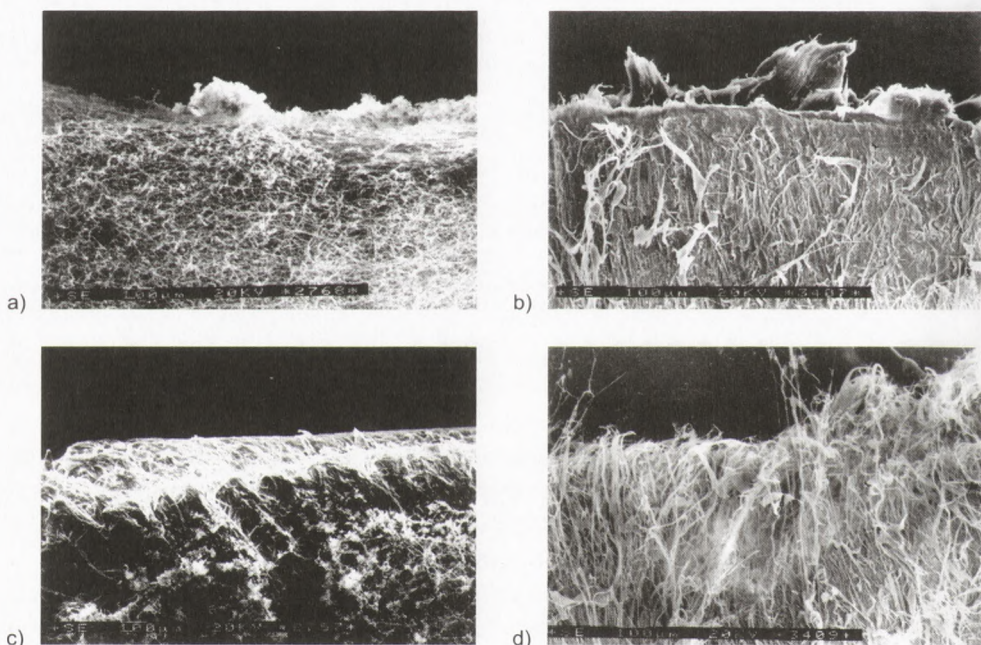
Obserwowano zmiany powierzchni folii w wyniku procesów biodegradacyjnych w skaningowym mikroskopie elektronowym. Stwierdzono, że rodzaj zastosowanego źródła węgla w podłożu wpływał na wielkość zmian powierzchni polimerów oraz formy morfologiczne grzybów. Najmniejsze zmiany powierzchni obserwowano w podłożu z sacharozą, większe kolejno w podłożach z bulionem, zmodyfikowanym





Rys. 2. Zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego folii III po 84 dniach inkubacji w podłożu Czapek-Doxa z bulionem: a) *Aspergillus niger*, b) mieszana populacja grzybów.

Czapek-Doxa i krzemionkowym. Na powierzchni tworzywa obserwowano pęknięcia, szczeliny, dziury oraz łuszczenie folii. Na powierzchni folii III w podłożach Czapek-Doxa, *A. niger* rósł w postaci strzępek grzybni i konidioforów wyrastających bezpośrednio z powierzchni polimeru. Grzyby zasiedlały całe brzegi folii oraz rosły w skupiskach na jej powierzchni (rys. 2a). W podłożu krzemionkowym obserwowano jedynie konidiofory i zarodniki. Mieszana populacja grzybów (rys. 2b) oraz



Rys. 3. Zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego folii III po 84 dniach inkubacji z *Penicillium funiculosum* w podłożu: a) Czapek-Doxa z bulionem, b) Czapek-Doxa z bulionem po usunięciu grzybów z powierzchni folii, c) krzemionkowym, d) krzemionkowym po usunięciu grzybów z powierzchni folii.



*P. funiculosum* (rys. 3a i 3c) pokrywały całą powierzchnię folii niezależnie od rodzaju podłoża. Dlatego też, zmiany samych tworzyw obserwowano po uprzednim usunięciu grzybów mikroskopowych. Stwierdzono mniejsze, płytsze zmiany degradacyjne polimerów inkubowanych w podłożach ze źródłem węgla (rys. 3b), podczas gdy w podłożu krzemionkowym zamiast folii obserwowano zlepek nici polimerowych różnej grubości (rys. 3d).

W przeprowadzonej analizie widm FTIR folii polietylenowej po 84 dniach inkubacji z *P. funiculosum* w podłożu Czapek-Doxa z bulionem oraz w podłożu krzemionkowym wykazano, że pojawiły się grupy C=O ketonowe lub aldehydowe w zakresie 1700-1800  $\text{cm}^{-1}$ . Zwiększyła się intensywność pasma w zakresie 1300-1400  $\text{cm}^{-1}$ , a zmniejszyło się pasmo grup C-H w zakresie 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ . Polietylen ulegał powolnej degradacji (rys. 4a).

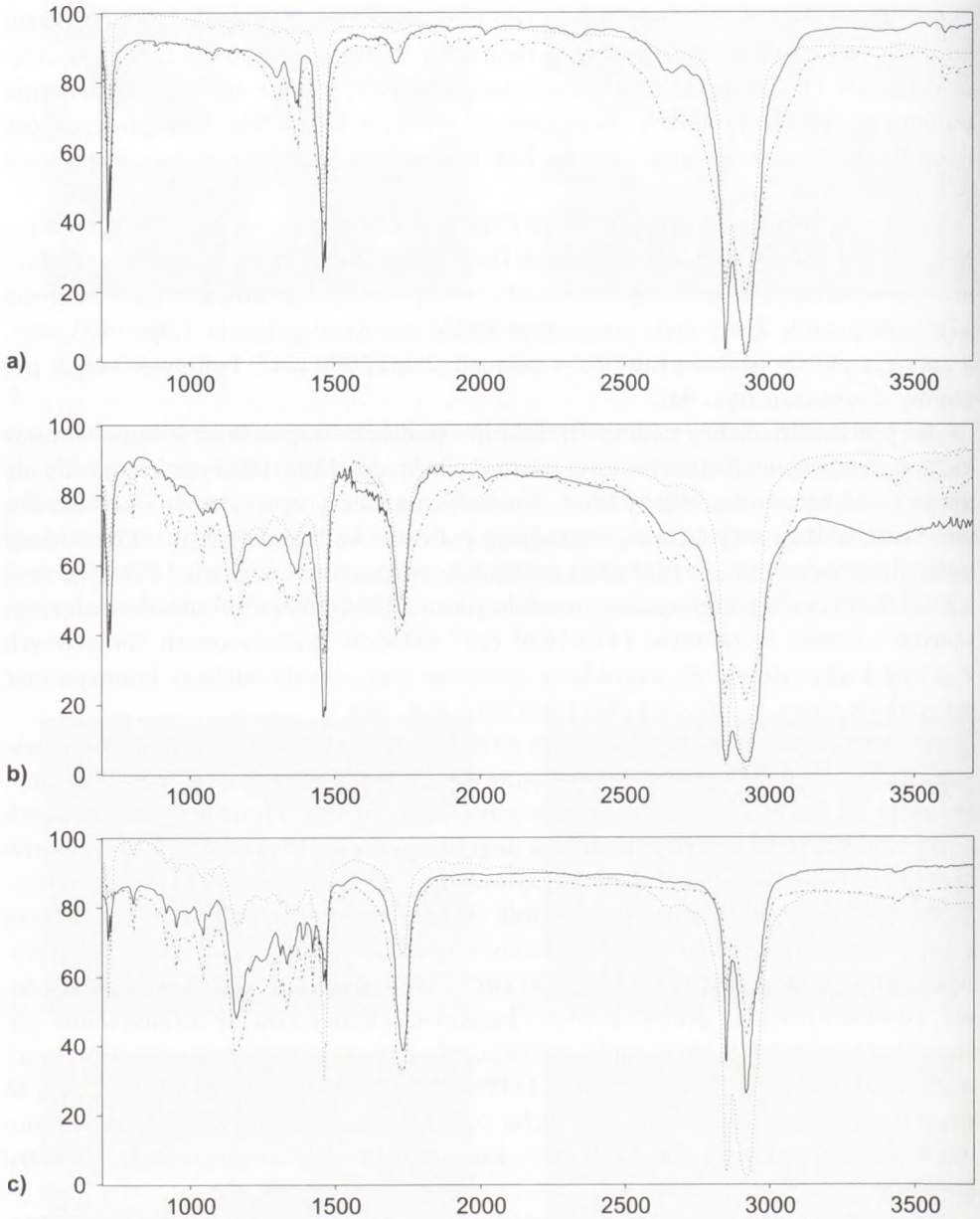
Na podstawie analizy widm FTIR folii II z podłoża Czapek-Doxa z bulionem wykazano zwiększenie intensywności pasma w zakresie 1700-1800  $\text{cm}^{-1}$ . Pojawiły się grupy C=O ketonowe, aldehydowe. Powstały również grupy estrowe i karboksylowe, które wskazywały na silną degradację poliestru bądź polietylenu. O degradacji polietylenu świadczyło zmniejszenie intensywności pasm w zakresach 1448-1470  $\text{cm}^{-1}$  i 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ . Jednocześnie powstało pasmo 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  układów nienasyconych i pasmo w zakresie 1410-1430  $\text{cm}^{-1}$  układów nienasyconych sprzężonych z grupą karbonylową. Na degradację poliestru wskazywała większa intensywność wszystkich pasm w zakresie 800-1400  $\text{cm}^{-1}$  (rys. 4b).

W przeprowadzonej analizie widm FTIR folii II z podłoża krzemionkowego wykazano, że pojawiły się grupy C=O ketonowe i aldehydowe w zakresie 1800-1700  $\text{cm}^{-1}$ . Pojawiło się wiele nowych grup estrowych w zakresie 800-1100  $\text{cm}^{-1}$  pochodzących z rozpadu łańcucha poliestrowego. Na degradację polietylenu wskazywało pojawienie się szerokiego pasma grup hydroksylowych w zakresie 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$  (rys. 4b).

Na podstawie analizy widm FTIR folii III inkubowanej w podłożu Czapek-Doxa z bulionem oraz podłożu krzemionkowym wykazano, że pojawiło się szereg nowych grup C=O w zakresie 1700-1800  $\text{cm}^{-1}$ . Powstały grupy ketonowe i aldehydowe. Powstały również grupy estrowe i kwasowe. Zmniejszyła się intensywność pasma w zakresie 1448-1470  $\text{cm}^{-1}$ . Jednocześnie powstały pasma wiązań nienasyconych w zakresie 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  oraz 1410-1430  $\text{cm}^{-1}$ . Mogło to świadczyć o tym, że przebiegały procesy utlenienia łańcucha polietylenowego. Pojawiło się szereg nowych pasm w zakresie 800-1390  $\text{cm}^{-1}$ , które wskazywały na degradację poliestru (rys. 4c).

Stwierdzono, że polietylen poddany działaniu *P. funiculosum* ulegał powolnej degradacji zarówno w podłożu z bulionem jak również w podłożu krzemionkowym. Stwierdzono, że polietylen zawarty w folii II inkubowanej w podłożu krzemionkowym ulegał innym przemianom chemicznym niż w folii inkubowanej w podłożu z bulionem. Charakter biodegradacyjnych zmian chemicznych folii polietylenowych modyfikowanych 60% Bionolle® nie zależał od rodzaju podłoża. Przemianom chemicznym ulegał poliestr i polietylen.





Rys. 4. Widma FTIR tworzyw po 84 dniach inkubacji z *P. funiculosus* w podłożach z bulionem oraz krzemionkowym a) folia I, b) folia II, c) folia III; --- kontrola, ..... bulion, — krzemionka.

W celu poznania warunków panujących w glebie oraz określenia jakie mikroorganizmy zasiedlają glebę, przeprowadzono analizę fizykochemiczną i mikrobiologiczną gleby. Stwierdzono, że zawartość materii organicznej mieściła się w grani-

cach od 5,62 do 7,41% na gram suchej masy gleby. Średnie pH gleby wynosiło 6,93. Fizykochemiczne właściwości gleby przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

## Analiza fizykochemiczna gleby

	Czas, dni					
	0	70	140	210	280	350
materia organiczna (% w gramie suchej masy)	6,58	7,0	6,2	5,62	7,0	6,96
wilgotność (% w gramie suchej masy)	31,91	24,77	24,05	27,73	32,05	25,72
sucha masa (% w gramie pobranej próbki gleby)	68,09	77,74	75,95	72,27	67,95	74,28
pH	7,02	7,1	6,99	6,59	6,63	7,13

Ogólna liczebność grzybów wynosiła 136,88 na gram suchej masy gleby, a bakterii  $32,1 \times 10^6$ . W badanej glebie dominowały bakterie. Z wyizolowanych bakterii wybrano osiem wyraźnie różniących się morfologicznie rodzajów kolonii, z których gramdodatnie zaliczono do gatunków *Staphylococcus sciuri*, *Staphylococcus haemolyticus*, *Staphylococcus* sp. i *Micrococcus sedentarius*, a gramujemne pałeczki do *Agrobacterium radiobacter*, *Chryseomonas luteola*, *Pseudomonas stutzeri*, *Pseudomonas picketti*. Bakterie *Pseudomonas stutzeri* i *Pseudomonas picketti*, zdolne są do produkcji depolimerazy PHB odpowiedzialnej za degradację wielu poliestrów (11,12). Można jednak przypuszczać, że szczepy te nie przeprowadzają całkowitego rozkładu Bionolle® ponieważ nie wykorzystują adypinianu do wzrostu.

Aby sprawdzić, czy modyfikowane folie polietylenowe będą rozkładane w warunkach naturalnych, w których występują różne organiczne związki, przeprowadzono biodegradację folii w glebie.

Do 84 dnia stwierdzono szybsze tempo degradacji polietylenu w glebie w porównaniu z ubytkiem masy tego polimeru w podłożach ze źródłem węgla. W tym czasie rozkład folii II w obu układach badawczych przebiegał z jednakowym nasileniem. Folia o 60% zawartości poliestru straciła 14,29% masy, co stanowiło wartość niższą niż obserwowane w podłożu z bulionem po inkubacji z *P. funiculosum* i mieszaną populacją grzybów. Procentowy ubytek masy polimerów w glebie przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

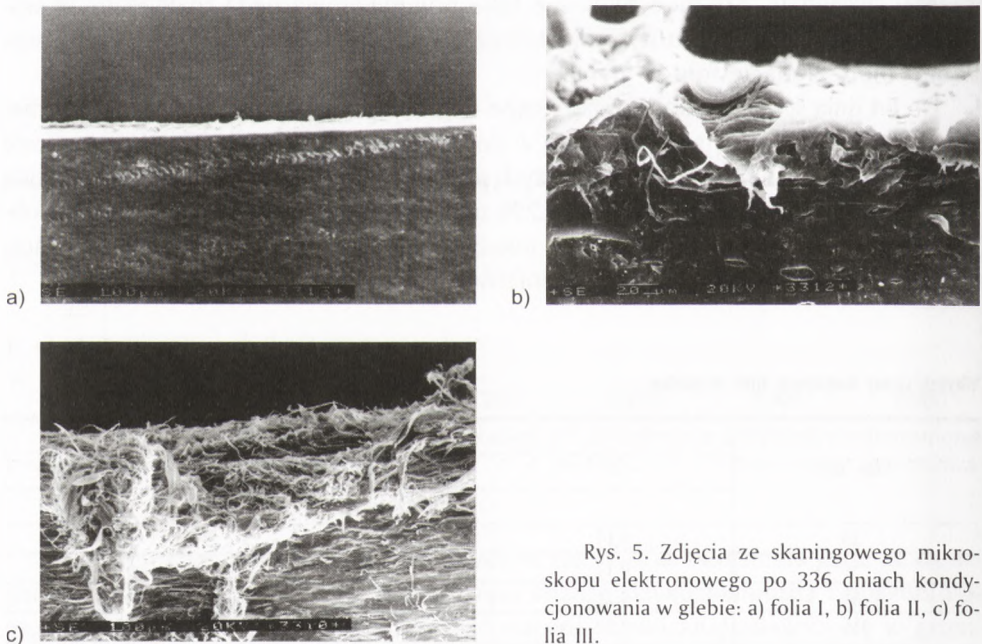
## Ubytek masy badanych folii w glebie

Czas, dni	Rodzaje folii		
	I	II	III
	ubytek masy (%)		
28	0,14	0,15	1,88
56	0,17	0,20	6,42
84	0,21	0,28	14,29
336	0,27	0,31	27,32

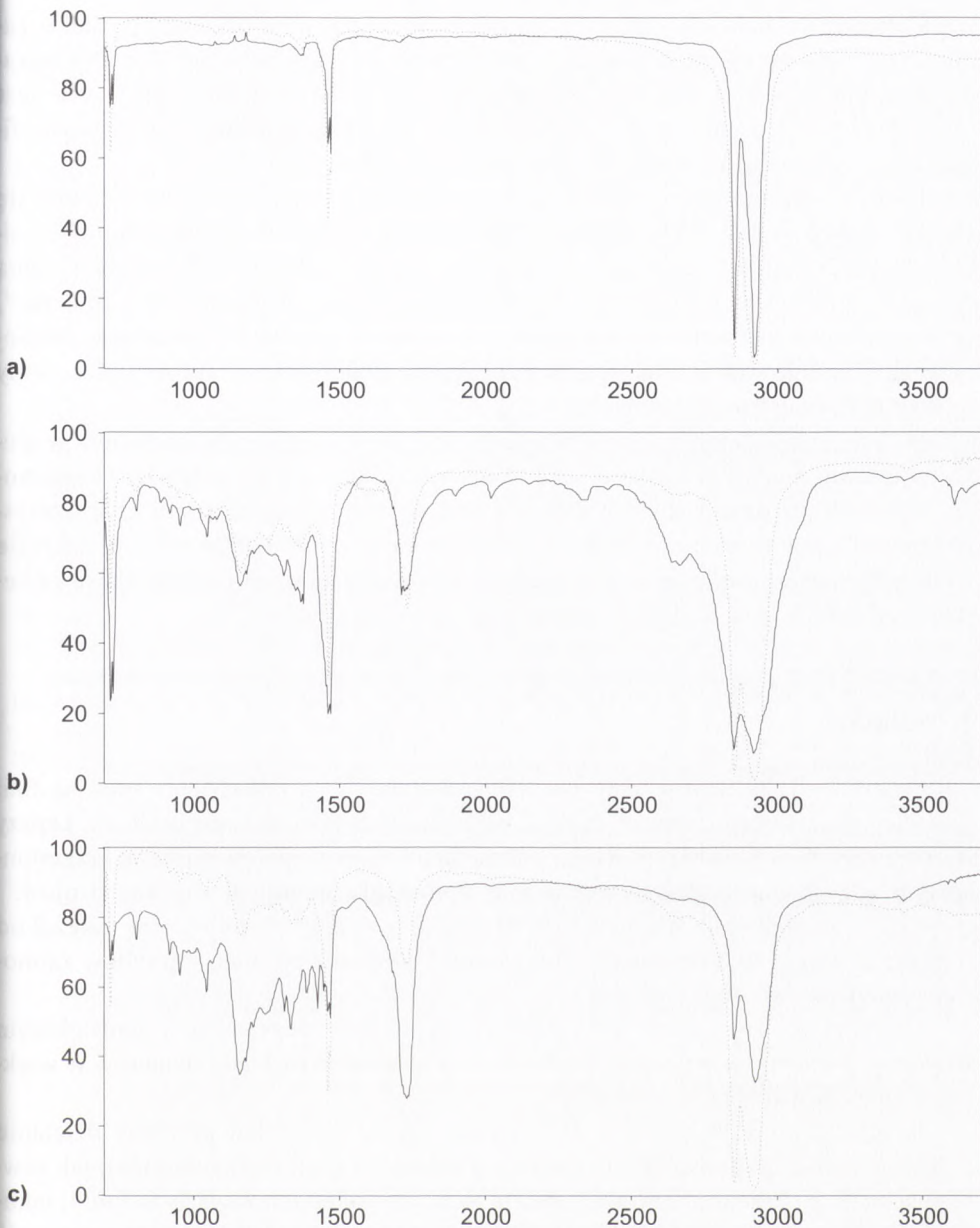


Na podstawie ubytku masy folii po 336 dniach kondycjonowania w glebie stwierdzono zwolnienie procesu degradacji wszystkich badanych tworzyw. Prawdopodobnie mikroorganizmy w pierwszej kolejności usuwały z folii polietylenowej tak zwane „słabe wiązania”, które pojawiają się w procesie przetwórstwa i magazynowania polimerów (13). Dodatkowo obecny w tworzywie polietylen mógł uniemożliwiać dostęp drobnoustrojów do poliestru znajdującego się w głębi folii. Podobne zależności obserwowano dla poliolefin modyfikowanych 6-15% zawartością skrobi. W tworzywach tych degradacji ulegała tylko warstwa powierzchniowa, gdyż hydrofobowe polimery syntetyczne uniemożliwiały hydrofilowym białkom enzymatycznym dostęp do skrobi zawartej w tworzywie (14). Można także przypuszczać, że powolny przebieg degradacji modyfikowanych poliestrem Bionolle® folii polietylenowych mógł być spowodowany przewagą bakterii w glebie. Z danych literaturowych wiadomo, że w porównaniu z grzybami mikroskopowymi, bakterie charakteryzują się mniejszą zdolnością do degradacji syntetycznych polimerów (15,16). Ponadto zmieniające się warunki środowiska mogły zmniejszać aktywność degradacyjną bakterii i grzybów zasiedlających glebę.

Po 336 dniach kondycjonowania w glebie folii I na jej powierzchni widoczne były, obserwowane w skaningowym mikroskopie elektronowym, tylko niewielkie, płytkie zmiany (rys. 5a). Na powierzchni folii II obserwowano dziury, a jej brzeg ulegał rozwarstwieniu (rys. 5b). Tworzywo o 60% zawartości poliestru uległo rozwarstwieniu, obserwowano nici wyciągnięte z polimerów (rys. 5c).



Rys. 5. Zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego po 336 dniach kondycjonowania w glebie: a) folia I, b) folia II, c) folia III.



Rys. 6. Widma FTIR tworzyw po 336 dniach kondycjonowania w glebie: a) folia I, b) folia II, c) folia III; --- kontrola, ..... bulion, — krzemionka.

Na podstawie analizy widm FTIR wykazano, że nie nastąpiły żadne zmiany w strukturze chemicznej polietylenu (rys. 6a). Brak zmian chemicznych polietylenu, przy jednoczesnym ubytku masy folii, może sugerować, że w degradacji polimerów



w glebie oprócz bakterii i grzybów mogły brać udział inne organizmy. Glebę zamieszkują również pierwotniaki, nicienie, stawonogi i inne bezkręgowce. Biodegradacja polimerów przez makroorganizmy zachodzi przez gryzienie i żucie. Nie jest ona przejawem poszukiwania pożywienia, a raczej podobieństwa właściwości fizycznych tworzyw do naturalnie występujących substratów (17).

Na podstawie analizy widm FTIR folii II po 336 dniach wykazano, że pojawiło się szereg nowych grup C=O w paśmie 1700-1800  $\text{cm}^{-1}$ . Powstały grupy ketonowe i aldehydowe. Powstały również grupy estrowe i kwasowe, które wskazywały na silną degradację polietylenu lub poliestru. Pojawiły się niewielkie nowe pasma przy 1430  $\text{cm}^{-1}$ , co mogło świadczyć o tym, że rozpoczęły się procesy utleniania łańcucha polietylenowego. Powstało wiele nowych pasm w zakresie 800-1400  $\text{cm}^{-1}$ , które wskazywały na rozkład poliestru (rys. 6b).

Na podstawie analizy widm FTIR folii III po 336 dniach kondycjonowania w glebie wykazano zmiany w zakresie 1800-1700  $\text{cm}^{-1}$ . Pojawiły się grupy C=O ketonowe, aldehydowe oraz kwasowe. Zmniejszyła się intensywność pasm charakterystycznych dla polietylenu w zakresach 1470-1448  $\text{cm}^{-1}$  i 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$ . W zakresie 1390-800  $\text{cm}^{-1}$  pojawiło się szereg nowych grup wskazujących na degradację poliestru (rys. 6c).

#### 4. Wnioski

Stwierdzono, że wzrost grzybów mikroskopowych na polietylenie oraz na folii o niskiej zawartości Bionolle<sup>®</sup>, zależał od rodzaju zastosowanego podłoża. Lepszy wzrost grzybów mikroskopowych na polimerach obserwowano w podłożu krzemionkowym, gdzie badane folie były jedynym źródłem węgla i energii dla drobnoustrojów.

Wzrost grzybów mikroskopowych, z wyjątkiem *A. niger* na folii III, nie zależał od rodzaju podłoża. Po 84 dniach *P. funiculosus* i mieszana populacja grzybów zajmowały całą powierzchnię tworzywa.

Stwierdzono, że badane folie polimerowe ulegały degradacji w największym stopniu w podłożu krzemionkowym. Sacharoza hamowała rozkład polimerów w większym stopniu niż bulion odżywczy.

Na podstawie analizy widm FTIR wykazano, że polietylen poddany działaniu *P. funiculosus* ulegał powolnej degradacji zarówno w podłożu z bulionem, jak również w podłożu krzemionkowym. Stwierdzono, że polietylen zawarty w folii II inkubowanej w podłożu krzemionkowym ulegał innym przemianom chemicznym niż w folii inkubowanej w podłożu z bulionem. Charakter zmian degradacyjnych folii polietylenowej modyfikowanej 60% Bionolle<sup>®</sup> nie zależał od rodzaju podłoża. Przemianom chemicznym ulegał zarówno poliester jak i polietylen.

Folia polietylenowa inkubowana w glebie ulegała nieznacznej degradacji w wyniku działania raczej makro- niż mikroorganizmów. Obecność w tworzywach poliestru przyspieszała mikrobiologiczną degradację polietylenu.

Praca finansowana w ramach grantu KBN [6 P04G 048 20].

Dziękujemy dr J. Karcz z Pracowni Mikroskopii Skaningowej UŚ za wykonanie zdjęć oraz B. Michaliszyn za pomoc w pracach laboratoryjnych.

## Literatura

1. Leszczyński W., (1999), *Biotechnol.*, 2, 50-61.
2. Ratajska M., Boryniec S., (1999), *Polym. Adv. Technol.*, 10, 625-633.
3. Nowak B., Pająk J., Łabużek S., (2003), *Problemy Ekologii*, 7, 110-114.
4. Kasuya K., Takagi K., Ishiwatari S., Yoshida Y., Doi Y., (1997), *Polym. Degrad. Stab.*, 59, 327-332.
5. Fujimaki T., (1998), *Polym. Degrad. Stab.*, 59, 209-214.
6. Łabużek S., Pająk J., Nowak B., Majdiuk E., Karcz J., (2002), *Polimery*, 47, 256-261.
7. Goheen S. M., Wool R. P., (1991), *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 2691-2701.
8. Badura L., Górska B., (1975), *Teoretyczne i praktyczne elementy mikologii*, 115, 61-62, Wyd. UŚ, Katowice.
9. Jendrossek D., Knoke I., Habibian R. B., Steinbuchel A., Schlegel H. G., (1993), *J. Environ. Polym. Degrad.*, 1, 53-63.
10. Scherer T. M., Fuller R. C., Lenz R. W., Goodwin S., (1999), *Polym. Degrad. Stab.*, 64, 267-275.
11. Jendrossek D., (1998), *Polym. Degrad. Stab.*, 59, 317-325.
12. Scherer T. M., Fuller R. C., Lenz R. W., Goodwin S., (1999), *J. Environ. Polym. Degrad.*, 7, 117-125.
13. Kaczmarek H., (1997), *Polimery*, 42, 521-531.
14. Albertsson A. C., Erlandsson B., Hakkarainen M., Karlsson S., (1998), *J. Environ. Polym. Degrad.*, 4, 187-195.
15. Łabużek S., Pająk J., Nowak B., Sarek G., (w druku), *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, PAN.
16. Łabużek S., Nowak B., Pająk J., (w druku), *Polish Journal of Environmental Studies*.
17. Ching C., Kaplan D. J., Thomas E., (1993), *Biodegradable Polymers and Packaging*, Technomic Publishing Company, Pensylwania, USA.