

MARIA RUTKOWSKA, ALEKSANDRA HEIMOWSKA

Akademia Morska
Katedra Chemii i Towaroznawstwa Przemysłowego
ul. Morska 83, 81-225 Gdynia
e-mail: rutmaria@am.gdynia.pl, halex@am.gdynia.pl

Degradacja materiałów polimerowych pochodzenia naturalnego w środowisku wody morskiej^{*)}

Streszczenie — Przedstawione badania obejmowały degradację środowiskową materiałów polimerowych (skrobi termoplastycznej, celulozy modyfikowanej oraz dwóch typów kompozytów skrobiowo-celulozowych) w Morzu Bałtyckim przy Nabrzeżu Norweskim w Gdyni. Degradację prowadzono również w warunkach laboratoryjnych w wodzie morskiej z dodatkiem eliminującego działanie mikroorganizmów azydki sodu (NaN_3), co umożliwiło ocenę udziału hydrolizy chemicznej w procesie degradacji w tym naturalnym środowisku. W toku inkubacji (trwającej od 14 do 336 dób) kontrolowano charakterystyczne parametry wody morskiej (temperaturę, pH, zawartość tlenu, chlorków i zasolenie). Postęp degradacji środowiskowej materiałów polimerowych oceniano na podstawie ubytku masy oraz zmian powierzchni i obserwowanej mikroskopowo struktury materiału polimerowego. Stwierdzono, że w naturalnym środowisku wody morskiej zachodzi degradacja badanych materiałów polimerowych, będąca wynikiem hydrolizy zarówno enzymatycznej, jak i chemicznej; objawiało się to, odpowiednio, wyraźną erozją powierzchni oraz ubytkiem masy. Próbkę modyfikowanej celulozy okazały się bardziej podatne na atak mikroorganizmów bytujących w wodzie morskiej niż próbki skrobi termoplastycznej. W przypadku kompozytów wyraźniejsze zmiany masy zaobserwowano w materiale A (postać folii) niż w materiale B (postać płytek) spowodowane dużym rozwinięciem powierzchni na granicy faz w tym pierwszym. Degradacja w wodzie morskiej obydwu typów wspomnianych materiałów ma charakter enzymatyczny, przy czym najpierw rozkładowi ulega faza amorficzna, a następnie faza krystaliczna.

Słowa kluczowe: degradacja, polimery naturalne, skrobia termoplastyczna, celuloza modyfikowana, degradacja, woda morska, hydroliza enzymatyczna, hydroliza chemiczna.

DEGRADATION OF NATURALLY OCCURRING POLYMERIC MATERIALS IN SEA WATER ENVIRONMENT

Summary — The presented investigations covered environmental degradation of polymer materials (thermoplastic starch, modified cellulose and two types of starch-cellulose composites) in The Baltic Sea at Nordic Wharf of Gdynia harbor. Degradation process was also tested in laboratory conditions in sea water with sodium azide (NaN_3 , eliminating the microorganisms activity) added. These tests let evaluate the part of chemical hydrolysis in the process of degradation in natural sea environment. During samples' incubation (from 14 to 336 days) the following characteristic parameters of sea water were inspected: temperature, pH, oxygen content, chlorides' content and salinity (Table 1). The progress of environmental degradation of polymeric materials has been evaluated on the basis of weight loss (Fig. 5—7), changes of the surface (Fig. 1—4) as well as changes of the structure of the material, observed microscopically (Fig. 8—10). It was found that in the natural environment of sea water the enzymatic hydrolysis of the tested materials occurred, what was demonstrated by clear erosion of the surface and weight loss. The samples of modified cellulose were more susceptible to attacks of microorganisms living in sea water than the samples of thermoplastic starch. In case of composites more distinct weight changes were observed for material A (film form) than for B one (sheet form) because of large surface development at phase boundary. Their degradation in sea water is of enzymatic character and first the amorphous phase is degraded then the crystalline one.

Key words: degradation, natural polymers, thermoplastic starch, modified cellulose, sea water, enzymatic hydrolysis, chemical hydrolysis.

^{*)} Artykuł zawiera treść wystąpienia w ramach Konferencji Naukowej „Materiały polimerowe POMERANIA-PLAST”, Kołobrzeg 23—25 maja 2007 r.

Setki tysięcy ton odpadów z tworzyw polimerowych trafia co roku do wód morskich, co powoduje stopniowe zamieranie życia w tym środowisku, albowiem ponad

milion zwierząt tam bytujących ginie rocznie w wyniku połknięcia pływających odpadów lub zaplątania się w ich skupiska [1].

Kluczem do rozwiązania problemu zmniejszenia ilości odpadów tworzywowych wyrzucanych na wysypiska śmieci lub topionych w morzach i oceanach wydaje się być wykorzystywanie tych polimerów, które rozkładają się po zużyciu w jak największym stopniu i w możliwie jak najkrótszym czasie [2, 3]. Liczne z podejmowanych od przeszło 30 lat prób takiego działania dotyczy polimerów naturalnych, np. skrobi i celulozy.

Skrobię, ze względu na łatwą dostępność, odtwarzalność i niewysoką cenę oraz podatność na biodegradację, powszechnie stosuje się jako surowiec do produkcji biodegradowalnych tworzyw polimerowych [4]. Uznaje się ją za materiał w pełni ulegający biodegradacji pod wpływem działania wielu rozmaitych typów mikroorganizmów — drożdży, grzybów i bakterii — za pośrednictwem enzymów, takich jak α -amylaza, β -amylaza bądź glukoamylaza. W wyniku enzymatycznej hydrolizy skrobia ulega wstępnemu rozpadowi na oligo- i polisacharydy (dekstryny o mniejszym ciężarze cząsteczkowym), a następnie na maltozę [5, 6]. Jej wrażliwość na działanie organizmów występujących w środowisku wody morskiej jest zależna nie tylko od stosunku zawartości w skrobi amylozy do amylopektyn, ale także od warunków przetwórstwa i udziału dodatków zwiększających odporność na działanie wody [7].

Inny rozpowszechniony w przyrodzie polisacharyd stanowi celuloza — surowiec bardzo tani, ale jednocześnie trudny w zastosowaniu z powodu swojego hydrofilowego charakteru, braku rozpuszczalności oraz krystalicznej struktury. Rozpad celulozy powodują przede wszystkim czerwone grzyby gnilne, a szybkość degradacji zależy również od jej struktury i zastosowanych dodatków [4].

Modyfikacja polimerów pochodzenia naturalnego (np. na drodze destrukuryzacji lub szczepienia) pozwala na uzyskanie produktów o pożądanych cechach fizykochemicznych, ale mniej wrażliwych na procesy degradacyjne [7], np. w środowisku wody morskiej.

Woda morską stanowi unikatowe środowisko naturalne, w którym bytują różnorodne organizmy żywe zdolne do uczestnictwa w procesach degradacyjnych. Ponadto jest to środowisko bardzo złożone, charakteryzowane przez wiele czynników (m.in. temperaturę, zasolenie, promieniowanie, falowanie, obecność mikroorganizmów i zwierząt) wpływających na przebiegające w nim tego rodzaju procesy. Stwierdziliśmy przy tym, że procesy degradacyjne tworzyw polimerowych w wodzie morskiej przebiegają dużo wolniej, niż na wysypiskach lub w kompoście [8].

Kontynuując cykl naszych prac dotyczących degradacji polimerów w środowiskach naturalnych zbadaliśmy obecnie szybkość i stopień degradacji materiałów polimerowych pochodzenia naturalnego — skrobi, celulozy oraz materiałów skrobiowo-celulozowych — prze-

biegającej w środowisku wody morskiej w warunkach zarówno naturalnych, jak i laboratoryjnych (abiotycznych).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Badaniami objęto następujące materiały polimerowe pochodzenia naturalnego:

— skrobię termoplastyczną i celulozę modyfikowaną, obie z firmy Natura Packaging (Niemcy);

— materiał skrobiowo-celulozowy (A) grubości 0,02 mm z Kompostowni z Zabrze (skład nieujawniony przez producenta);

— materiał skrobiowo-celulozowy (B) grubości 1,05 mm z firmy Novamont (Włochy) (skład nieujawniony przez producenta).

Próbki skrobi, celulozy oraz materiału skrobiowo-celulozowego (A) miały postać folii o wymiarach 12×12 cm, natomiast próbki materiału skrobiowo-celulozowego (B) — postać płytek o wymiarach 7,5×1,5 cm.

Środowisko degradacji

Inkubację prowadzono w wodach Morza Bałtyckiego przy Nabrżeu Norweskim w Porcie Gdyńskim. Próbkę umieszczono w koszu o wymiarach 40 × 40 × 20 cm wykonanym z perforowanej blachy ocynkowanej i zawieszonym na linie. Ze względu na rosnące wraz z głębokością ciśnienie, obniżanie się temperatury oraz stopniowy zanik światła słonecznego — zatem na zmiany wpływające na spowolnienie procesów degradacyjnych — kosz mocowano na głębokości zaledwie 2 m. Perforowana struktura kosza umożliwiała zarówno swobodny przepływ wody morskiej, jak i łatwy dostęp do degradowanego materiału mikroorganizmów oraz rozpuszczonych w wodzie enzymów [8, 9].

W tabeli 1 zestawiono charakterystyczne parametry powierzchniowej wody morskiej uzyskane z Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej w Gdyni.

T a b e l a 1. Parametry wody morskiej (lata 2006—2007)

T a b l e 1. Parameters of sea water (2006—2007)

Miesiąc	Temperatura °C	pH	Zawartość O ₂ cm ³ /dm ³	Zawartość Cl ⁻ g/kg	Zasolenie ppt
lipiec	19,5	8,2	7,6	3,6	6,4
sierpień	20,1	8,2	6,5	3,3	6,1
grudzień	3,4	8,2	8,0	3,7	6,7
kwiecień	7,2	8,4	10,0	3,5	6,3
czerwiec	16,5	8,3	7,6	3,5	6,3

Porównawczo próbki inkubowano również w warunkach laboratoryjnych w wodzie morskiej (pobranej z

basenu przy Nabrzeżu Norweskim) z dodatkiem azydu sodu (w ilości 195 g/dm^3 wody [10]). Dzięki obecności NaN_3 wyeliminowano działanie mikroorganizmów, co pozwoliło na ocenę w procesie degradacji badanych polimerów przebiegu hydrolizy wyłącznie chemicznej. Dodatkowo wodę w sposób ciągły natleniano przy użyciu akwariowej pompy napowietrzającej. Temperaturę utrzymywano w przedziale $18\text{--}23 \text{ }^\circ\text{C}$, wartość pH wody wynosiła 8. Inkubacja próbek — zarówno w naturalnym środowisku wody morskiej, jak i w laboratorium — w zależności od rodzaju materiału trwała od 14 do 336 dób.

Metody badań

Stopień degradacji badanych próbek po inkubacji w środowisku wody morskiej w warunkach naturalnych oraz laboratoryjnych określano oceniając:

— Zmiany makroskopowe powierzchni — metodą organoleptyczną obserwując je nieuzbrojonym okiem i rejestrując za pomocą aparatu fotograficznego Konica.

— Ubytek masy (w %) — metodą wagową z wykorzystaniem wagi Gibertini E 42s. Masy czystych i su-

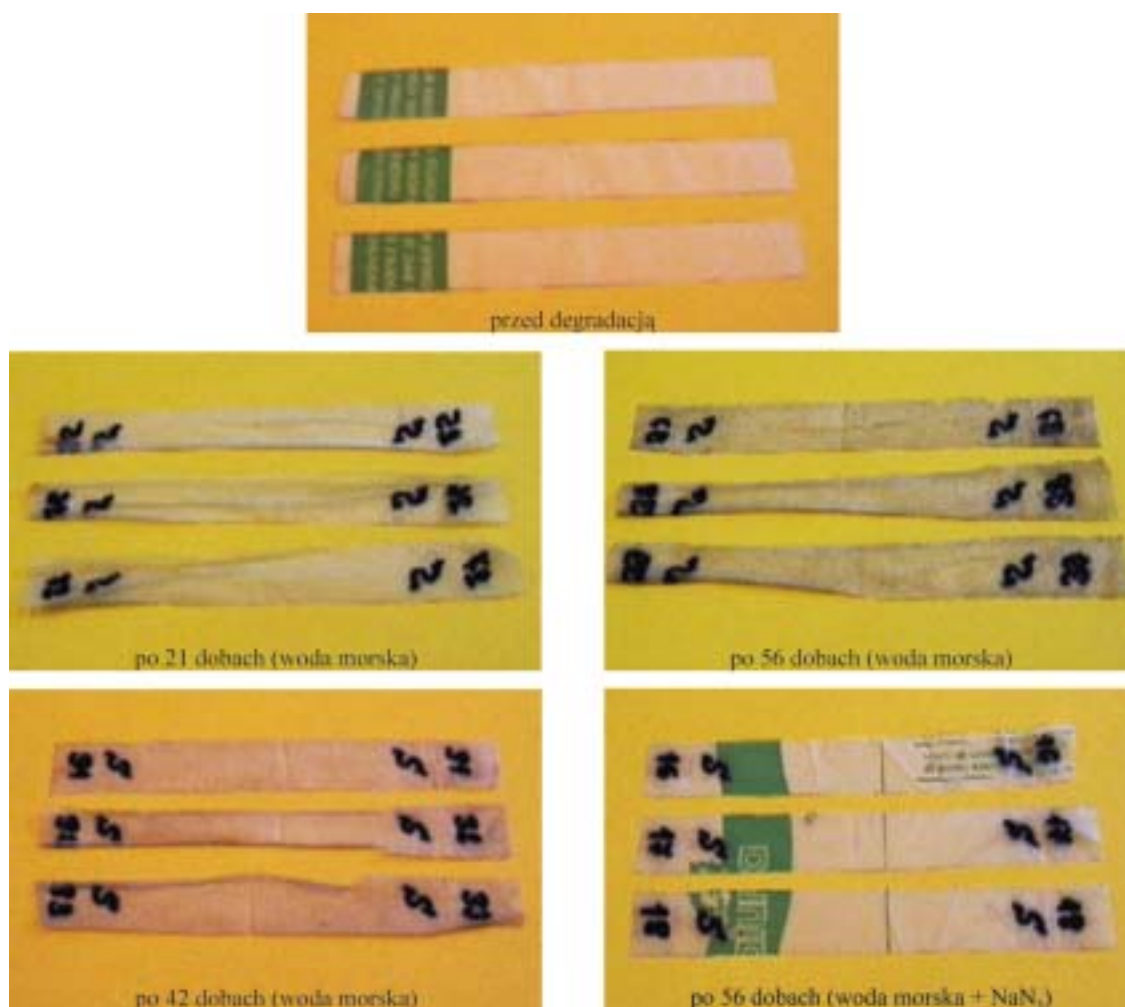
chych próbek polimerowych po degradacji w obu środowiskach porównywano z odpowiednimi masami próbek przed inkubacją (wynik stanowiła średnia z 3—5 próbek).

— Zmiany mikroskopowe powierzchni (w świetle odbitym) albo struktury próbek (w świetle przechodzącym) — metodą mikroskopową przy użyciu mikroskopu optycznego Alphaphot-2YS2 firmy Nikon wyposażonego w polaryzator i aparat cyfrowy Casio QV-2900UX.

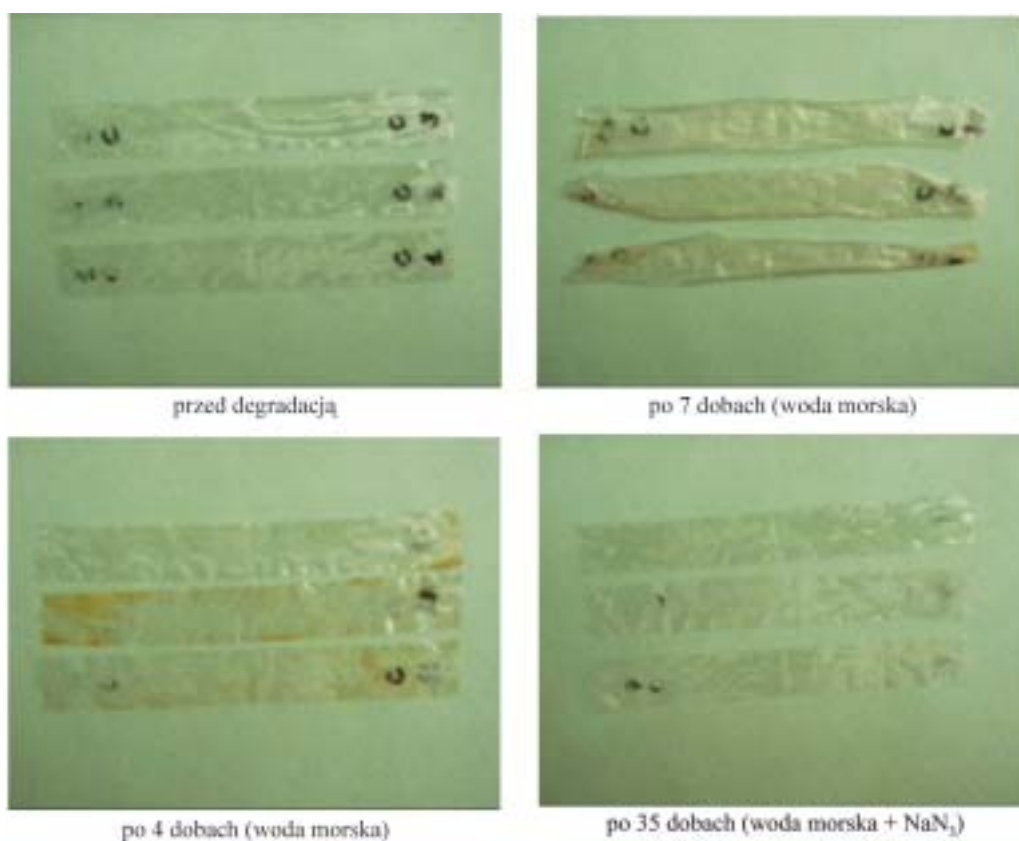
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zmiany makroskopowe powierzchni

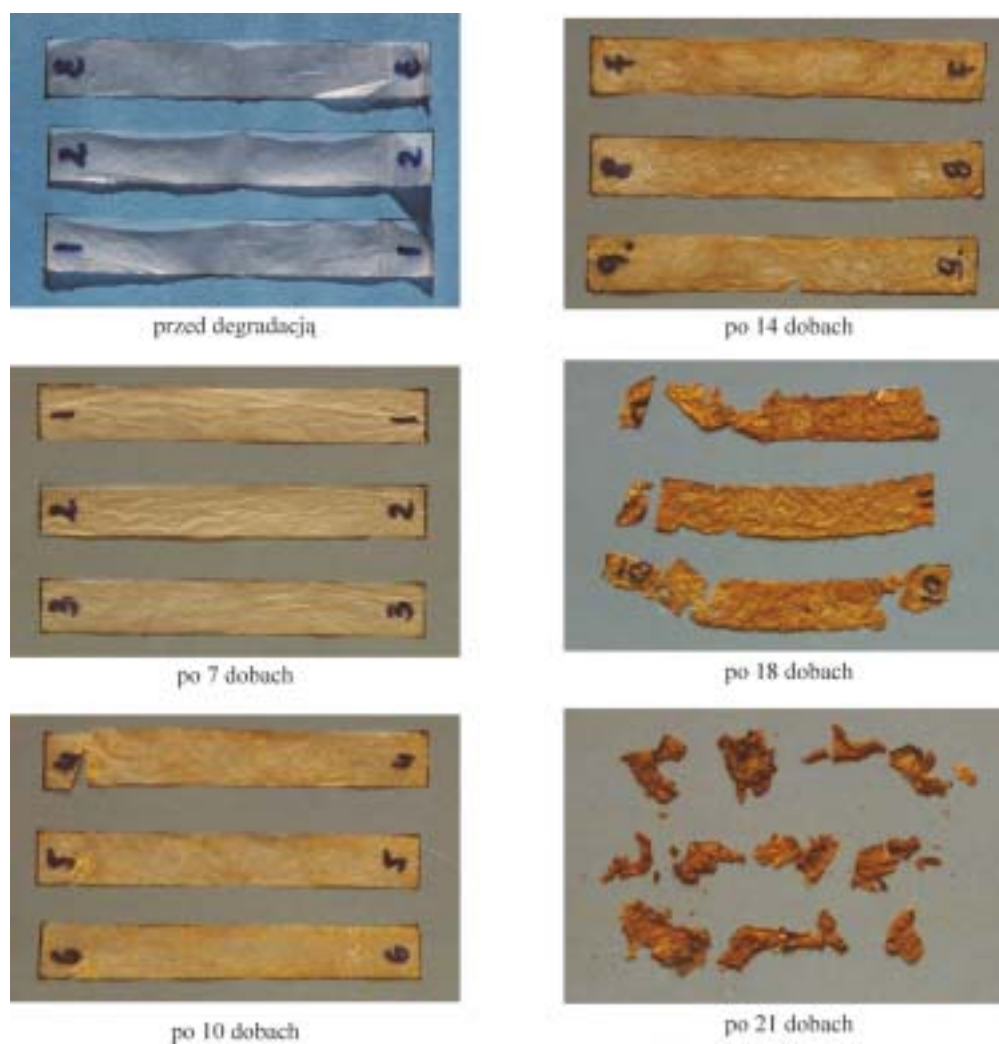
Inkubacja próbek polimerowych w morzu rozpoczęła się w miesiącach letnich (lipiec/sierpień). W tym czasie temperatura wody była najwyższa — ok. $20 \text{ }^\circ\text{C}$, a zawartość tlenu wynosiła $7,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$. Optymalna temperatura dla procesów biodegradacyjnych to $20\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$, a wartość pH $5\text{--}8$ [7]. Warunki te sprzyjały rozwojowi bakterii psychrofilnych i niektórych psychrotroficznych. Zawartość tlenu sprzyjała rozwojowi epilitycznej mikro-



Rys. 1. Zmiany makroskopowe powierzchni próbek skrobi termoplastycznej po inkubacji w wodzie morskiej
Fig. 1. Macroscopic changes of the surfaces of thermoplastic starch samples after incubation in sea water

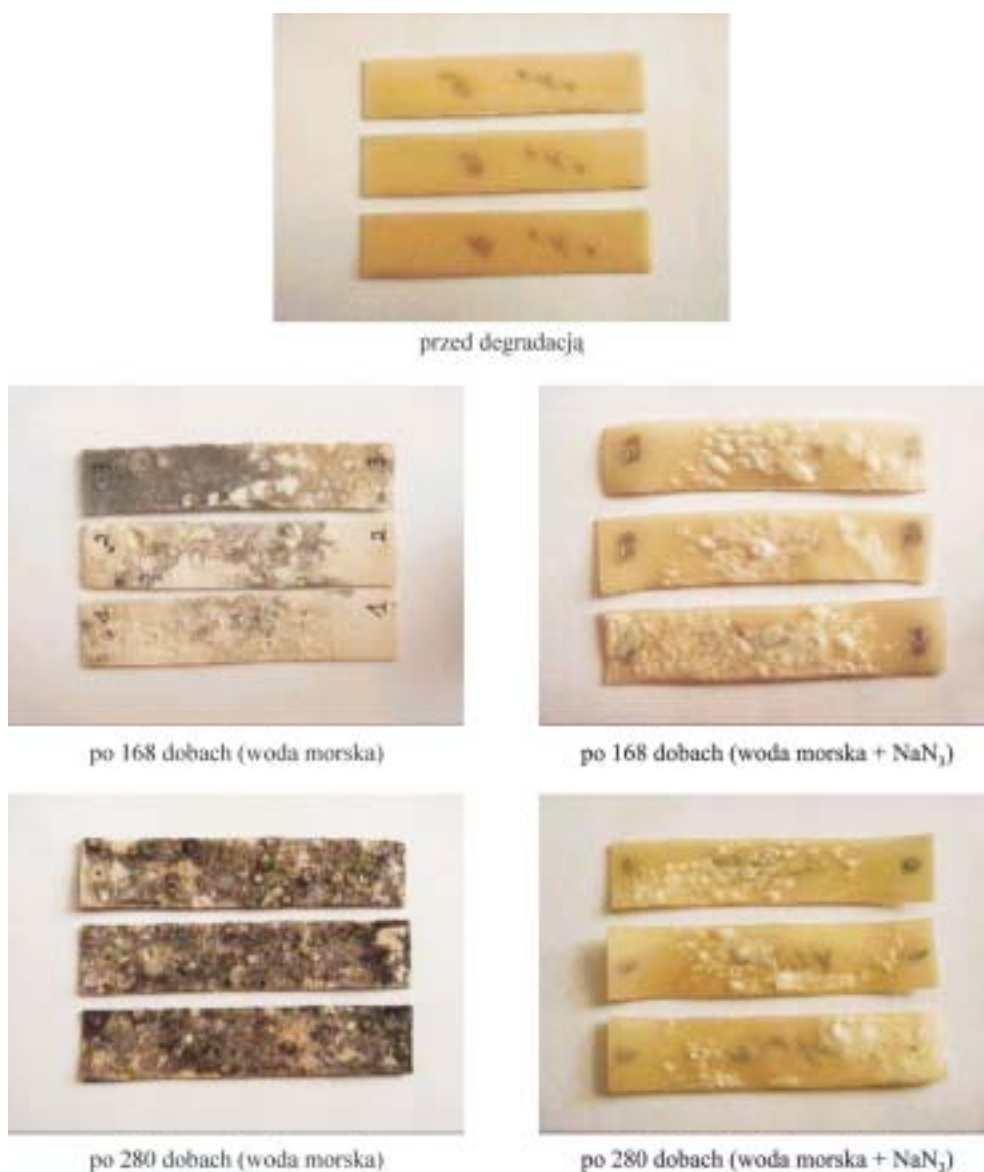


Rys. 2. Zmiany makroskopowe powierzchni celulozy modyfikowanej po inkubacji w wodzie morskiej
 Fig. 2. Macroscopic changes of the surfaces of modified cellulose samples after incubation in sea water



Rys. 3. Zmiany makroskopowe powierzchni materiału skrobiowo-celulozowego (A) po inkubacji w wodzie morskiej

Fig. 3. Macroscopic changes of the surfaces of starch — cellulose material (A) after incubation in sea water



Rys. 4. Zmiany makroskopowe powierzchni materiału skrobiowo-celulozowego (B) po inkubacji w wodzie morskiej
 Fig. 4. Macroscopic changes of the surfaces of starch-cellulose material (B) after incubation in sea water

flory tlenowej; jej metabolizm powinien przyczynić się do wzrostu stopnia degradacji próbek biomateriałów. Zawartość tlenu zależy m.in. od temperatury i skali wytwarzania materii organicznej przez mikroorganizmy w okresie letnim. W ciepłych miesiącach osiągała ona mniejsze, niż w miesiącach chłodniejszych, wartości (np. w sierpniu $6,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, w kwietniu $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$).

Zdjęcia makroskopowe powierzchni próbek skrobi termoplastycznej przed i po inkubacji w wodzie morskiej przedstawia rys. 1. Mlecznobiałe i gładkie folie ze skrobi po 21 dobach stają się cieńsze i ulegają niewielkiemu marszczeniu, a po 42 dobach skręcają się (rolują). Wskutek rolowania brzegi próbek nadrywiają się. Po 56 dobach inkubacji w wodzie morskiej na ich powierzchni pojawiają się jasnobrązowe plamy, świadczące o obecności mikroorganizmów. Ta wyraźna erozja powierzchni wskazuje na zapoczątkowanie degradacji enzymatycznej [11].

Po 56 dobach inkubacji w wodzie morskiej z dodatkiem azydki sodu nie zaobserwowano natomiast żadnych wizualnych zmian na powierzchni próbek skrobi termoplastycznej, co wskazywałoby na to, iż nie uległa ona hydrolizie chemicznej.

Makroskopowe zmiany powierzchni celulozy modyfikowanej po inkubacji w wodzie morskiej są widoczne na rys. 2. Po 4 dobach inkubacji w wodzie morskiej na przezroczystej, lekko pokarbowanej powierzchni wyjściowych próbek pojawia się żółty nalot a cieńsze skręcone stają się one już po 7 dobach inkubacji. Natomiast nawet 35-dobowa inkubacja w wodzie morskiej zawierającej azydki sodu nie spowodowała żadnych wizualnych zmian.

Makroskopowe zmiany powierzchni materiału skrobiowo-celulozowego (A) po inkubacji w wodzie morskiej ilustruje rys. 3. Białe, półmatowe próbki po 7 dobach inkubacji stają się biało-żółte, całkowicie matowe i lekko

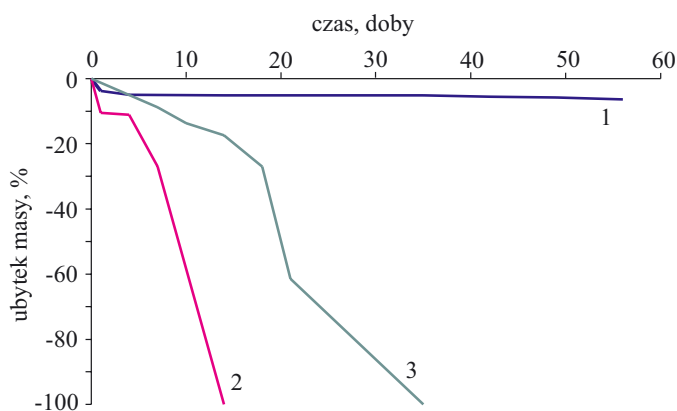
pofałdowane. Po 10–14 dobach zwiększa się intensywność zabarwienia ich powierzchni, a brzegi ulegają naderwaniu. Po 18 dobach inkubacji w wodzie morskiej następuje częściowa defragmentacja — powierzchnia próbek przybiera barwę brązową, jest mocno pofałdowana i widoczne są liczne dziurki będące skutkiem działalności mikroorganizmów. Na końcowym etapie biodegradacji (po 21 dobach) próbki ulegają całkowitej defragmentacji.

Makroskopowe zmiany powierzchni materiału skrobiowo-celulozowego (B) po inkubacji w wodzie morskiej pokazuje rys. 4. Scharakteryzowanie przebiegu jego degradacji wymagało znacznie dłuższego czasu niż w przypadku pozostałych omówionych już materiałów. Po 168 dobach inkubacji w wodzie morskiej sztywne kremowe płytki grubości ok. 1 mm stały się cieńsze, jaśniejsze i częściowo pokryte ciemnym nalotem świadczącym o obecności mikroorganizmów. Po 280 dobach inkubacji brunatno-czarny nalot pokrywał już całą powierzchnię próbki. Woda morska z dodatkiem azydru sodu po 168 dobach inkubacji również powoduje zmiany powierzchni. Widoczne są nierównomiernie rozłożone na niej jasne pęcherzyki oraz pofałdowania deformujące pierwotny kształt próbek. Zmiany materiału inkubowanego w tym nieaktywnym mikrobiologicznie środowisku są oczywiście wynikiem hydrolizy chemicznej [12–14].

Ubytek masy

Ubytki masy badanych próbek [skrobi termoplastycznej, celulozy modyfikowanej i materiału skrobiowo-celulozowego (A)] wywołane inkubacją w naturalnym środowisku wody morskiej przedstawia rys. 5.

Ubytek masy próbek skrobi termoplastycznej po pierwszej dobie inkubacji wyniósł ok. 3,8 %, a po czterech dobach — 4,9 %. Można było się spodziewać, że



Rys. 5. Ubytki masy (%) próbek po inkubacji w wodzie morskiej: 1 — skrobia termoplastyczna, 2 — celuloza modyfikowana, 3 — materiał skrobiowo-celulozowy (A)

Fig. 5. Weight loss [%] of the samples after incubation in sea water: 1 — thermoplastic starch, 2 — modified cellulose, 3 — starch-cellulose material (A)

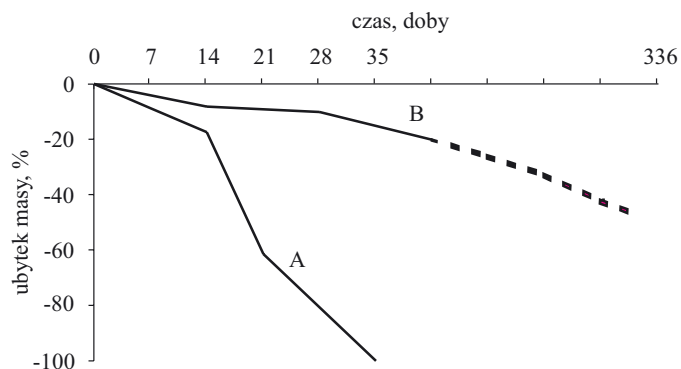
jako polimer pochodzenia naturalnego, będzie ona ulegała szybkiej degradacji, ale, jak widać na rysunku (krzywa 1), dalszy rozkład skrobi termoplastycznej nie był już taki efektywny. Świadczy to o małej aktywności enzymów obecnych w wodzie morskiej w stosunku do materiału próbki. W całym okresie inkubacji ubytki masy utrzymywały się na poziomie 5 %.

Po 56 dobach inkubacji w naturalnym środowisku wody morskiej zanotowano zmianę równą tylko 6,4 % [9]. Należy pamiętać, że w wodzie morskiej przeważającą mikroflorę stanowią organizmy psychrofilne, charakteryzujące się znacznie mniejszą dynamiką przemian enzymatycznych niż drobnoustroje występujące w glebie lub kompoście, czyli w środowiskach, w których skrobia ulega szybkiemu rozkładowi [4].

Rozkład próbek modyfikowanej celulozy w naturalnym środowisku wody morskiej był natomiast bardzo szybki (krzywa 2). W wyniku degradacji enzymatycznej — zachodzącej pod wpływem makro- i mikroorganizmów oraz enzymów wytwarzanych przez żywe organizmy — obserwowaliśmy zmiany powierzchni próbek celulozowych spowodowane erozją a także ubytek ich masy. Już po pierwszej dobie inkubacji odnotowaliśmy ubytek masy 10,5 %, po dalszych 7 dobach — 26,9 %, a po 14 dobach nastąpił całkowity rozkład próbek, co wskazuje na dużą aktywność enzymatyczną obecnych w środowisku mikroorganizmów w stosunku do materiału celulozowego [10].

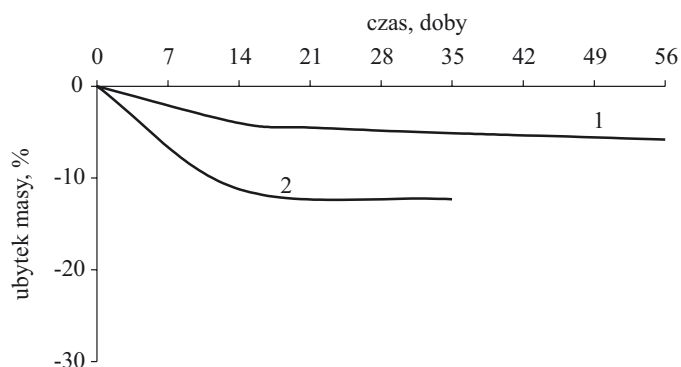
Uwzględniając zachowanie się skrobi termoplastycznej i celulozy w wodzie morskiej należało oczekiwać, iż biodegradacja próbek materiału skrobiowo-celulozowego (A) będzie trwała dłużej niż celulozy modyfikowanej, a krócej niż skrobi termoplastycznej. Zmiany masy potwierdzają powyższe przypuszczenia, mianowicie po 7 dobach inkubacji w wodzie morskiej ubytek masy próbek materiału (A) wyniósł 8,8 % (krzywa 3) w porównaniu z 5-proc. ubytkiem skrobi termoplastycznej i 26,9-proc. ubytkiem celulozy modyfikowanej. Po 14 dobach inkubacji próbek materiału (A) ubytek masy był równy 17,4 % i był większy niż w przypadku próbek skrobi termoplastycznej, podczas gdy celuloza modyfikowana po tym czasie uległa całkowitemu rozkładowi (por. krzywa 2). Po 21 dobach inkubacji w naturalnym środowisku wody morskiej wartość ubytku masy próbek materiału skrobiowo-celulozowego (A) sięgnęła 61,5 %, a po 35 dobach nastąpił całkowity ich rozkład [12–14].

Na rysunku 6 porównano zmiany masy próbek materiałów skrobiowo-celulozowych (A) i (B). Znacznie bardziej odporny na warunki panujące w środowisku wody morskiej jest więc materiał (B) — po 336 dobach ubytek jego masy wyniósł tylko 50 %. Tak duże różnice w podatności materiałów (A) i (B) na degradację można tłumaczyć nie tylko różnym prawdopodobnie składem kompozytów, ale także różną grubością degradowanych próbek. Enzymatyczna degradacja zachodzi mianowicie na powierzchni polimeru, a próbki dużej gru-



Rys. 6. Ubytki masy (%) próbek materiałów skrobiowo-celulozowych (A) i (B) po inkubacji w wodzie morskiej

Fig. 6. Weight loss (%) of the samples of starch-cellulose material (A) and (B) after incubation in sea water



Rys. 7. Ubytki masy (%) próbek po inkubacji w wodzie morskiej z dodatkiem azydki sodu: 1 — skrobia termoplastyczna, 2 — celuloza modyfikowana

Fig. 7. Weight loss (%) of the samples after incubation in sea water with sodium azide added: 1 — thermoplastic starch, 2 — modified cellulose

bości [tu próbki materiału (B)] mają małą powierzchnię właściwą, co ogranicza dostępność aktywnych w takiej hydrolizie enzymów.

Na rysunku 7 przedstawiono zmiany masy próbek skrobi termoplastycznej i celulozy modyfikowanej po inkubacji w warunkach laboratoryjnych w wodzie morskiej z dodatkiem azydki sodu. W przypadku skrobi po 14 dobach inkubacji zaobserwowano ubytek masy równy 4 %, a po 56 dobach — 5,8 %. Jak wiadomo, środowisko wody morskiej z dodatkiem NaN_3 jest nieaktywne mikrobiologicznie, więc odnotowane zmiany świadczą o przebiegu wyłącznie hydrolizy chemicznej.

Ubytki te są porównywalne z ubytkami po degradacji w warunkach naturalnych (por. rys. 5), co ponownie wskazuje, że w środowisku wód Morza Bałtyckiego zachodzi głównie reakcja hydrolizy chemicznej [11].

Próbki celulozy modyfikowanej po 14 dobach inkubacji w identycznych warunkach laboratoryjnych wykazały 11,5 % ubytku masy, a po 35 dobach ubytek wynoszący 12,3 %. Obserwowane zmiany były oczywiście również spowodowane tylko hydrolizą chemiczną, bez

udziału mikroorganizmów. W warunkach naturalnych takie same próbki ulegały rozkładowi [12].

Niezależnie stwierdziliśmy również, że ubytek masy próbek materiału skrobiowo-celulozowego (B) odnotowany po 336 dobach inkubacji w warunkach laboratoryjnych wobec NaN_3 wyniósł zaledwie 27,5 %; świadczy to o bardzo powolnej hydrolizie chemicznej.

Zmiany mikroskopowe powierzchni i struktury

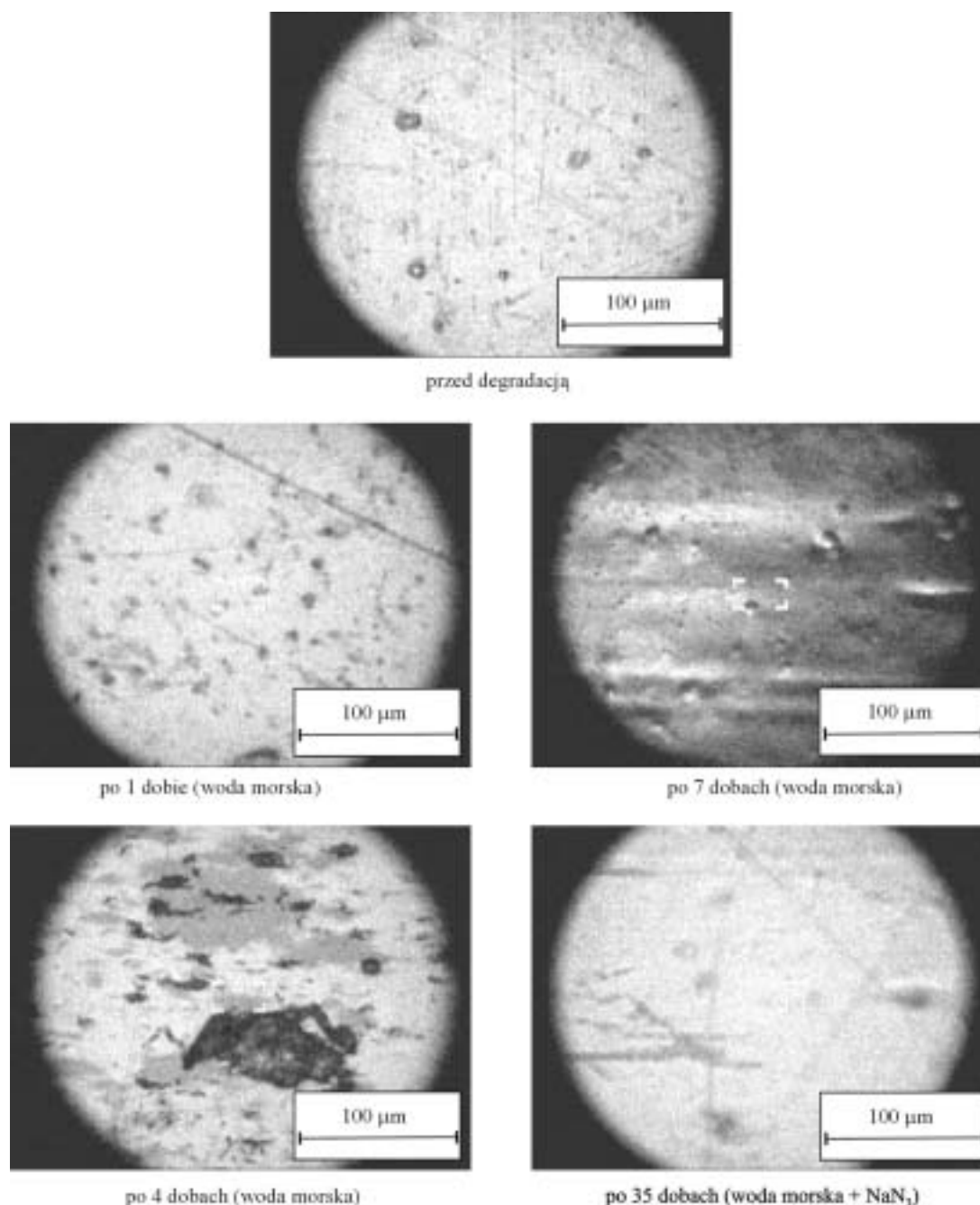
Obserwacje mikroskopowe powierzchni i struktury próbek skrobi nie wykazały widocznych zmian spowodowanych degradacją.

Na rysunku 8 przedstawiono obrazy mikroskopowe struktury i powierzchni celulozy modyfikowanej po degradacji w wodzie morskiej. Jak wiadomo, podatność celulozy na degradację zależy od stopnia jej krystaliczności, mianowicie celuloza amorficzna jest bardziej podatna na działanie mikroorganizmów niż celuloza krystaliczna [15]. Struktura badanej próbki przed degradacją była jednolita, bez widocznych cech orientacji. Zgodnie z oczekiwaniami, już po pierwszej dobie inkubacji w wodzie morskiej pojawiły się na powierzchni materiału małe skupiska mikroorganizmów. Po upływie czwartej doby mikroorganizmy utworzyły większe aglomeracje (czarne plamy) a widoczne ciemne naloty świadczyły o degradacji tworzywa. Obok skupisk mikroorganizmów powstawały w toku postępującej degradacji jaśniejsze miejsca krystaliczne uwidaczniające się po wcześniejszej degradacji obszarów amorficznych.

Po inkubacji celulozy modyfikowanej w wodzie morskiej z dodatkiem NaN_3 nie zaobserwowano natomiast mikroskopowo żadnych zmian w ciągu 35 dób.

Zarejestrowane zmiany struktury próbek materiału skrobiowo-celulozowego (A) po degradacji w wodzie morskiej ilustruje rys. 9. Struktura wyjściowa miała charakter dwufazowy (faza jasna — krystaliczna i faza ciemna — amorficzna). Na pierwszym etapie degradacji nastąpił również wzrost krystaliczności (udział jasnych miejsc), co świadczy o degradacji fazy amorficznej. Następnie degradacji ulegała także faza krystaliczna, w wyniku czego pojawiły się liczne spękania oraz dziurki. Wreszcie, w końcowej fazie degradacji, w próbkach zwiększyła się ilość dziur oraz powierzchniowych skupisk mikroorganizmów, a liczne aglomeracje tych ostatnich w postaci ciemnych nalotów porastały gęsto całą próbkę polimeru [11].

Rysunek 10 obrazuje mikroskopowe zmiany materiału skrobiowo-celulozowego (B) po degradacji w wodzie morskiej. Na uwidocznionej na zdjęciu powierzchni próbki przed degradacją są widoczne dwie fazy oraz rozproszone globule skrobi. Po 28 dobach inkubacji w wodzie morskiej zaobserwowano wzrost krystaliczności i początek degradacji globul. Po 168 dobach następuje degradacja krystalicznych obszarów a także pojawiają się ciemne miejsca po rozkładzie skrobi, po upływie zaś 280 dób degradacji są widoczne również ciemne



Rys. 8. Zmiany mikroskopowe (widoczne pod mikroskopem optycznym w świetle przechodzącym) struktury próbek celulozy modyfikowanej po degradacji w wodzie morskiej

Fig. 8. Microscopic changes of the structures of modified cellulose samples after incubation in sea water (visible in optical microscope in transmission light)

plamy świadczące o obecności mikroorganizmów na powierzchni próbek [12—14].

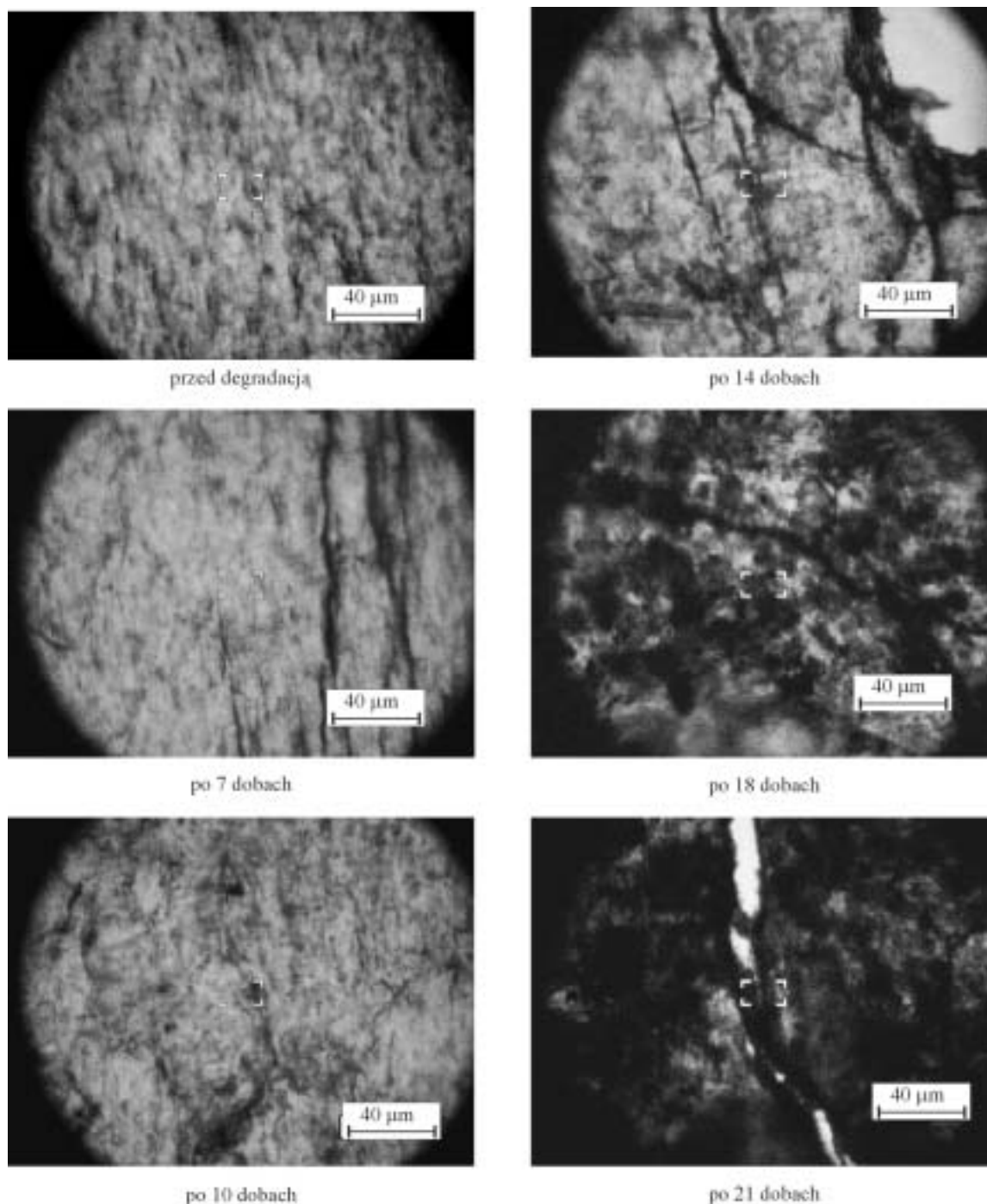
Powyższe zmiany wskazują na — prowadzącą do wyraźnego zniszczenia powierzchni próbek — enzymatyczną degradację przebiegającą dwuetapowo: najpierw ulega jej faza amorficzna, czego rezultatem często jest wzrost krystaliczności, po czym rozpoczyna się degradacja fazy krystalicznej [16—19].

Po 280 dobach inkubacji próbek materiału skrobiowo-celulozowego (B) w wodzie morskiej z dodatkiem NaN_3 można zaobserwować niewielkie powierzch-

ne zmiany świadczące o rozpoczynającym się procesie chemicznej degradacji globul skrobi.

PODSUMOWANIE

Zaobserwowaliśmy w toku naszych badań, że w naturalnym środowisku wody morskiej następuje degradacja różnych materiałów polimerowych pochodzenia naturalnego. Jest ona wynikiem przebiegania hydrolizy zarówno chemicznej, jak i enzymatycznej, na co wskazuje wyraźna erozja powierzchni oraz ubytek masy próbek.



Rys. 9. Zmiany mikroskopowe (widoczne pod mikroskopem optycznym w świetle przechodzącym) struktury próbek materiału skrobiowo-celulozowego (A) po degradacji w wodzie morskiej

Fig. 9. Microscopic changes of the structures of starch-cellulose material (A) after incubation in sea water (visible in optical microscope in transmission light)

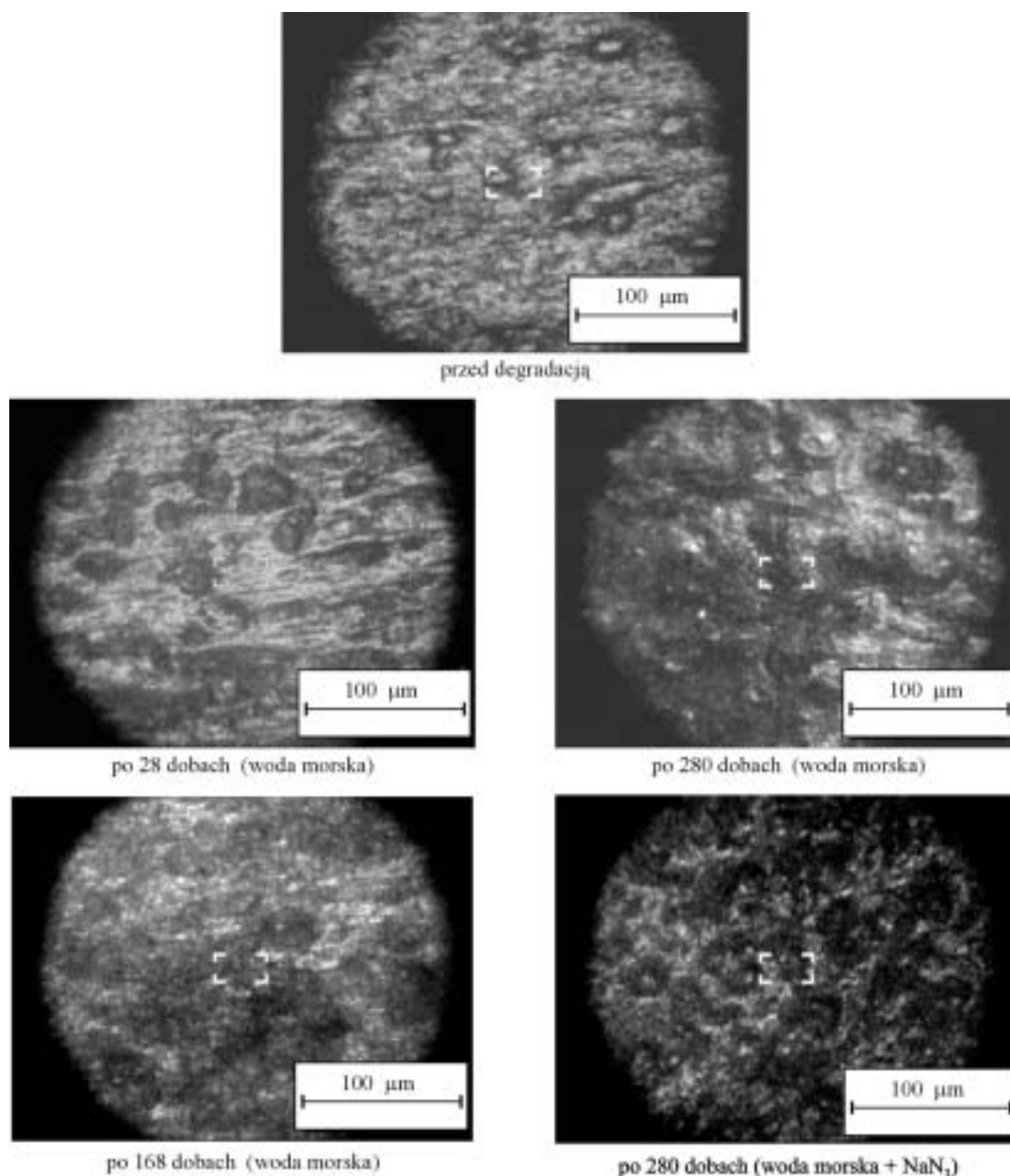
Degradacja modyfikowanej celulozy w wodzie morskiej jest bardzo szybka i wskazuje na dużą wrażliwość celulozy na atak żywych organizmów obecnych w tym środowisku, podczas gdy degradacja próbek skrobi termoplastycznej zachodzi bardzo powoli albowiem ulega ona w takich warunkach przede wszystkim hydrolizie chemicznej.

Rozkład materiału skrobiowo-celulozowego (A) jest znacznie szybszy niż materiału skrobiowo-celulozowego (B) ze względu na grubość inkubowanych

próbek a także, prawdopodobnie, na różny skład kompozytów.

Degradacja materiałów (A) i (B) w wodzie morskiej ma charakter przede wszystkim enzymatyczny, przy czym najpierw degraduje się faza amorficzna, a następnie faza krystaliczna.

Inkubacja laboratoryjna wszystkich badanych materiałów polimerowych w wodzie morskiej z dodatkiem azydki sodu (wykluczenie działania mikroorganizmów) spowodowała nieznaczny ubytek masy, który



Rys. 10. Zmiany mikroskopowe (widoczne pod mikroskopem optycznym w świetle odbitym) struktury próbek materiału skrobiowo-celulozowego (B) po degradacji w wodzie morskiej

Fig. 10. Microscopic changes of the structures of starch-cellulose material (B) after incubation in sea water (visible in optical microscope in reflected light)

wskazuje na degradację wywołaną powolną hydrolizą chemiczną.

LITERATURA

- Doi Y., Kanesawa Y., Tanahashi N., Kumagai Y.: *Polym. Degrad. Stab.* 1992, **36**, 173.
- Adamus G., Dacko P., Musioł M., Sikorska W., Sobota M., Biczak R., Herman B., Rychter P., Krasowska K., Rutkowska M., Kowalczyk M.: *Polimery* 2006, **51**, 539.
- Żuchowska D., Steller R., Meissner W.: *Polimery* 2007, **52**, 524.
- Mucha M.: „Polimery a ekologia”, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2002.
- Kączkowski J.: „Podstawy biochemii”, WNT, Warszawa 1982.
- Berenstadt C.: „Environmental degradation of starch-modified polyethylene: degradation products and long-term properties”, KTH, Stockholm 1994.
- Lenz W. R.: *Adv. Polym. Sci.* 1993, **107**, 3.
- Krasowska K., Heimowska A., Rutkowska M.: *Polimery* 2006, **51**, 21.
- Rutkowska M., Krasowska K., Heimowska A., Steinka I.: *Polimery* 2002, **47**, 262.
- Albertson A. C., Barenstedt C., Karlsson S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, **51**, 1097.
- Rutkowska M., Heimowska A., Krasowska K., Dacko P.: Proceedings of „7th International Commodity

- Science Conference”, Poznań 2002, mat. konf., str. 371.
12. Heimowska A., Rutkowska M.: Proceedings of the 15th Symposium of IGWT „Global Safety of Commodity and Environment. Quality of Life”, Kijów 2006, mat. konf., str. 994—999.
 13. Rutkowska M., Heimowska A.: Proceedings of „International Conference on Advances in Polymer Blends, Composites, IPNS and Gels: Macro- and Nano Scale”, Kottayam 2005, mat. konf., str. 37.
 14. Rutkowska M., Heimowska A., Krasowska K., Janik H.: Proceedings of Conference „Starch 2000”, Cambridge 2000, mat. konf., str. 66.
 15. Szostak-Kotowa J.: *Intern. Biodeter. Biodegrad.* 2004, **53**, 165.
 16. Carter B. K., Wilkes G. L.: „Polymers as Biomaterials”, New York 1984, str. 67.
 17. Fredericks R. J., Melveger A. J., Dolegiewtz L. J.: *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 1984, **22**, 57.
 18. Jarrett P., Benedict C. V., Bell J. P., Cameron J. A., Huang S. J.: „Polymers as Biomaterials”, Plenum Press, New York 1991, str. 181.
 19. Pitt C. G., Giu Z. W.: *J. Control. Rel.* 1987, **4**, 283.

Raport: „Fakty o tworzywach sztucznych 2007”

Branża tworzyw sztucznych — reprezentowana przez Stowarzyszenia *PlasticsEurope*, Europejskie Stowarzyszenie Przetwórców Tworzyw Sztucznych (EuPC), Europejskie Stowarzyszenie Przedstawicieli Recyklingu Tworzyw Sztucznych (EuPR) oraz Stowarzyszenie organizacji krajowych, zajmujące się prowadzeniem i promocją recyklingu w Europie (EPRO) — opublikowała kolejny, 18. już, raport podsumowujący dane dotyczące produkcji, zapotrzebowania i odzysku tworzyw polimerowych. Raport będzie dostępny do pobrania w formacie PDF w języku angielskim, niemieckim, francuskim, włoskim, hiszpańskim i polskim na stronach: www.plasticseurope.org, www.plasticsconverters.eu, www.euromap.org oraz www.e-pro-plasticsrecycling.org.

Więcej informacji:

Anna Kozera-Szałkowska, Fundacja *PlasticsEurope* Polska
anna.szalkowska@plasticseurope.pl, tel.: +48 22 630 99 03

PlasticsEurope
Stowarzyszenie Producentów Tworzyw Sztucznych