

HALINA KACZMAREK^{*)}, KRZYSZTOF BAJER

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

Metody badania biodegradacji materiałów polimerowych

Część I. PODSTAWOWE DEFINICJE I METODY OCENY BIODEGRADACJI POLIMERÓW W RÓŻNYCH ŚRODOWISKACH

Streszczenie — Zebrano i usystematyzowano podstawowe pojęcia oraz definicje (z odpowiednikami terminów w języku angielskim) związane z biodegradacją polimerów, stosowane w bieżącej literaturze naukowej. Omówiono badania biodegradacji polimerów w różnych środowiskach (w glebie, kompoście, wodzie i na podłożu mineralnym, a także w obecności izolowanych mikroorganizmów lub enzymów), charakteryzując rozmaite, panujące w nich warunki (temperatura, pH, wilgotność) decydujące o przebiegu procesu.

Słowa kluczowe: materiały polimerowe, biodegradacja, terminologia, środowiska, warunki.

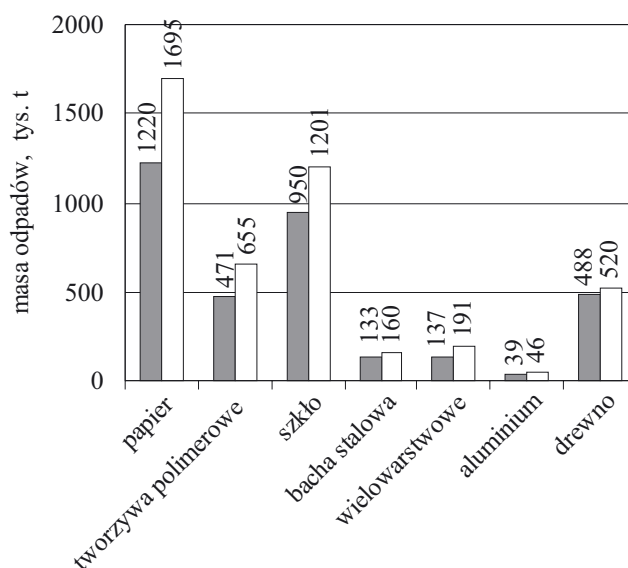
STUDY ON BIODEGRADATION OF POLYMERIC MATERIALS. PART I. BASIC DEFINITIONS AND METHODS OF EVALUATION OF BIODEGRADATION OF POLYMER MATERIALS

Summary — The basic terms and definitions concerning biodegradation of polymers, used in the present scientific literature (in English language as well as Polish equivalents), were collected and systematized. The investigations of biodegradation of polymers in various environments (in a soil, compost, water, mineral substrate as well as in the presence of isolated microorganisms or enzymes) were discussed. Various environment conditions determining the course of biodegradation process were characterized (temperature, pH, humidity).

Key words: polymer materials, biodegradation, terminology, environments, conditions.

Polimery, kopolimery oraz ich mieszaniny to obecnie materiały powszechnie stosowane na różnego rodzaju opakowania. Tworzywa polimerowe zastępują z powodzeniem takie surowce jak szkło, metal bądź papier, a ich produkcja stale wzrasta. Jednakże wraz z rozwojem produkcji zwiększa się również ilość odpadów, które stwarzają już bardzo duży problem ekologiczny zarówno w Polsce (rys. 1), jak i na świecie. Tworzywa takie stanowią ok. 10 % mas odpadów komunalnych, a ich udział objętościowy sięga nawet 30 %. W najbliższych latach przewiduje się roczny 3-proc. wzrost zapotrzebowania na polimery w Europie, a na świecie nawet 5-proc. Szacuje się, że w 2010 r. zużycie ich w Europie przekroczy 62 mln ton, a w skali całego świata produkcja wyniesie aż 300 mln ton [1].

W ostatnich latach wzrosło więc zainteresowanie materiałami biodegradowalnymi [2–21], zatem takimi, jakie, w odróżnieniu od większości tradycyjnych polimerów syntetycznych produkowanych z ropy naftowej, rozkładają się w środowisku naturalnym. Są to przede wszystkim celuloza, skrobia i ich pochodne oraz biopoli-



Rys. 1. Porównanie ilości odpadów opakowaniowych w latach 2002 (■) i 2005 (□) wg Krajowego Planu Gospodarki Odpadami

Fig. 1. Comparison of the amounts of packaging plastic waste in 2002 (■) and 2005 (□), according to the National Plan of Waste Management

^{*)} Autor do korespondencji — e-mail: halina@chem.uni.torun.pl

estry uzyskiwane w wyniku polimeryzacji fermentacyjnej polisacharydów [np. poli(kwas hydroksymasłowy) — PHB bądź poli(kwas mlekowy) — PLA]. Oprócz polimerów otrzymywanych ze źródeł odnawialnych (głównie roślinnych), znanych jest obecnie wiele syntetycznych polimerów biodegradowalnych, takich jak niektóre poliestry [np. polikaprolakton — PCL, poli(alkohol winylowy) lub poli(tlenek etylenu)], jednak koszt ich wytwarzania jest ciągle jeszcze zbyt wysoki, aby mogły być one wykorzystywane na większą skalę.

Innym, interesującym z punktu widzenia utylizacji odpadów rodzajem tworzyw polimerowych są kompozycje polimerów syntetycznych z polimerami biodegradowalnymi, np. mieszaniny skrobi z poliolefinami, poli(kwasem akrylowym), bądź z polikaprolaktonem, a także kompozycje na podstawie celulozy [22—31]. Rozkład biodegradowalnego składnika takiej kompozycji powoduje, że cały materiał traci swą spójność, co w rezultacie prowadzi do jego rozdrobnienia i rozproszenia w środowisku. Przykład obserwowanych wizualnie zmian zachodzących w mieszaninie poli(chlorek winylu)/celuloza pod wpływem biodegradacji w glebie przedstawia rys. 2.

Zastosowanie polimerów syntetycznych modyfikowanych polimerami biodegradowalnymi pozwala na

obniżenie kosztów wytwarzania z nich wyrobów użytkowych, a także na częściowe rozwiązanie problemów wynikających ze składowania i recyklingu odpadów tworzywowych.

Celem niniejszej pracy jest usystematyzowane przedstawienie stosowanych we współczesnej literaturze naukowej definicji związanych z biodegradacją polimerów oraz omówienie sposobów badania przebiegu tych procesów w różnych środowiskach.

PODSTAWOWE POJĘCIA I DEFINICJE ZWIĄZANE Z BIODEGRADACJĄ POLIMERÓW

Zdefiniowanie pojęcia „polimer degradowalny” stanowi pewną trudność, ponieważ w zasadzie wszystkie związki wielkocząsteczkowe w warunkach użytkowania stopniowo ulegają procesom starzenia. Zatem należy wprowadzić pewne dodatkowe kryteria, pozwalające na rozróżnienie polimerów degradowalnych od niedegradowalnych i mogą to być np. szybkość degradacji, wydajność degradacji bądź też czas życia wyrobu polimerowego. Jednym z zaproponowanych parametrów jest stosunek czasu degradacji polimeru (t_p) do czasu życia człowieka (t_H) [3]:

$$D = \frac{t_p}{t_H} \quad (1)$$

Polimer określa się jako degradowalny gdy $D \rightarrow 0$, a niedegradowalny, gdy $D \rightarrow \infty$.

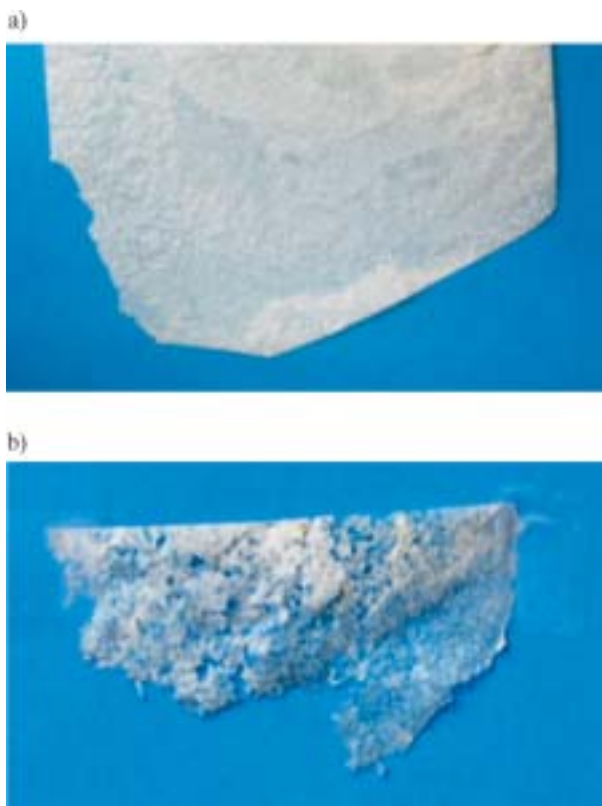
W ostatnich latach podjęto próby standaryzacji degradacji polimerów zachodzącej pod wpływem mikroorganizmów. Powstały nowe normy i przewodniki definiujące podstawowe nazewnictwo związane z tym procesem, zawierające takie przepisy, które mają za zadanie ujednoczenie i znormalizowanie stosowanych metod badań [33—43].

Najważniejsze podstawowe terminy aktualnie używane w literaturze naukowej to:

Degradacja (*degradation*) — nieodwracalny proces prowadzący do wyraźnych zmian w strukturze chemicznej, polegający na rozrywaniu wiązań kowalencyjnych w łańcuchu głównym polimeru, zwykle powodujący utratę właściwości użytkowych materiału, np. fragmentację, zmianę ciężaru cząsteczkowego, pogorszenie właściwości mechanicznych; ma on charakter złożony, często wieloetapowy, i może być wywołany różnymi czynnikami występującymi w środowisku.

Degradacja abiotyczna (*abiotic degradation*) — degradacja materiału wywołana różnymi czynnikami z wyłączeniem czynników biologicznych (czyli bez udziału organizmów żywych, enzymów); mogą to być: promieniowanie elektromagnetyczne, ciepło, siły mechaniczne, aktywne związki chemiczne.

Polimer degradowalny lub *degradowalne tworzywo polimerowe* (*degradable polymer or plastic*) — polimer (albo tworzywo polimerowe), w danych warunkach ulegający(e) degradacji w określonym stopniu i w określonym czasie zgodnie ze standaryzowanymi testami.



Rys. 2. Oceniona wizualnie struktura mieszaniny polichlorek winylu/celuloza przed (A) i po (B) biodegradacji w glebie (zdjęcie z badań własnych)

Fig. 2. Structure (visually evaluated) of the blend PVC/cellulose before (A) and after (B) biodegradation in a soil (photo from own research)

Biodegradacja, degradacja biologiczna lub degradacja biotyczna (*biodegradation, biological or biotic degradation*) — proces degradacji wywołany działaniem czynników biologicznych, przede wszystkim enzymów produkowanych przez różnorodne mikroorganizmy (bakterie, grzyby, algi). **Polimery biodegradowalne** nazywane są też „zielonymi” polimerami („*green polymers*”) lub **polimerami przyjaznymi środowisku** (*environmentally friendly polymers*).

Biodegradacja aerobowa (*aerobic biodegradation*) — biodegradacja zachodząca w obecności powietrza (tlenu atmosferycznego).

Biodegradacja anaerobowa (*anaerobic biodegradation*) — biodegradacja zachodząca w warunkach beztlenowych. Ponieważ w trakcie tego procesu powstaje metan, nazywa się go też **biometanizacją** (*biomethanisation*). Degradacja taka przebiega m.in. na wysypiskach śmieci.

Biodegradowalność właściwa (*inherent biodegradability*) — potencjalna zdolność materiału do biodegradacji ustalona bądź przewidywana na podstawie odpowiednich testów laboratoryjnych w ściśle określonych, kontrolowanych warunkach.

Biodegradowalność całkowita (ostateczna) (*ultimate biodegradability*) — całkowity rozkład materiału przez mikroorganizmy w obecności tlenu — do CO₂, H₂O, soli mineralnych z wytworzeniem nowej biomasy, a w warunkach beztlenowych — do CO₂, CH₄, soli nieorganicznych i biomasy (tj. materii organicznej).

Bioasymilacja polimerów (*polymer bioassimilation*) — proces, w którym produkt degradacji polimeru zostaje przyswojony (zasymilowany) przez środowisko.

Bioresorbowalny polimer (*bioresorbable polymer*) — polimer ulegający biodegradacji, a następnie całkowitej eliminacji z organizmu żywego na drodze naturalnej, np. w procesie metabolizmu lub w wyniku filtrowania przez nerki. Terminu tego używa się często w przypadku procesów biodegradacji *in vivo*. Stosowanie polimerów bioresorbowalnych (np. biodegradowalnych nici chirurgicznych) nie wywołuje żadnych skutków ubocznych.

Erozja polimeru (*polymer erosion*) — ubytek masy matrycy polimerowej (głównie warstwy powierzchniowej) spowodowany wydzielaniem się cząsteczek monomerów, oligomerów lub fragmentów makrocząsteczek pod wpływem czynników biologicznych (**bioerozja**; *bioerosion*), chemicznych lub fizycznych.

Polimer kompostowalny (*compostable polymer*) — polimer ulegający biodegradacji w środowisku kompostu, który po zakończeniu procesu pozostaje bezpieczny dla środowiska i zapewnia właściwy wzrost roślin.

Kompostowalność (*compostability*) — zdolność materiału do biodegradacji na drodze kompostowania zgodnie ze znormalizowaną procedurą. Powstający w efekcie kompost musi spełniać standardowe wymagania, zaś biodegradowany materiał — ulegać dezintegracji do stopnia niewykrywalności. Aby kompost mógł stanowić podłoże do hodowli roślin, zawartość ewentualnych

toksycznych produktów degradacji (m.in. metali ciężkich, polichlorowanych difenili bądź dioksyn) w tworzącym się kompoście nie może przekraczać poziomu dopuszczalnego normami. Kompostowanie jest przykładem biodegradacji aerobowej.

Mineralizacja (*mineralisation*) — przekształcenie tworzywa biodegradowalnego w CO₂, H₂O, związki nieorganiczne i biomasę; taka przemiana powoduje włączenie pierwiastków pierwotnie wchodzących w skład makrocząsteczek do naturalnego obiegu pierwiastków w przyrodzie.

Trwała pozostałość po biodegradacji (*recalcitrant residues*) — pozostałość polimeru po jego częściowej biodegradacji, odporna na działanie mikroorganizmów. W większości polimerów syntetycznych trwała pozostałość stanowi dominujący udział, nawet jeżeli ulegają one w pewnym stopniu biorozkładowi. W przypadku braku podatności polimeru na biodegradację nazywa się go **bioinertnym** (*bioinert*).

Analiza cyklu życia produktu (*Life Cycle Assessment, LCA*) — procedura prowadząca do oceny wpływu danego produktu (np. tworzywa polimerowego) na środowisko. Ocenie podlegają przy tym następujące etapy: uzyskiwanie surowców, synteza, polimeryzacja, przetwórstwo, produkcja, marketing, transport, składowanie, użytkowanie i wreszcie utylizacja zużytego wyrobu. LCA uwzględnia zatem wszystkie etapy „życia” produktu — „od kolebki do grobu” (*cradle-to-grave*). Termin ten wprowadzono na początku lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku, a ściśle zdefiniowano w normach 1998 r. (ISO 14040).

Glosariusz angielskojęzycznych terminów związanych z biodegradacją można znaleźć na stronach internetowych [44, 45].

METODY OCENY STOPNIA BIODEGRADACJI POLIMERÓW W RÓŻNYCH ŚRODOWISKACH

Głównym celem badań biodegradacji polimerów jest poznanie czasu ich bezpiecznego (tj. bez zmiany właściwości użytkowych) użytkowania, bądź określenie czasu, po którym ulegają one degradacji biologicznej. Nie bez znaczenia jest również rodzaj i ilość produktów biodegradacji, które dodatkowo mogą zanieczyszczać środowisko.

Badania biodegradacji polimerów i ich kompozycji prowadzi się zazwyczaj w warunkach laboratoryjnych, które znacznie odbiegają od warunków panujących w środowisku naturalnym. Przebieg procesu zależy od wielu czynników, takich jak wilgotność, temperatura [46], pH [47], obecność tlenu oraz rodzaj i ilość mikroorganizmów. Wpływ tych parametrów na polimery różniące się budową chemiczną jest rozmaity i dlatego w toku badań należy dobrać warunki optymalne w odniesieniu do danego materiału. Stosowane obecnie techniki oceny biodegradacji muszą uwzględniać zarówno kompleksowe procesy zachodzące w środowisku pod wpły-

wem różnych czynników degradujących (ciepło, promieniowanie UV, siły mechaniczne, czynniki biologiczne, czynniki chemiczne, tlen, ozon), jak i procesy spowodowane wyłącznie przez mikroorganizmy.

Badanie biodegradacji najczęściej polega na przechowywaniu w ciągu określonego czasu degradowanego materiału w odpowiednim środowisku (inokulum), takim jak gleba, kompost, woda z naturalnych zbiorników wodnych albo osad czynny, a następnie na ocenie zmian w otoczeniu i/lub zmian właściwości materiału. Czas przechowywania może wynosić od kilkudziesięciu dni do kilku miesięcy, a nawet lat [41, 47, 48].

Biodegradacja w glebie lub kompoście

Ważnym czynnikiem wpływającym na przebieg biodegradacji w **glebie** jest jej jakość, rodzaj oraz pochodzenie, a także warunki przechowywania w niej materiału polimerowego [49]. Gleba powinna charakteryzować się odpowiednim wymiarem ziaren (ok. 2 mm) oraz właściwą strukturą, umożliwiającą swobodne rozmieszczenie badanego materiału oraz równomierny dostęp do niego tlenu i wody. Dobór gleby do badań biodegradacji polimerów jest realizowany indywidualnie, jednak niektóre parametry określają odpowiednie normy (np. DIN 53739D) [35, 38, 41, 50].

Innym środowiskiem biodegradacji może być **kompost** — glebowa odżywka mineralna uzyskiwana w procesie biologicznego rozkładu mieszaniny różnorodnych pozostałości roślinnych, zawierająca także inne substancje organiczne z jednoczesną ograniczoną ilością składników mineralnych [35, 38, 50, 51]. Podobnie jak gleba, kompost powinien spełniać odpowiednie warunki określone w normach [41, 50, 52], stopień rozkładu w nim materiału zależy bowiem w znacznej mierze od składu kompostu, jego pH i porowatości oraz od rodzaju i aktywności bytujących w nim mikroorganizmów. Podczas procesu biodegradacji przebiegającego w kompoście konieczne jest monitorowanie w nim temperatury, pH, stężenia O_2 i CO_2 , a także wilgotności.

Wilgotność środowiska degradacyjnego jest ważnym czynnikiem, gdyż woda stanowi podstawowe medium przenoszące mikroorganizmy i odżywki mineralne. Zbyt mała zawartość wody może nawet zahamować metabolizm drobnoustrojów. Obecnie stosuje się dwie metody pomiaru wilgotności. Pierwsza polega na kontrolowaniu względnej wilgotności powietrza nad środowiskiem degradacyjnym (powinna wynosić 60–70 %), wg drugiej natomiast monitoruje się ilość wody w kompoście lub w glebie (zależy ona od struktury i chłonności gleby) [41].

Temperatura biodegradacji w glebie i w kompoście jest różna. W pierwszym przypadku optymalny przedział to 10–27 °C, natomiast w kompoście jest on wyższy i wynosi 56–65 °C (co sprzyja obecności w nim drobnoustrojów ciepłolubnych). Normy określają wartość standardowej temperatury, jednak jej dobór w du-

żym stopniu zależy od eksperymentatora i celu, jaki chce on osiągnąć. Mianowicie, wyższa temperatura powoduje szybszy rozkład materiałów, jednakże występują wówczas warunki odbiegające od warunków panujących w środowisku naturalnym [41].

Rodzaj i wymiar próbki degradowanej to parametry istotne w rozkładzie biologicznym [41, 53]. Bez względu na środowisko, stosunek powierzchni próbki do jej objętości powinien być maksymalnie duży. Im bardziej rozwinięta jest powierzchnia próbki (czyli większy jest ten stosunek), tym materiał degraduje się szybciej. Zawartość próbki w inokulum przewidują odpowiednie normy [34–40, 50–52].

Równie ważnym czynnikiem w procesie biodegradacji jest pH. Odpowiednie pH zastosowanego środowiska zapewnia przetrwanie i aktywność zawartych w nim drobnoustrojów. Gleba musi mieć pH słabo kwasowe, natomiast kompost — słabo zasadowe [41].

Biodegradacja w kompoście jest efektywniejsza niż w glebie, lecz ocena jej wyników może być obciążona poważnymi błędami. Po pierwsze, w kompoście omawiany proces zachodzi w wyższej temperaturze, co może sprzyjać reakcji kwasowej hydrolizy badanej substancji, a nie jej biodegradacji. Inny błąd może wynikać z pomiaru stężenia CO_2 , gdyż wydzielana z kompostu jego ogólna ilość jest stosunkowo duża i częściowo maskuje efekt rozkładu próbki. Dlatego też w przypadku materiałów polimerowych o potencjalnym zastosowaniu w rolnictwie bardziej wskazane jest jednak prowadzenie badań degradacji w glebie.

Przykład laboratoryjnego kompostownika amerykańskiej firmy Columbus Instruments przedstawia rys. 3. W urządzeniu tym możliwe jest równoczesne badanie kilkunastu próbek w identycznych, izotermicz-



Rys. 3. Model kompostownika laboratoryjnego „Oxymax-C” firmy Columbus Instruments (dzięki uprzejmości tej firmy)
Fig. 3. Model of laboratory device for composting „Oxymax-C” by Columbus Instruments (thanks to courtesy of Columbus Instruments)

nych warunkach; jest ono wyposażone w termostatowane komory reakcyjne z kontrolowanym przepływem powietrza [54]. Podobne rozwiązania techniczne stosuje się w niektórych laboratoriach krajowych [55].

Biodegradacja w środowisku wodnym

Biodegradacja w mediach wodnych (np. w wodzie z naturalnych zbiorników wodnych takich jak jeziora, rzeki, morza) dotyczy polimerów zarówno rozpuszczalnych, jak i nierozpuszczalnych w wodzie. W toku przebiegającego procesu mierzy się ilości zużytego tlenu lub wydzielonego CO₂; jednocześnie można analizować zmiany składu chemicznego polimeru. Wyniki dokładnych oznaczeń rodzaju i zawartości mikroorganizmów w próbkach wody pobranej z naturalnych zbiorników wodnych wykorzystuje się natomiast do sporządzania wodnych roztworów używanych w badaniach prowadzonych w stałych warunkach laboratoryjnych.

Do badań biodegradacji polimerów wykorzystuje się też osad czynny stosowany w oczyszczalniach ścieków. **Osad czynny** jest złożonym, wodnym układem biologicznym bogatym w mikroorganizmy, w którym zachodzą jednocześnie procesy fizyczne (głównie adsorpcja biodegradowanego materiału na kłaczkach osadu o rozwiniętej powierzchni) i chemiczne (biochemiczny rozkład związków wielkocząsteczkowych katalizowany przez enzymy). Najważniejsze organizmy bytujące w osadzie czynnym to bakterie właściwe, organizmy nitkowate (promieniowce, bakterie, grzyby), pierwotniaki i zwierzęta wielokomórkowe (tkankowce). Przebieg biodegradacji jest w tym przypadku uzależniony od ilości żywych kultur bakteryjnych, regulowanej odpowiednim napowietrzaniem mieszaniny reakcyjnej poprzedzanym systematyczną, mikroskopową oceną składu osadu [56–58].

Niektóre polimery rozpuszczalne w wodzie, np. poli(alkohol winylowy), poli(tlenek etylenu) lub poliestry alifatyczne mogą łatwo ulegać biodegradacji, ale trudność sprawia wyodrębnienie ich z roztworu w celu oceny zachodzących w makrocząsteczkach zmian chemicznych. Rozpuszczalność polimeru w wodzie nie jest oczywiście jednoznaczna z jego biodegradacją.

Biodegradowalne i rozpuszczalne w wodzie polimery syntetyczne, a także pochodzenia naturalnego, dostają się bezpośrednio do ścieków lub do odpadów stałych, gdzie są początkowo adsorbowane, a następnie w obecności wilgoci także ulegają rozpuszczeniu i — w toku metabolizmu drobnoustrojów — stopniowej biodegradacji.

Biodegradacja na podłożu mineralnym

W ostatnich latach podjęto z powodzeniem próbe prowadzenia procesów biologicznej degradacji na warstwie minerału (o nazwie „Wermikulit”^{*)}) [41, 59]. Metoda ta charakteryzuje się małą ilością wydzielanego CO₂,

a badany materiał po degradacji daje się łatwo wyizolować. Stwarza to możliwość uzyskiwania bardziej powtarzalnych wyników niż w przypadku gleby albo kompostu.

Biodegradacja polimerów w obecności izolowanych mikroorganizmów lub enzymów

Metoda mikrobiologicznej degradacji z zastosowaniem odpowiednich kultur drobnoustrojów bądź czystych enzymów również daje powtarzalne wyniki. Pożywkę do wzrostu (rozwoju) drobnoustrojów, badanego w określonych warunkach i czasie, stanowi materiał polimerowy w postaci folii (błony). Natomiast przy użyciu oczyszczonych enzymów bada się materiał polimerowy w postaci folii lub proszku umieszczony w buforowanym roztworze enzymu o stałej temperaturze; następnie, po określonym czasie inkubacji, oddziela się go od roztworu. Analizie poddaje się zarówno próbkę, jak i roztwór [62]. Przebiegające reakcje biochemiczne charakteryzują się dużą selektywnością. Badania takie wymagają od laboranta doświadczenia mikrobiologicznego, ponieważ wskazane jest zachowanie dużej sterylności i czystości próbek. Powoduje to również, że metoda ta jest dość kosztowna i bardziej skomplikowana.

Tak prowadzone badania pozwalają na poznanie mechanizmów i kinetyki biodegradacji, nie dają jednak jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, w jakim stopniu stosowane warunki można skorelować z warunkami panującymi w środowisku naturalnym.

PODSUMOWANIE

Ze względu na przewidywany w najbliższych latach systematyczny wzrost zapotrzebowania na materiały polimerowe, coraz ważniejszym problemem staje się obecnie opracowanie skutecznych i bezpiecznych metod utylizacji powstających z nich odpadów. Produkowanie polimerów biodegradowalnych, przeznaczonych np. na opakowania jednorazowego użytku, jest jednym z możliwych sposobów ochrony środowiska przed groźną masą śmieci. Wprowadzanie nowych, przyjaznych środowisku materiałów polimerowych wiąże się z badaniem procesu ich biodegradacji oraz określaniem wpływu produktów rozkładu na otoczenie.

Po przedstawieniu w niniejszym artykule, zgodnie z jego celem, podstawowych pojęć i definicji związanych z procesami biodegradacji polimerów, w drugiej części pracy zostaną omówione techniki eksperymentalne stosowane obecnie w badaniach biodegradacji materiałów polimerowych.

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

^{*)} [(Mg, Fe, Al)₃(Al, Si)₄O₁₀(OH)] · 4H₂O

LITERATURA

- [1] <http://tworzywa.com.pl/statystyki> [2] Bikiaris D. N., Papageorgiou G. Z., Achilias D. S.: *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **91**, 31. [3] Ray S. S., Bousmina M.: *Progress Mat. Sci.* 2005, **50**, 962. [4] Lenz R. W., Marchessault R. H.: *Biomacromolecules* 2005, **6**, 1. [5] Kallinteri P., Higgins S., Hutcheon G. A., St Pourcain C. B., Garnett M. C.: *Biomacromolecules* 2005, **6**, 1885. [6] Martinez-Palan M., Franco L., Ramis X., Puigali J.: *Macromol. Chem. Phys.* 2005, **207**, 90. [7] Einchenbaum K. D., Thomas A. A., Einchenbaum G. M., Gibney B. R., Needham D., Kiser P. F.: *Macromolecules* 2005, **38**, 10650. [8] Garcia-Martin J. L., Perez R. R., Hernandez E. B., Espartero J. L., Munoz-Guerra S., Galbis J. A.: *Macromolecules* 2005, **38**, 8664. [9] Kircheldorf H. R., Rost S.: *Macromolecules* 2005, **38**, 8220. [10] He B., Chan-Park M. B.: *Macromolecules* 2005, **38**, 8227.
- [11] Prowans P., El Fray M., Jursa J.: *Polimery* 2005, **50**, 131. [12] Chłopek J.: *Polimery* 2005, **50**, 182. [13] Łabużek S., Pająk J., Nowak B.: *Polimery* 2005, **50**, 675. [14] Jeziórska R., Żakowska Z., Stolbińska H., Ratajska M., Zielonka M.: *Polimery* 2003, **48**, 211. [15] El Fray M.: *Polimery* 2002, **47**, 191. [16] Łabużek S., Pająk J., Nowak B., Majduk E., Karcz J.: *Polimery* 2002, **47**, 256. [17] Rutkowska M., Krasowska K., Heimowska A., Steinka I.: *Polimery* 2002, **47**, 262. [18] Vasile C.: *Polimery* 2002, **47**, 517. [19] Miertus S., Ren X.: *Polimery* 2002, **47**, 545. [20] Foltynowicz Z., Jakubiak P.: *Polimery* 2002, **47**, 769.
- [21] Kikolski P., Dłuska-Smolik E., Bolińska A.: *Polimery* 2005, **50**, 208. [22] Morancho J. M., Ramis X., Fernandez X., Cadenato A., Salla J. M., Valles A., Contat L., Ribes A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **91**, 44. [23] Huang C. Y., Roan M.-L., Kuo M.-C., Lu W.-L.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **90**, 95. [24] Rosa D. S., Lopes D. R., Calil M. R.: *Polymer Testing* 2005, **24**, 756. [25] Nakamura E. M., Cordi L., Almeida G. S. G., Duran N., Mei L. H. I.: *J. Mater. Proc. Technol.* 2005, **162–163**, 236. [26] Kaczmarek H., Bajer K., Podgórski A.: *Polym. J.* 2005, **37**, 340. [27] Kaczmarek H., Ołdak D., Malanowski P., Chaberska H.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **88**, 189. [28] Ołdak D., Kaczmarek H., Buffeteau T., Sourisseau C.: *J. Mater. Sci.* 2005, **40**, 4189. [29] El-Rehim H. A. A., Hegazy E.-S. A., Ali A. M., Rabie A. M.: *J. Photochem. Photobiol. A.: Chem.* 2004, **163**, 547. [30] Araujo M. A., Cunha A. M., Mota M.: *Biomaterials* 2004, **25**, 2687.
- [31] Rodriguez- Gonzales F. J., Ramsay B. A., Favis B. D.: *Polymer* 2003, **44**, 1517. [32] Praca zbiorowa „Handbook of Biodegradable Polymers” (red. Bastioli C.), Rapra Technology Limited, Novamont 2005. [33] Domb A. J., Kost J., Wiseman D. M.: „Handbook of Biodegradable Polymers”, Harwood Academic Publishers, Singapore 1997. [34] Hamilton J. D., Sutcliffe R.: „Ecological Assessment of Polymers”, Van Nostrand Reinhold, USA 1997. [35] OECD Guideline for Testing of Chemicals 1992, 301. [36] ASTM Standard: D6002 — 96, Standard Guide for Assessing the Compostability of Environmentally Degradable Plastic 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] Swift G.: w pracy zbiorowej „Biopolymers. Miscellaneous Biopolymers and Biodegradation of Polymers” (red. Matsumura S., Steinbuechel A.), Wiley-VCH, Weinheim 2003, tom 9, str. 237–266. [43] Kumar N., Ravikumar M. N. V., Slivniak R., Krasko M. Y., Domb A. J.: w [42], str. 423–456. [44] <http://www.deh.gov.au/settlements/waste/degradables/glossary.html> [45] <http://www.deh.gov.au/settlements/publications/waste/degradables/biodegradable/appendixa.html> [46] Lotto N. T., Calil M. R., Guedes Cali. G. F., Rosa P. S.: *Mater. Sci. Eng. C* 2004, **24**, 659. [47] Rosa D. S., Filho R. P., Chui Q. S. H., Calil M. R., Guedes C. G. F.: *Eur. Polym. J.* 2003, **39**, 233. [48] Chielini E., Corti A., Swift G.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **81**, 341. [49] Yang H.-S., Yoon J.-S., Kim M.-N.: *Polym. Degrad. Stab.* 2004, **84**, 411. [50] Pagga U.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **59**, 371.
- [51] Pagga U., Beimborn D. B., Yamamoto M.: *J. Environ. Polym. Degrad.* 1996, **4**, 173. [52] Pagga U., Beimborn D. B., Boelens J., De Wilde B.: *Chemosphere* 1995, **31**, 4475. [53] Yang H.-S., Yoon J.-S., Kim M.-N.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **87**, 131. [54] <http://www.colinst.com/brief.php?id=46> (strona internetowa firmy Columbus Instruments). [55] Kowalczyk M., Adamus G., Dacko P., Sikorska W., Sobota M., Musioł M., Herman B., Biczak R., Rychter P., Rutkowska M., Krasowska K.: „Badania zależności pomiędzy strukturą poliestrów alifatycznych a ich biodegradacją w warunkach naturalnych”, Materiały XLVIII Zjazdu PTCh i iTPCh, Poznań 2005, S-4 K-24. [56] Eikelboom D. H., van Buijsen H. J. J.: „Podręcznik mikroskopowego badania osadu czynnego”, Wydawnictwo Seidel Przywecki Sp. z o.o., Szczecin 1999 (tłumaczenie z jęz. niem.: „Handbuch für die mikroskopische Schlammuntersuchung”). [57] Kalisz L., Kaźmierczuk M.: „Organizmy osadu czynnego. Badania mikroskopowe”, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 1998. [58] Andreadakis A. D.: *Wat Res.* 1993, nr 12, 1707. [59] Longieras A., Copinet A., Bureau G., Tighzert L.: *Polym. Degrad. Stab.* 2004, **83**, 187. [60] Szarejko I.: „Manual of Microbial Biotechnology”, Skrypty Uniwersytetu Śląskiego, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2000, nr 571.
- [61] Boryniec S., Ślusarczyk C., Żakowska Z., Stolbińska H.: *Polimery* 2004, **49**, 424. [62] Sęk D., Włochowicz A.: „Chemia polimerów i polimery biodegradowalne”, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej Filia w Bielsku-Białej, Bielsko-Biała 1996.