

KRZYSZTOF BAJER, HALINA KACZMAREK<sup>\*)</sup>Uniwersytet Mikołaja Kopernika  
Wydział Chemii  
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

## Metody badania biodegradacji materiałów polimerowych

### Cz. II. TECHNIKI EKSPERYMENTALNE<sup>\*\*)</sup>

**Streszczenie** — Na podstawie przeglądu bieżącej literatury opisano liczne techniki eksperymentalne stosowane obecnie w laboratoryjnych badaniach biodegradacji polimerów i ich kompozycji a także zespół cech, których zmiana pozwala na ocenę przebiegu i wydajności tego procesu. Szczególną uwagę poświęcono metodzie respirometrycznej polegającej na oznaczaniu ilości ditlenku węgla wydzielającego się podczas biologicznego rozkładu polimerów. Dopiero stosowanie wzajemnie uzupełniających się metod prowadzi do wyjaśnienia skomplikowanych mechanizmów biodegradacyjnych i przewidywania „czasu życia” tworzyw sztucznych.

**Słowa kluczowe:** polimery i kompozycje polimerowe, biodegradacja, ocena przebiegu, techniki eksperymentalne.

METHODS OF BIODEGRADATION STUDY OF POLYMERIC MATERIALS. PART II. EXPERIMENTAL TECHNIQUES

**Summary** — On the basis of recent literature review the numerous experimental techniques used currently in laboratory investigations of biodegradation of polymers and their compositions were presented. The set of features which changes allow evaluating the course and yield of biodegradation process has been described as well. The special attention has been paid to respirometric method basing on the determination of carbon dioxide evolving during the biological decomposition of polymers. Only the application of the methods complementing each other leads to the explanation of complicated mechanisms of biodegradation and predictions of plastics' working times.

**Key words:** polymers and polymer compositions, biodegradation, biodegradation course evaluation, experimental techniques.

#### WPROWADZENIE

Intensywne prace zmierzające do znalezienia nowych materiałów przyjaznych środowisku naturalnemu oraz jednoczesne wprowadzanie na rynek polimerów i kompozytów biodegradowalnych mogą przyczynić się do spełnienia marzeń ekologów o produkcji np. „zielonych” komputerów lub samochodów.

W związku z dużym zainteresowaniem materiałami biodegradowalnymi ważne są badania prowadzące do określenia szybkości i stopnia ich rozkładu w środowisku pod wpływem mikroorganizmów. Mimo licznych monografii i publikacji na ten temat [1—33], ostatnio również w *Polimerach* [16—33], świadczących o zaawansowaniu badań, wciąż brakuje uniwersalnej metody pozwalającej na szybką ocenę trwałości tworzyw degradowalnych. Interesującą pracą dotyczącą oceny biodegradowalności materiałów opakowaniowych i optymalizacji procesu kompos-

towania opublikował na przykład P. Kikolski i współpr. [25]. Prezentowane przez różnych autorów wyniki są jednak nieporównywalne ze względu na różnorodność zarówno technik eksperymentalnych, jak i warunków badania przebiegu biodegradacji polimerów.

W pierwszej części naszej publikacji przedstawiliśmy podstawowe pojęcia i definicje związane z biodegradacją polimerów, omówiliśmy także badania tego procesu w różnych środowiskach [32]. Celem niniejszego artykułu jest oparta na literaturze prezentacja laboratoryjnych technik eksperymentalnych stosowanych aktualnie do badania przebiegu i wydajności biodegradacji polimerów. Poniżej przedstawiamy krótkie charakterystyki różnorodnych metod służących do tego celu.

#### TECHNIKI I BADANE WŁAŚCIWOŚCI

##### Wyznaczanie ubytku masy próbki polimerowej

Spośród kilku metod służących do określania przybliżonego stopnia biodegradacji, najpopularniejszą i naj-

<sup>\*)</sup> e-mail: halina@chem.uni.torun.pl

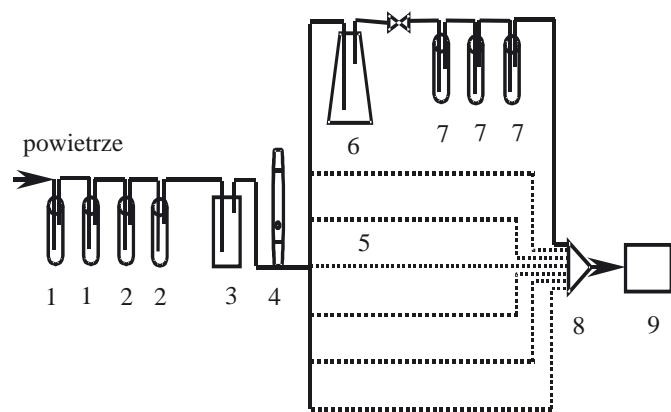
<sup>\*\*\*)</sup> Cz. I — por. [32].

prostszą jest pomiar ubytku masy materiału po określonym czasie degradacji [1, 2, 4]. W toku tego procesu część degradowanego materiału zostaje przekształcona w wodę, CO<sub>2</sub> oraz inne produkty, co w rezultacie powoduje zmniejszenie jego masy. Wydajność biodegradacji zależy nie tylko od warunków jej prowadzenia, lecz także od wymiarów próbki polimerowej (w przypadku folii — od grubości). Niekiedy rozpad materiału na małe fragmenty utrudnia lub wręcz uniemożliwia wyodrębnienie (np. z gleby lub kompostu) zdegradowanego polimeru i dokładne jego zważenie.

Bardziej precyzyjny wynik można otrzymać badając stopień odzysku kompostowanego materiału polimerowego metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej [34]. Polega ona na wprowadzeniu zważonego kompostowanego polimeru do odpowiedniego rozpuszczalnika, odfiltrowaniu, usunięciu rozpuszczalnika i wreszcie zważeniu pozostałości. Tę technikę stosuje się obecnie przede wszystkim do usuwania pestycydów, wodorowęglanów oraz innych hydrofobowych zanieczyszczeń. Z powodzeniem także może ona służyć do określania stopnia biodegradacji polimerów, jednak istnieją przy tym pewne ograniczenia. Mianowicie, polimer nie może zawierać dodatków nierozpuszczających się w danym rozpuszczalniku, a w przypadku polimerów ulegających sieciowaniu wyniki pomiarów mogą być zawyżone.

#### Pomiar ilości wydzielanych lub pochłoniętych gazów

W ostatnich latach bardzo popularną metodą oceny stopnia biodegradacji stał się respirometryczny pomiar ilości CO<sub>2</sub> lub CH<sub>4</sub> wydzielanych podczas procesu deg-

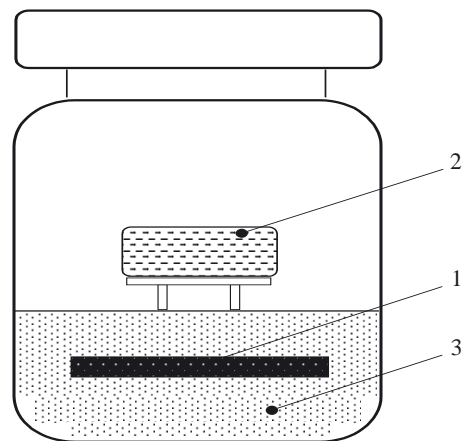


Rys. 1. Schemat aparatury do pomiaru stopnia biodegradacji na podstawie oznaczania ilości wydzielonego CO<sub>2</sub>: 1 — płuczki z NaOH, 2 — płuczki z Ba(OH)<sub>2</sub>, 3 — nawilżacz, 4 — rotametr, 5 — zestaw reaktorów, 6 — płuczka bezpieczeństwa, 7 — płuczki z Ba(OH)<sub>2</sub> (absorbery CO<sub>2</sub>), 8 — rozdzielacz, 9 — pompa próżniowa

Fig. 1. Scheme of apparatus for biodegradation degree test on the basis of determination of amount of CO<sub>2</sub> evolved: 1 — NaOH washers, 2 — Ba(OH)<sub>2</sub> washers, 3 — humidifier, 4 — rotameter, 5 — set of reactors, 6 — safety bulb, 7 — Ba(OH)<sub>2</sub> washers (CO<sub>2</sub> absorbers), 8 — distributor, 9 — vacuum pump

radacji biologicznej. Częściej mierzy się przy tym stężenie ditlenku węgla wydzielającego się w toku biodegradacji aerobowej. Metodę tę poddano standaryzacji i została ona już opisana w licznych publikacjach oraz normach [34—45]. Znanych jest kilka sposobów prowadzenia biodegradacji, w ocenie której wykorzystuje się pomiar konwersji węgla organicznego na nieorganiczny. Każdą z takich metod opisuje odpowiednia norma, mimo to jednak wielu szczegółów dotyczących rodzaju próbki i środowiska dotychczas nie sprecyzowano i zależą one nadal od eksperymentatora.

Pomiaru wydzielonego CO<sub>2</sub> (za pomocą analizy miazekowej lub chromatografii gazowej) dokonuje się podczas biodegradacji prowadzonej w reaktorach (rys. 1) w odpowiednim środowisku, takim jak gleba, kompost, woda lub wyciąg glebowy. W toku zachodzącego procesu kompostowania, monitoruje się także wilgotność, temperaturę oraz stopień natlenienia w reaktorach. Test prowadzi się zazwyczaj przez 28 dób (polimery biodegradowalne), jednak istnieje możliwość przedłużenia czasu prowadzenia biodegradacji w przypadku wolniej rozkładających się materiałów. Stosuje się wówczas najczęściej tzw. „metodę butelkową”, w której reaktory są zastąpione 1—2 litrowymi butlami (rys. 2) [34, 43]. Wariant taki nie wymaga ciągłego napowietrzania środowiska reakcji, co ułatwia prowadzenie procesu przez dłuższy okres.



Rys. 2. Schemat aparatury do prowadzenia procesu biodegradacji „metodą butelkową”: 1 — próbka, 2 — roztwór KOH lub NaOH, 3 — gleba lub kompost

Fig. 2. Scheme of apparatus for biodegradation process by biometer flask: 1 — sample, 2 — KOH or NaOH solution, 3 — soil or compost

Przed przystąpieniem do badań należy wyznaczyć doświadczalnie lub obliczyć teoretycznie zawartość węgla organicznego w próbce (C<sub>i</sub>). Znając ją można określić teoretyczną wydajność CO<sub>2</sub> powstającego w wyniku całkowitej biodegradacji materiału (Th<sub>CO<sub>2</sub></sub>):

$$Th_{CO_2} = M_i \cdot C_i \cdot \frac{44}{12} \quad (1)$$

gdzie:  $M_t$  — masa próbki w reaktorze, 44 i 12 — odpowiednio masa molowa  $\text{CO}_2$  i C.

Ilość ditlenku węgla powstałego podczas biodegradacji wyznacza się z różnicy masy substancji pochłaniającej  $\text{CO}_2$  [ $\text{Ba}(\text{OH})_2$  lub  $\text{NaOH}$ ] na starcie testu i po określonym czasie degradacji.

Stopień biodegradacji ( $B$ ) oblicza się jako stosunek oznaczanej w teście ilości wydzielonego  $\text{CO}_2$  do wydajności teoretycznej ( $Th_{\text{CO}_2}$ ):

$$B = \frac{m\text{CO}_2(\text{test}) - m\text{CO}_2(\text{blank})}{Th_{\text{CO}_2}} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:  $m\text{CO}_2(\text{test})$ ,  $m\text{CO}_2(\text{blank})$  — masa  $\text{CO}_2$  w gramach wydzielona, odpowiednio, z badanej próbki i ze ślepej próby.

Opisano również możliwość określenia stopnia biodegradacji polimerów na podstawie ilości wydzielanego  $\text{CO}_2$  oznaczanej metodą spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) [46]. Zaletą tej metody jest jej duża powtarzalność i prostota.

Dokładne pomiary ilościowe wydzielonych podczas biodegradacji gazów i jednocześnie pochłoniętego tlenu są możliwe dzięki zastosowaniu precyzyjnych automatycznych aparatów wyposażonych w odpowiednie detektory gazów. Jako przykład można wymienić respirometr „Micro-Oxymax” amerykańskiej firmy Columbus Instruments; jest on narzędziem biologów w badaniach procesów oddychania zwierząt i roślin a jednocześnie znajduje zastosowanie w ocenie przebiegu biodegradacji różnych materiałów ze względu na możliwość monitorowania nawet niewielkich zmian stężeń  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  bądź  $\text{NO}_2$  [47–49]. Aparat ten zaadaptowano również do śledzenia przebiegu fotodegradacji polimerów [50, 51].

Inną metodą służącą do dokładniejszej analizy ubytku masy spowodowanej wydzielaniem się podczas biodegradacji substancji lotnych jest chromatografia gazowa (GC). Na podstawie odpowiednich wzorców lub porównując chromatogram z bazą danych, można też określać rodzaj wydzielanych związków chemicznych. W przypadku, gdy tworzywo polimerowe zawiera małowcząsteczkowe dodatki, takie jak estry kwasu ftalowego lub kwasu adypinowego (popularne plastyfikatory), ich ilość można oznaczać po wcześniejszej ekstrakcji z polimeru. Pozwala to na ocenę stopnia degradacji materiału bądź stopnia „wypacania” danego plastyfikatora z tworzywa oraz na odpowiedź na pytanie, czy degradacji ulega sam polimer, czy również zawarte w nim substancje modyfikujące.

### Wyznaczanie zmiany średnich ciężarów cząsteczkowych

Podczas biodegradacji w glebie, kompoście, w wodzie a także podczas degradacji chemicznej lub fotodegradacji zachodzi pęknięcie łańcuchów polimeru. Prowadzi to do zmniejszenia jego średnich ciężarów cząsteczkowych (zarówno  $\overline{M}_n$ , jak i  $\overline{M}_w$ ). Jednocześnie zmie-

nia się polidispersyjność polimeru, czyli stosunek  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ .

Wszystkie procesy degradacyjne powodują na ogół zmniejszenie średnich ciężarów cząsteczkowych i wzrost polidispersyjności. Stwierdzono, że fotodegradacja może mieć większy wpływ na zmiany wartości  $\overline{M}_w$  niż  $\overline{M}_n$  [34], natomiast biodegradacja, jeśli prowadzi do zmniejszenia długości łańcuchów polimeru, silniej wpływa na wartości  $\overline{M}_n$ .

Gdy polimer po kompostowaniu rozpuszcza się w określonym rozpuszczalniku, wówczas można ocenić zmniejszenie się ciężaru cząsteczkowego spowodowane rozerwaniem wiązań chemicznych w jego makrocząsteczkach na drodze pomiaru zmiany lepkości. Pomiar taki jest dość łatwy i powtarzalny ale jednocześnie stosunkowo czasochłonny. Znacznie bardziej precyzyjne rezultaty oraz więcej informacji o przebiegu degradacji spowodowanej pękaniem łańcuchów głównych daje metoda chromatografii żelowej (GPC).

Oprócz pęknięcia łańcuchów polimeru, podczas degradacji może zachodzić również sieciowanie maskujące efekty wpływu degradacji na zmiany ciężaru cząsteczkowego. Sieciowanie pogarsza rozpuszczalność polimerów w wybranych rozpuszczalnikach. Z tego względu zarówno GPC, jak i pomiar lepkości nie nadają się do badania polimerów, które pod wpływem środowiska degradującego ulegają sieciowaniu. Chociaż GPC jest znaną i wygodną metodą śledzenia procesów degradacji polimerów, ze względu na wysoką cenę aparatu, nie jest ona jednak powszechnie dostępna.

### Oznaczanie stopnia usieciowania

W polimerach tworzących nierozpuszczalny żel (np. w wyniku przypadkowej rekombinacji makrorodników) można metodą wagową wyznaczyć stopień usieciowania. Badanie polega na pomiarze ilości pozostającego po rozpuszczeniu polimeru w odpowiednim rozpuszczalniku nierozpuszczalnego żelu tworzącego się pod wpływem procesów degradacyjnych. W tym celu próbkę ekstrahuje się odpowiednim rozpuszczalnikiem, następnie przemywa się ją bardziej lotnym rozpuszczalnikiem i, po dokładnym wysuszeniu, oznacza jej masę. Wynikiem jest obliczony procentowy udział nierozpuszczalnego żelu w badanym polimerze (wartość średnia uzyskana z wyników dotyczących kilku próbek).

Należy podkreślić, że sieciowanie polimeru hamuje proces biodegradacji ponieważ dyfuzja wody zawierającej enzymy lub mikroorganizmy do wnętrza powstającej trójwymiarowej struktury przestrzennej staje się znacznie utrudniona.

### Określenie zmian właściwości mechanicznych

Łatwym do uzyskania i dokładnym wskaźnikiem stopnia degradacji polimeru podczas kompostowania jest pomiar jego właściwości mechanicznych przed i po

określonym czasie rozkładu. Mianowicie, w wielu przypadkach efekt degradacji jest mało zauważalny na podstawie pomiaru tylko ubytku masy, ale już pomiar naprężenia zrywającego i/lub wydłużenia względnego przy zerwaniu wyraźniej wskazuje na rozkład materiału polimerowego. Dodatki zawarte w tworzywie mogą w tej metodzie być przyczyną błędu wywołanego nieproporcjonalnymi zmianami mierzonych parametrów. Już bowiem 5-proc. mineralizacja całkowitej ilości węgla w polimerze może powodować aż 90-proc. zmniejszenie wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu [34]. Ten test daje czasami zaskakujące wyniki. Na przykład, w pewnych przypadkach wartość wydłużenia względnego polimeru degradowanego wzrasta, co jest efektem przeciwnym do oczekiwanego. Mimo to jednak ocena zmian właściwości mechanicznych jest lepszym wskaźnikiem degradacji niż rozkład ostateczny oszacowany na podstawie ubytku masy. Przewiduje się więc rozpowszechnienie zastosowania takich pomiarów do określania stopnia biodegradacji i degradacji fotochemicznej polimerów.

### Ocena liczebności mikroorganizmów

Stopień biodegradacji prowadzonej z zastosowaniem czystych kultur drobnoustrojów bądź enzymów można wyznaczyć na podstawie zmian liczby lub masy komórek, a także wielkości powierzchni rosnącej na próbce kolonii [4, 52, 53]. W tym celu badany materiał umieszcza się na odpowiednio przygotowanej pożywce i szczepi wybranymi mikroorganizmami. Po określonym czasie inkubacji wizualnie określa się wzrost kolonii (por. tabela 1) lub za pomocą podstawowych analiz mikrobiologicznych wyznacza się liczbę bądź masę komórek.

**T a b e l a 1.** Skala ocen stopnia biodegradacji na podstawie wzrostu kolonii [7]

**T a b l e 1.** Scale of biodegradation degree evaluation on the basis of colony growth [7]

Stopień biodegradacji	Powierzchnia próbki zajęta przez kolonię, %
0	wzrost niewidoczny
1	<10
2	10—30
3	30—60
4	60—100

### Badania spektrofotometryczne

Podczas biodegradacji w strukturze chemicznej polimerów zachodzą zmiany, które monitoruje się metodą spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) [43, 54—57]. Procesy degradacyjne mogą powodować odrywanie się podstawników (dających sygnały w widmie IR) bądź też pękanie wiązań C-C i C-H w łańcuchu głównym z jednoczesnym tworzeniem się grup karbonylowych, nad-

tlenkowych lub hydroksylowych. Jeżeli polimer zawiera grupy funkcyjne charakteryzujące się absorpcją w określonym zakresie, rejestrując widma absorpcyjne i analizując zmiany poszczególnych pasm można określić stopień degradacji polimeru. Podaje się mianowicie stosunek intensywności (lub intensywności integralnej, tj. pola powierzchni) danego pasma ulegającego zmianie do intensywności pasma grupy nieulegającej zmianie w toku biodegradacji. Stosunek taki nazywa się indeksem danej grupy (np. indeks karbonylowy, hydroksylowy, winylowy) i można go wyrazić w procentach.

Indeks danej grupy charakterystycznej jest często stosowany podczas analizy w podczerwieni techniką odbiciową (ATR). Metoda ta jest przydatna zwłaszcza w odniesieniu do próbek nieprzezroczystych i daje informacje o zmianach w składzie chemicznym ich warstwy powierzchniowej.

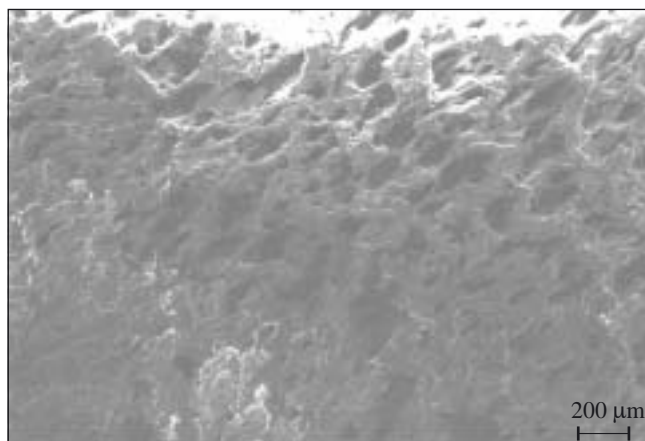
Jednak niepożądane zmiany (np. zmętnienie) zachodzące podczas usuwania próbki z gleby, jej oczyszczenia a następnie suszenia (działanie temperatury i ciśnienia) mogą wpływać na niedokładność wyniku.

### Analiza elementarna

Zmiany w składzie chemicznym (zarówno ilościowe, jak i jakościowe) polimeru rejestruje się z wykorzystaniem analizy elementarnej. Udział poszczególnych pierwiastków (przede wszystkim C, H, O, N) w degradowanej kompozycji pozwala na wnioskowanie o tworzeniu się w wyniku procesu rozkładu nowych grup funkcyjnych zawierających atomy tlenu lub azotu stanowiących pożywkę dla drobnoustrojów.

### Badania mikroskopowe

Pomocniczymi technikami w badaniach biodegradacji materiałów polimerowych są metody mikroskopowe



**Rys. 3.** Zdjęcie SEM mieszaniny polipropylenu z celulozą po 6 miesiącach biodegradacji w glebie  
**Fig. 3.** SEM image of polypropylene/cellulose blend after six-month degradation in a soil

— mikroskopia optyczna, skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) oraz mikroskopia sił atomowych (AFM). Dają one możliwość obserwowania zmian morfologii materiałów w skali od mikro- do nanometrycznej, co pozwala na oszacowanie niejednorodności, chropowatości bądź porowatości powierzchni oraz obecności tworzących się defektów w strukturze polimeru poddanego biodegradacji. Na podstawie obrazów powierzchni materiałów polimerowych można wyciągać wnioski o mieszalności i zwilżalności polimerów, o agregacji i samorzutnym porządkowaniu się makrocząsteczek oraz o oddziaływaniach międzycząsteczkowych, zmieniających się w procesie degradacji [58]. Rysunek 3 przedstawia przykład zmian obserwowanych metodą SEM w modyfikowanym celulozą polipropylenie po biodegradacji w glebie. Na zdjęciu widać wyraźnie dziury powstałe wskutek ubytku zdegradowanej celulozy.

Mikroskopia optyczna pomaga także w identyfikacji drobnoustrojów biorących udział w biodegradacji, jak również w określeniu sposobu ich zasiedlania i liczebności [45, 53].

#### Analiza termogravimetryczna

Badania termogravimetryczne są przydatne do określania zmiany — pod wpływem degradacji — zawartości napełniaczy, plastyfikatorów i innych środków pomocniczych w kompozycji polimerowej. Dzięki zastosowaniu obojętnej atmosfery podczas ogrzewania próbki można wyeliminować procesy utleniania zachodzące w toku pomiaru termogravimetrycznego.

Omawiana metoda została użyta np. do oceny stopnia ubytku masy skrobi z mieszaniny polietylen/skrobia w wyniku jej degradacji w środowisku morskim [34]. Jednak warunkiem zastosowania termogravimetrii w przypadku próbek poddanych biodegradacji w glebie lub kompoście jest bardzo dokładne ich oczyszczenie.

#### Badanie zmian stopnia krystaliczności

W odniesieniu do polimerów semikrystalicznych ważna jest ocena zmian w uporządkowaniu makrocząsteczek podczas procesu biodegradacji. Jak wiadomo, procesy degradacyjne są inicjowane w fazie amorficznej, gdzie penetracja tlenu oraz wody z enzymami lub mikroorganizmami jest znacznie łatwiejsza niż w zwartej strukturze krystalicznej o dużej gęstości. Zdegradowane łańcuchy są początkowo utrzymywane przez niezniszczone domeny krystaliczne. Na dalszym etapie degradacji, pod wpływem intensywnego ataku enzymów rozkładają się również końce łańcuchów występujących w strukturach uporządkowanych; temu metabolizmowi towarzyszy duży ubytek masy i jednocześnie reorganizacja makrocząsteczek. Zmianę stopnia krystaliczności oznacza się tradycyjnymi metodami, takimi jak skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) bądź też dyfrakcja rentgenowska mało- lub wielkokątowa (SAXS, WAXS).

#### Oznaczania dotyczące wybranych polimerów bądź tworzyw polimerowych

Omówione wyżej techniki są stosowane w odniesieniu do różnorodnych polimerów i tworzyw polimerowych, natomiast badanie degradacji związków wielkocząsteczkowych o specyficznej budowie i właściwościach wymaga zastosowania metod specjalnych.

Na przykład, do oceny stopnia biodegradacji PVC dobrą metodę pomiarową stanowi analiza wydzielonego podczas tego procesu chlorowodoru. Dzięki temu możemy stwierdzić, czy ubytek masy jest wynikiem degradacji polimeru jako takiego, czy też degradacji plastyfikatora lub innego dodatku. Stężenie chlorków w glebie jest zwykle bardzo małe, nie maskuje więc wyników pomiaru, który dzięki temu może być dokonywany bezpośrednio w toku biodegradacji. Związkiem kontrolnym w omawianej analizie jest kwas chlorooctowy — 1 mg  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  w 1 g gleby rozkłada się z wydzielaniem 0,36 mg chlorku po jednym tygodniu degradacji [34].

Wraz z rozwojem bazy instrumentalnej w laboratoriach naukowych adaptuje się dostępne techniki przydatne w charakteryzowaniu właściwości polimerów do badań ich biologicznego rozkładu. Można tu wymienić np. oznaczanie stopnia chropowatości próbek [15] lub pomiary ich właściwości dielektrycznych [59].

#### PODSUMOWANIE

Skala produkcji tworzyw biodegradowalnych, uzasadniona z ekologicznego punktu widzenia, jest wciąż jeszcze niewystarczająca, zwłaszcza w Polsce. Przyczyną takiego stanu są stosunkowo wysokie koszty wytwarzania syntetycznych polimerów biodegradowalnych oraz brak szybkich, uniwersalnych i nieskomplikowanych metod oceny ich rozkładu. W laboratoriach naukowych są dostępne różnorodne metody eksperymentalne wykorzystujące bardziej lub mniej skomplikowaną aparaturę, jednak ich stosowanie w małych przedsiębiorstwach produkujących np. opakowania z tworzyw polimerowych jest ograniczone do wykonywania standardowych testów.

Do wyjaśnienia złożonych procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych zachodzących podczas degradacji odpadów tworzyw wielkocząsteczkowych w środowisku naturalnym korzystne jest natomiast stosowanie komplementarnych metod analitycznych. Dopiero bowiem dokładne poznanie szczegółowego przebiegu biodegradacji dostarcza cennych wskazówek umożliwiających racjonalną gospodarkę odpadami polimerowymi. Przeniesienie rezultatów laboratoryjnych na procesy zachodzące w zmiennych warunkach środowiskowych i przewidywanie przebiegu rozkładu oraz czasu życia tworzyw wielkocząsteczkowych, chociaż trudne, nie jest niemożliwe; warunkiem powodzenia jest wiedza na temat synergicznego działania różnych czynników.

Ważnym aspektem badań biodegradacji nowych kompozycji polimerowych jest też ocena wpływu produktów ich rozkładu na środowisko i określenie możliwości włączenia tych produktów do obiegu pierwiastków w przyrodzie, co jest oczywiście uwarunkowane ich nietoksycznością i nieszkodliwością. Stanowi to jednak odrębne zagadnienie będące przedmiotem zainteresowania nie tylko chemików, lecz i biologów a także ekologów.

*Praca naukowa finansowana ze środków MNiE na naukę w latach 2005/2006 (projekt badawczy nr 3 T08A 066 29 — grant promotorski).*

#### LITERATURA

- [1] „Handbook of Biodegradable Polymers” (red. Bastioli C.), Rapra Technology Limited, Novamont 2005. [2] Domb A. J., Kost J., Wiseman D. M.: „Handbook of Biodegradable Polymers”, Harwood Academic Publishers, Singapore 1997. [3] Mucha M.: „Polimery a ekologia”, Politechnika Łódzka, Łódź 2002. [4] Halim Hamid S.: „Handbook of Polymer Degradation”, wyd. II, Marcel Dekker, Inc. New York 2000. [5] Szlezzyngier W.: „Tworzywa sztuczne”, t. 3., rozdz. IV, Rzeszów 1999, str. 215—228. [6] Chiellini E., Corti A., D’Antone S., Solaro R.: *Prog. Polym. Sci.* 2003, **28**, 963. [7] Massardier-Nageotte V., Pestre C., Cruard-Pradet T., Bayard R.: *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **27**, 620. [8] Tserki V., Matzinos P., Pavlidon E., Vachliotis D., Panayiotou C.: *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **91**, 367, 377. [9] Chang J.-S., Abu-Orf M., Dentel S. K.: *Water Research* 2005, **39**, 3369. [10] Yang H.-S., Yoon J.-S., Kim M.-N.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **87**, 131. [11] Huang Y.-L., Li Q.-B., Deng X., Lu Y.-H., Liao X.-K., Hong M.-Y., Wang Y.: *Process Biochem.* 2005, **40**, 207. [12] Rosa D. S., Guedes C. G. F., Casarin F.: *Polym. Bull.* 2005, **54**, 321. [13] Kawasaki N., Nakayama A., Yamano N., Takeda S., Kawata Y., Yamamoto N., Aiba S.: *Polymer* 2005, **46**, 9987. [14] Wu C.-S.: *Polymer* 2005, **46**, 2068. [15] Rosa D. S., Lotto N. T., Lopes D. R., Guedes C. G. F.: *Polym. Testing* 2004, **23**, 3. [16] El Fray M.: *Polimery* 2002, **47**, 191. [17] Łabużek S., Pająk J., Nowak B., Majduk E., Karcz J.: *Polimery* 2002, **47**, 256. [18] Rutkowska M., Krasowska K., Heimowska A., Steinka I.: *Polimery* 2002, **47**, 262. [19] Vasile C.: *Polimery* 2002, **47**, 517. [20] Miertus S., Ren X.: *Polimery* 2002, **47**, 545. [21] Foltynowicz Z., Jakubiak P.: *Polimery* 2002, **47**, 769. [22] Jeziórska R., Żakowska Z., Stolbińska H., Ratajska M., Zielonka M.: *Polimery* 2003, **48**, 211. [23] Prowans P., El Fray M., Jursa J.: *Polimery* 2005, **50**, 131. [24] Chłopek J.: *Polimery* 2005, **50**, 182. [25] Kikolski P., Dłuska-Smolik E., Bolińska A.: *Polimery* 2005, **50**, 208. [26] Łabużek S., Pająk J., Nowak B.: *Polimery* 2005, **50**, 675. [27] Krasowska K., Hejnowska A., Rutkowska M.: *Polimery* 2006, **51**, 21. [28] Łabużek S., Nowak B., Pająk J.: *Polimery* 2006, **51**, 27. [29] Cofta G., Borysiak S., Doczekalska B., Garbarczyk J.: *Polimery* 2006, **51**, 276. [30] Zaborski M., Piotrowska M., Żakowska Z., Piotrowska M.: *Polimery* 2006, **51**, 534. [31] Spasówka E., Rudnik E., Kijeński J.: *Polimery* 2006, **51**, 9. [32] Kaczmarek H., Bajer K.: *Polimery* 2006, **51**, 10. [33] Kaczmar J. W., Pach J., Kozłowski R.: *Polimery* 2006, **51**, 10. [34] Hamilton J. D., Sutcliffe R.: „Ecological Assessment of Polymers”, Van Nostrand Reinhold, USA 1997. [35] „OECD Guideline for Testing of Chemicals” str. 301, 1992. [36] ASTM Standard: D6002-96 „Standard Guide for Assessing the Compostability of Environmentally Degradable Plastics”, 2002. [37] ASTM Standard: D6400-99 „Standard Specification for Compostable Plastics”, 2002. [38] ASTM Standard: D5338-98 „Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastics Materials Under Controlled Composting Conditions”, 1999. [39] Day M., Shaw K., Cooney D.: *J. Polym. Degrad.* 1994, **2**, 121. [40] Sawada H.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **59**, 365. [41] Grima S., Bellon-Maurel V., Feuilloley P., Silvestre F.: *J. Polym. Environ.* 2000, **8**, 183. [42] Rosa D. S., Filho R. P., Chui Q. S. H., Calil M. R., Guedes C. G. F.: *Eur. Polym. J.* 2003, **39**, 233. [43] Chiellini E., Corti A., Swift G.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **81**, 341. [44] Pagga U.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **59**, 371. [45] Bonhomme S., Cuer A., Delort A.-M., Lemaire J., Sancelme M., Scott G.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **81**, 441. [46] Calmon A., Dusserre-Bresson L., Bellon-Maurel V., Feuilloley P., Silvestre F.: *Chemosphere* 2000, **41**, 645. [47] <http://www.respirometer.com/> — strona internetowa firmy Columbus Instruments. [48] Imam S. H., Gordon S. H.: *J. Polym. Environ.* 2002, **10**, nr 4, 147. [49] Gotvajn A. G., Zagorc-Koncan J.: *Wat. Sci. Tech.* 1999, **39**, 375. [50] Kaczmarek H., Linden L.-A., Rabek J. F.: *Polym. Degrad. Stab.* 1995, **47**, 175. [51] Czekański J., Nenerfelt L., Kaczmarek H., Rabek J. F.: *Acta Polym.* 1994, **45**, 369. [52] Szarejko I.: „Manual of Microbial Biotechnology”, Skrypty Uniwersytetu Śląskiego nr 571, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2000. [53] Boryniec S., Ślusarczyk C., Żakowska Z., Stobińska H.: *Polimery* 2004, **49**, 424. [54] Kaczmarek H., Bajer K., Podgórski A.: *Polym. J.* 2005, **37**, 340. [55] Kaczmarek H., Ołdak D., Malanowski P., Chaberska H.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **88**, 189. [56] Ołdak D., Kaczmarek H., Buffeteau T., Sourisseau C.: *J. Mater. Sci.* 2005, **40**, 4189. [57] Longieras A., Copinet A., Bureau G., Tighzert L.: *Polym. Degrad. Stab.* 2004, **83**, 187. [58] Kaczmarek H., Czajka R., Nowicki M., Ołdak D.: *Polimery* 2002, **47**, 775. [59] Tchmutin I., Ryvkina N., Saha N., Saha P.: *Polym. Degrad. Stab.* 2004, **86**, 411.

Otrzymano 3 I 2006 r.