

SYLWIA ŁABUZEK, JOLANTA PAJĄK, BOŻENA NOWAK

Uniwersytet Śląski  
 Wydział Biologii i Ochrony Środowiska  
 Katedra Biochemii  
 ul. Jagiellońska 28, 40-032 Katowice

## Biodegradacja modyfikowanego polietylenu w glebie w warunkach laboratoryjnych<sup>\*)</sup>

### BIODEGRADATION OF MODIFIED POLYETHYLENE IN SOIL UNDER LABORATORY CONDITIONS

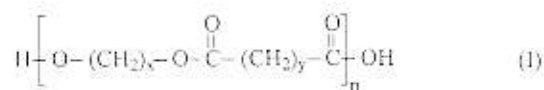
**Summary** — The purpose of the study was to determine the biodegradation of polyethylene films modified with Bionolle® polyester in the soil, under laboratory conditions. The films examined (of neat PE-LD, neat polyester and system PE-LD:polyester = 70:30) were exposed to action of *Penicillium funiculosum* or mixed fungi inoculum. Changes in organic matter content, humidity and pH of three kinds of soil (taken from a burrow, a forest and St. Anna Hill's crater bottom) (Table 2) caused by degradation (up to 225 days) were characterized. Weight loss (Table 3) and mechanical properties (Table 4) of the films during degradation were determined. Scanning electron microscopy method has been used to estimate the surface of samples biodegraded (Fig. 1 and 2) while changes in the chemical structure of polymer chains were analyzed by IR method (Fig. 3). Film of polyethylene modified with Bionolle® polyester biodegraded in the soil both poor and rich in organic matter. Such biodegradation leads to chemical conversions of both polyester and polyethylene.

**Key words:** polyethylene, polyester, modification, biodegradation, soils, fungi.

Wzrastające zapotrzebowanie na wyroby z tworzyw sztucznych spowodowało gwałtowny wzrost ilości odpadów polimerowych składowanych na wysypiskach śmieci i obecnych w glebie [1]. W takich warunkach tworzywa mogą ulegać rozkładowi pod wpływem czynników fizycznych, chemicznych oraz biologicznych [2, 3]. Degradacja tworzyw syntetycznych w środowisku jest głównie wynikiem działania mikroorganizmów [4]. W pierwszej kolejności są one zasiedlane przez grzyby, mimo to, że w ich rozkładzie mogą brać udział również bakterie [5]. Mikroorganizmy, w warunkach sprzyjających ich rozwojowi, wydzielają zewnątrzkomórkowe enzymy inicjujące proces rozpadu makrocząsteček na krótkie łańcuchy, a te z kolei mogą być transportowane przez osłony komórkowe i metabolizowane wewnątrz komórki dzięki enzymom. Końcowe produkty przemiany metabolicznej to dwutlenek węgla, woda, metan, a często również azot [6, 7].

Polietylen nie ulega jednak degradacji do małocząsteczkowych metabolitów przez kilkaset lat [8–10]. W celu uwrażliwienia na działanie mikroorganizmów, modyfikuje się go różnymi polimerami, w tym poliestrami alifatycznymi i aromatycznymi [11–17], a także skrobią [18]. Odpowiednio zmodyfikowany polietylen ulega szybszej biodegradacji w środowisku naturalnym, m.in. w glebie, której właściwości mogą wywierać istotny wpływ na przebieg procesu biodegradacyjnego [19].

Celem naszej pracy było określenie stopnia spowodowanej inkubacją grzybów mikroskopowych biodegradacji folii polietylenowych modyfikowanych polies-



trem „Bionolle®” w glebie w warunkach laboratoryjnych. Stanowi to kontynuację badań przedstawionych w publikacji [12]. Grupa poliestrów „Bionolle®” odpowiada wzorowi ogólnemu (I).

<sup>\*)</sup> Artykuł zawiera treść wystąpienia na konferencji „Materiały polimerowe. Pomerania-Plast 2004”, Międzyzdroje, 2–4 czerwca 2004 r.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

## Materiały

Badaniami objęto następujące polimery tworzące dwuskładnikowy układ polietylen/modyfikator:

— polietylen małej gęstości (PE-LD „FGNX 23-D022”) o masowym wskaźniku szybkości płynięcia (MFR) 2,2 g/10 min dostarczony przez firmę POLICHEM Spółka z o.o. Kędzierzyn-Koźle;

— poliester „Bionolle<sup>®</sup>” typ # 3001 o masowym wskaźniku szybkości płynięcia (MFR) 1,5 g/10 min z firmy Showa Denko (Europe) GmbH.

## Otrzymywanie folii

Składniki po wymieszaniu w mieszalniku szybkoobrotowym poddawano uplastycznianiu i homogenizacji w wylączarce „Ko-Kneter Buss” typu PR 46 (firmy Buss) w temp. 170 °C. Płaskie folie w postaci taśm uzyskiwano stosując wylączarkę laboratoryjną („Plasti-Corder PLV 151” firmy Brabender) zaopatrzoną w głowicę szczelinową. Stosowano następującą temperaturę poszczególnych stref cylindra: 220, 230, 230 i 235 °C; szybkość obrotowa ślimaka wynosiła 33 obr./min, a moment obrotowy mieścił się w przedziale 32–46 Nm. Próbkki kontrolne stanowiły: folia z niemodyfikowanego PE-LD oraz folia wykonana z samego poliestru.

Składy i symbole badanych folii przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Składy i symbole badanych folii

T a b e l e 1. Compositions and symbols of the films investigated

Symbol folii	Zawartość składnika, % mas.	
	Polietylen	„Bionolle <sup>®</sup> ”
0	100	0
IV	70	30
V	0	100

## Szczepy grzybów

Do badań nad biodegradacją folii polimerowych zastosowano następujące gatunki grzybów: *Aspergillus terreus* Thom, *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Arnaud, *Paecilomyces varioti* Bainier, *Penicillium ochrochloron* Bourge, *Scopulariopsis brevicaulis* (Saccardo) Bainier, *Trichoderma viride* Persoon ex S. F. Gray aggr., które otrzymano z Instytutu Technologii Fermentacji i Mikrobiologii Politechniki Łódzkiej, oraz *Aspergillus niger* van Thieghem i *Penicillium funiculosum* Thom wyizolowane z wysypiska śmieci w Sosnowcu i oznaczane w Instytucie Ekologii Terenów Przemysłowych w Katowicach.

Szczepy grzybów mikroskopowych namnażano w podłożach mikrobiologicznych w sposób opisany we wcześniejszej pracy [12].

## Metodyka badawcza

## Analiza gleby

Glebę do badań biodegradacyjnych pobierano z trzech stanowisk z głębokości 15 cm. Były to: las mieszany w Preczowie, hałda w Rybniku oraz dno krateru Góry Świętej Anny.

Oznaczanie odczynu gleby przeprowadzano metodą potencjometryczną. W tym celu 10 g gleby zawieszono w 25 ml wody destylowanej, intensywnie mieszano i odstawiano na 24 h. Po tym czasie mierzono pH gleby przy użyciu pH-metru „Elmetron CX-731”.

Procentową zawartość suchej masy i wilgotność określano susząc 10 g gleby w temp. 105 °C do stałej masy.

Oznaczanie zawartości materii organicznej polegało na spaleniu w piecu muflowym w temp. 600 °C wysuszonych próbek gleby o określonym uprzednio ciężarze i zważeniu pozostałości.

## Środowisko biodegradacji

Badane gleby suszono na powietrzu, przesiewano przez sito z oczkami średnicy 2 mm, porcjowano po 250 g i nakładano do szklanych słoików z warstwą drenażu w postaci glinki do hodowli hydroponicznych. Następnie sterylizowano je trzykrotnie, w odstępach jednodobowych, w temp. 121 °C pod ciśnieniem 1,2 atmosfery (0,12 MPa) w ciągu 20 minut w celu wyeliminowania bakterii przetrwalnikowych oraz drobnoustrojów obecnych wewnątrz agregatów glebowych i związanych z cząstkami materii organicznej.

Próbki tworzyw w postaci pasków o wymiarach 10×40×0,7 mm (zgodnie z normą PN-85/C-89080) umieszczano w glebie i zaszczepiano zawiesiną zarodników grzybów mikroskopowych o stężeniu 10<sup>9</sup>/cm<sup>3</sup>. Inkubację prowadzono w ciągu 75, 150 i 225 dób w temperaturze pokojowej. W celu zapewnienia wyjściowej wilgotności każdej z gleb, oznaczany w toku procesu ubytek wody uzupełniano sterylną wodą destylowaną. Po okresie inkubacji grzybów folie myto wodą destylowaną, zanurzano w 1-proc. roztworze chlorku rtęci(II), ponownie przemywano wodą i suszono do stałej masy.

## Ocena biodegradacji folii

Stopień biodegradacji polimerów oceniano badając zmiany następujących ich właściwości:

— Masę próbek (w %) określano za pomocą wagi analitycznej „Mettler Toledo AB 204-S”.

— Do badania morfologii powierzchni folii stosowano skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) „Tesla BS 340”. Próbkki pokrywano złotem technicznym w napyłarce typu „Pelco S. C. 6” w ciągu 40 s (natężenie prądu 25 mA, ciśnienie 0,8 mbara = 0,8 hPa, metoda odparowania metalu).

— Wytrzymałość na rozciąganie ( $R_m$ ) oraz wydłużenie względne przy zerwaniu ( $\epsilon_r$ ) badano w maszynie wytrzymałościowej „Instron 4466” wyposażonej w mi-

krometr czujnikowy „LK0214” wg PN-EN ISO 527 część 1, 2 i 3).

— Widma w podczerwieni rejestrowano z zastosowaniem spektrofotometru „FTS 40A” firmy Bio-Rad. Próbkę rozpuszczano w dekalinie z dodatkiem dimetyloformamidu w temp. 70 °C i po odparowaniu rozpuszczalnika analizowano je w postaci błon na płytkach NaCl. Widma zapisywano w zakresie 3700–700 cm<sup>-1</sup> z rozdzielczością 2 cm<sup>-1</sup> i liczbą skanów równą 32.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Badane gleby

O rozwoju mikroorganizmów w środowisku glebowym decydują części stałe zawierające substancje organiczne i związki mineralne, powietrze glebowe oraz woda glebowa z rozpuszczonymi w niej substancjami organicznymi i mineralnymi [20]. W tabeli 2 przedstawiono charakterystykę badanych przez nas gleb.

Tak więc, gleba z hałdy w Rybniku była uboga w substancje organiczne w przeciwieństwie do gleby z lasu w Preczowie i dna krateru na Górze Świętej Anny. Wszystkie gleby miały odczyn kwaśny.

W toku trwającego 225 dób procesu biodegradacji polimerów największy bezwzględny wzrost zawartości substancji organicznych (o 0,7 %) nastąpił w glebie z dna krateru, a najmniejszy (o 0,2 %) — w piaszczystej glebie z hałdy. Zwiększenie zawartości materii organicznej było prawdopodobnie wynikiem namnożenia grzybów mikroskopowych w glebie. Stwierdziliśmy też niewielki spadek wartości pH gleb, który mógł być spowodowany opisywaną w literaturze zdolnością grzybów mikro-

z hałdy i lasu. Po 225 dobach, niezależnie od ilości materii organicznej w glebach pozwalającej na namnożenie się mikroorganizmów, nastąpił niewielki ubytek masy polietylenu spowodowany prawdopodobnie jego hydrofobowością ograniczającą dostęp hydrofilowych enzymów do powierzchni próbki.

Tabela 3. Ubytki masy folii w toku biodegradacji  
Table 3. Weight loss of the film during biodegradation

Mikroorganizmy	Miejsce poboru próbek gleby	Czas doby	Folia 0 <sup>1</sup>	Folia IV	Folia V
			ubytek masy, %		
<i>Penicillium funiculosum</i>	hałda	75	0,00	0,32	0,63
		150	0,06	0,49	4,17
		225	0,09	1,64	13,65
	las	75	0,00	0,41	2,23
		150	0,06	0,58	5,35
		225	0,10	1,74	18,03
	krater	75	0,05	0,19	0,54
		150	0,10	0,46	0,90
		225	0,13	1,71	4,10
Mieszana populacja grzybów	hałda	75	0,03	0,25	0,58
		150	0,05	0,57	2,10
		225	0,09	1,66	16,67
	las	75	0,02	0,33	3,03
		150	0,06	0,41	3,72
		225	0,10	1,85	14,61
	krater	75	0,05	0,11	0,47
		150	0,08	0,16	1,04
		225	0,18	1,77	5,07

<sup>1</sup> Symbole folii — por. tabela 1.

Tabela 2. Charakterystyka stosowanych gleb w funkcji czasu biodegradacji folii polimerowych  
Table 2. Characteristics of the soils used versus time of biodegradation of the polymeric films

Miejsce poboru próbek	Czas, doby											
	materia organiczna, %				wilgotność, %				pH			
	0	75	150	225	0	75	150	225	0	75	150	225
Hałda	2,3	2,1	2,4	2,5	5,2	5,1	5,3	6,2	4,2	3,9	3,8	3,5
Las	6,17	6,4	6,7	6,8	19,2	19,6	21,9	23,2	5,0	4,8	4,6	4,5
Krater	7,2	7,3	7,8	7,9	31,6	32,1	33,2	33,7	3,6	3,5	3,4	3,3

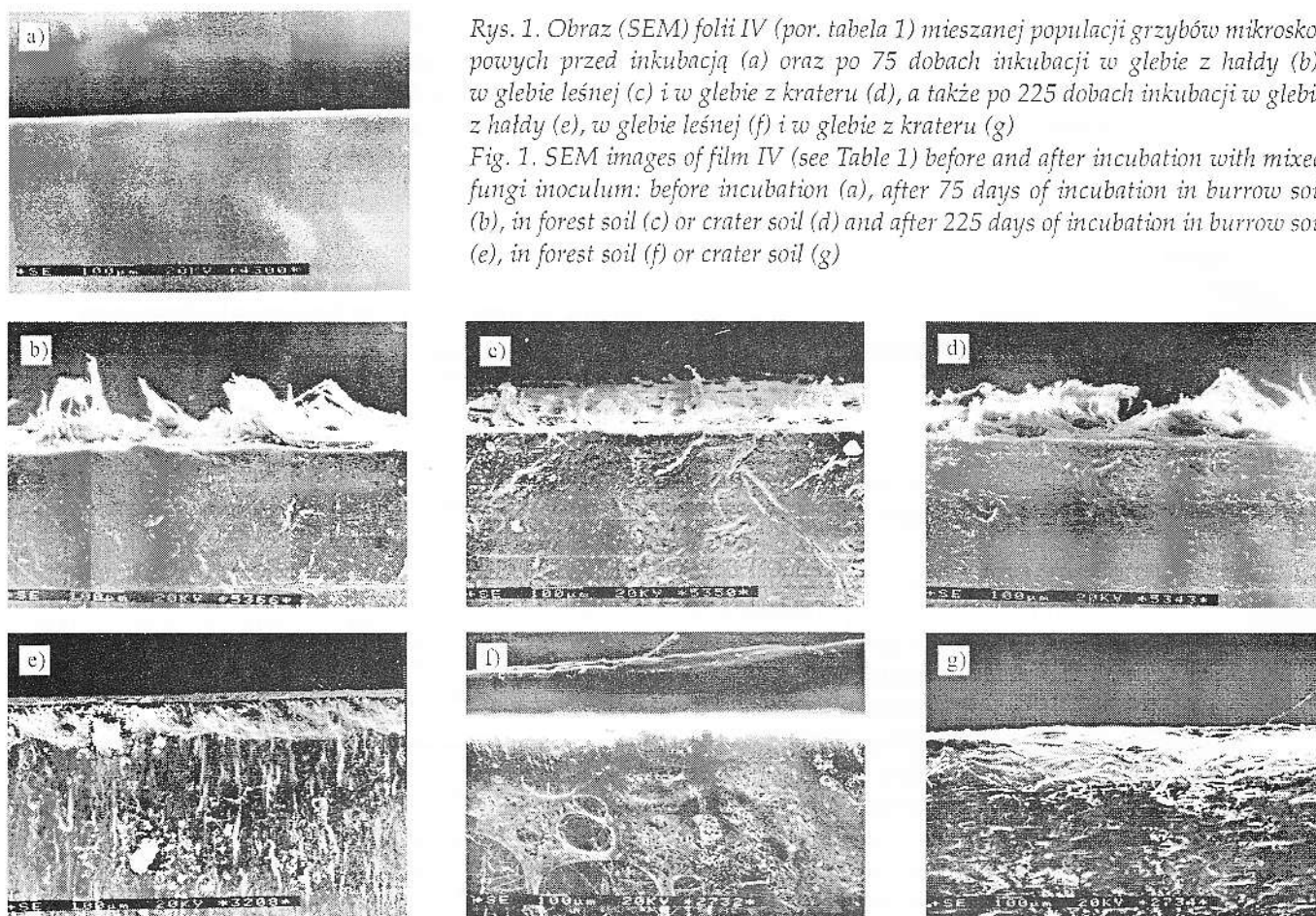
powych do zakwaszania podłoża [4]. Największą zdolnością buforową charakteryzowała się gleba leśna bogata w humus i próchnicę.

### Ubytek masy folii

Procentowe ubytki masy folii polimerowych w wyniku działania grzybów mikroskopowych przedstawia tabela 3.

Nie stwierdziliśmy więc ubytku masy samego PE-LD po 75 dobach inkubacji z *Penicillium funiculosum* w glebie

Po 75 dobach inkubacji wszystkie badane grzyby mikroskopowe degradowały folię IV, przy czym w najmniejszym stopniu w glebie z krateru: *Penicillium funiculosum* powodował tu wynoszący 0,19 % ubytek masy tworzywa, a w przypadku mieszanej populacji grzybów mikroskopowych ubytek wyniósł 0,11 %. Po 225 dobach inkubacji w różnych glebach mieszana populacja grzybów mikroskopowych wywołała największy (1,85 %) ubytek masy tworzywa w glebie leśnej. Modyfikacja polietylenu poliestrem „Bionolle<sup>®</sup>” dziesięciokrotnie przyspieszyła degradację folii w glebie z krateru, a



Rys. 1. Obraz (SEM) folii IV (por. tabela 1) mieszanej populacji grzybów mikroskopowych przed inkubacją (a) oraz po 75 dobach inkubacji w glebie z hałdy (b), w glebie leśnej (c) i w glebie z krateru (d), a także po 225 dobach inkubacji w glebie z hałdy (e), w glebie leśnej (f) i w glebie z krateru (g)

Fig. 1. SEM images of film IV (see Table 1) before and after incubation with mixed fungi inoculum: before incubation (a), after 75 days of incubation in burrow soil (b), in forest soil (c) or crater soil (d) and after 225 days of incubation in burrow soil (e), in forest soil (f) or crater soil (g)

osiemnastokrotnie w glebie z hałdy i lasu w porównaniu z degradacją folii PE-LD (folii 0).

Ubytki masy folii poliestrowej (folia V) w ciągu 75 dób inkubacji grzybów *Penicillium funiculosum* w glebie leśnej lub mieszanej populacji grzybów były odpowiednio 3–4 albo 5–6 razy większe niż w przypadku folii znajdujących się w pozostałych glebach. Po 225 dobach hodowli *Penicillium funiculosum* i mieszana populacja grzybów mikroskopowych spowodowały kilkunastoprocentowy ubytek masy folii poliestrowej w glebie z hałdy i z lasu, natomiast kilkuprocentowy w glebie z krateru. Prawdopodobnie grzyby mikroskopowe, rosnąc w ubogiej w materię organiczną glebie z hałdy, były zmuszone do wydzielania enzymów pozwalających na wykorzystanie poliestru jako dodatkowego źródła węgla i energii. W przypadku gleb bogatych w materię organiczną zaszczerpionych grzybami mikroskopowymi, najmniejszy ubytek masy folii poliestrowej zaobserwowany w glebie z krateru mógł być spowodowany występowaniem substancji hamujących aktywność enzymów wydzielanych przez grzyby.

#### Morfologia powierzchni próbek

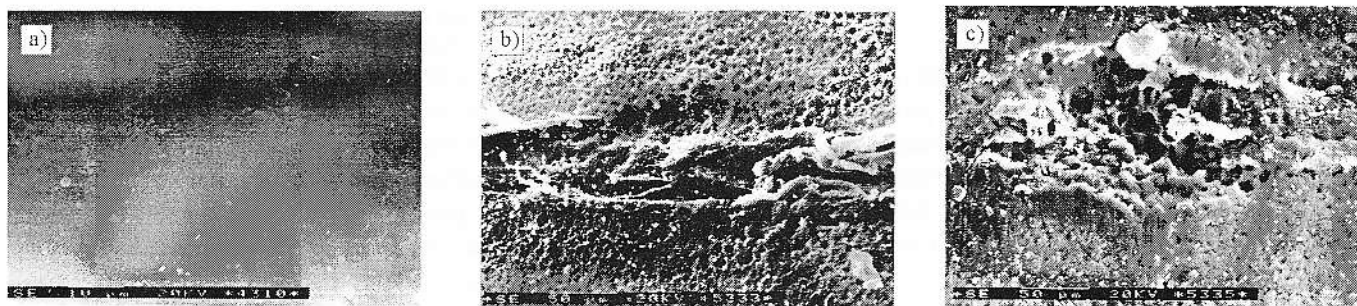
Po 225 dobach kondycjonowania tworzyw z *Penicillium funiculosum* lub mieszaną populacją grzybów mikroskopowych występują tylko niewielkie deformacje

powierzchni czysto polietylenowej folii 0. Jedynie w próbce tej folii przetrzymywanej w glebie leśnej zaobserwowaliśmy pojedyncze rozproszone dziury, delikatne szczeliny i zagłębienia. Te zmiany faktury PE-LD mogą sugerować jego degradację.

Zmiany powierzchni folii polietylenowej IV i folii poliestrowej V po inkubacji z grzybami mikroskopowymi w różnych badanych glebach przedstawiają, odpowiednio, rys. 1 i 2.

Objawy degradacji folii IV po 75 dobach inkubacji mieszanej populacji grzybów mikroskopowych w badanych glebach widoczne były zwłaszcza na jej brzegach (rys. 1b, 1d). Drobne pojedyncze zagłębienia obserwowaliśmy tu jedynie na powierzchni folii kondycjonowanej w glebie z lasu (rys. 1c).

W ciągu 225 dób *Penicillium funiculosum* spowodowało powstawanie szeregu drobnych zagłębień i dziur w tworzywie, niezależnie od rodzaju gleby. Mieszana populacja grzybów wprowadza natomiast bardziej różnorodne zmiany powierzchni polimerowych. W folii po inkubacji grzybów w glebie z hałdy (rys. 1e) oraz krateru (rys. 1g) występują zarówno kilku-, jak i kilkusetmikrometrowe szczeliny różnej szerokości oraz wyciągnięte nici polimerowe. Największe ubytki w postaci dużych, owalnych, sięgających w głąb tworzywa dziur obserwowaliśmy na powierzchni folii degradowanej w glebie leśnej (rys. 1f).



Rys. 2. Obraz (SEM) folii V przed (a) i po 225 dobach inkubacji grzybów w glebie leśnej: b) *Penicillium funiculosum*, c) mieszana populacja grzybów mikroskopowych

Fig. 2. SEM images of film V before (a) and after 225 days of incubation with fungi in forest soil: b) incubation with *Penicillium funiculosum*, c) with mixed fungi inoculum

Tabela 4. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie ( $R_m$ ) i wydłużenia przy zerwaniu ( $\epsilon_r$ ) folii po biodegradacji w ciągu 225 dób  
Table 4. Changes of tensile strength ( $R_m$ ) and elongation at break ( $\epsilon_r$ ) of the films after 225 days of biodegradation

Mikro- orga- nizmy	Miejsce poboru próbek gleby	Folia 0				Folia IV				Folia V			
		czas biodegradacji, doby											
		0		225		0		225		0		225	
		$R_m$ MPa	$\epsilon_r$ , %	$R_m$ MPa	$\epsilon_r$ , %	$R_m$ MPa	$\epsilon_r$ , %	$R_m$ MPa	$\epsilon_r$ , %	$R_m$ MPa	$\epsilon_r$ , %	$R_m$ MPa	$\epsilon_r$ %
<i>Penicillium funiculosum</i>	hałda			13,9±0,17	550,3±5			6,6±0,87	5,6±1			*)	*)
	las			13,7±0,58	570,3±9			7,4±0,42	5,8±0,8			*)	*)
	krater			13,6±0,56	540,7±46			6,6±0,44	5,5±0,4			*)	*)
Mieszana populacja grzybów	hałda	16,4±0,3	516,0±32,7	14,1±0,63	566,0±34	10,8±0,6	336,8±34,5	6,6±0,17	5,1±0,45	51,6±3,3	787,0±38,3	*)	*)
	las			12,9±0,17	512,3±10			6,9±0,47	5,1±0,75			*)	*)
	krater			13,9±0,3	574,0±2,6			6,7±0,50	5,3±0			*)	*)

\*) Kształtki uległy fragmentacji.

W przypadku folii poliestrowej V w glebach zaszcze-pionych mieszaną populacją grzybów mikroskopowych po 75 dobach inkubacji następowała degradacja całej powierzchni. W miarę trwania procesu biodegradacji de-strukcja folii pogłębiała się, ze szczególnym nasileniem w glebie leśnej. Po 225 dobach pojawiły się tu głębokie, łuszczące się dziury oraz liczne nieregularne szczeliny w wyniku rozwoju zarówno *Penicillium funiculosum* (rys. 2b), jak i mieszanej populacji grzybów (rys. 2c).

#### Właściwości wytrzymałościowe folii

Tabela 4 przedstawia zmiany niektórych właściwości mechanicznych badanych przez nas folii po 225 dobach biodegradacji. W przypadku czystego PE-LD (folia 0) wyraźne zmniejszenie wartości zarówno  $R_m$  jak  $\epsilon_r$  zaobserwowaliśmy jedynie pod wpływem działania mieszanej populacji grzybów mikroskopowych w glebie z lasu. W pozostałych glebach zaszcze-pionych tą populacją oraz we wszystkich glebach zaszcze-pionych *Penicillium funiculosum* wartość wydłużenia na zerwanie polietyleno nawet wzrosła. Mogło to być spowodowane tworzeniem w polimerze wiązań poprzecznych w wyniku jego biodegradacji.

Wartości  $R_m$  folii IV po inkubacji *Penicillium funiculo-sum* w glebie z hałdy i krateru zmniejszyły się o 39 %, a folii kondycjonowanych w glebie z lasu o 32 %. Wartości wydłużenia względnego po biodegradacji folii we wszystkich badanych glebach malały aż o 98 %. Wartości wytrzymałości na rozciąganie folii po inkubacji mieszanej populacji grzybów mikroskopowych w glebie z hałdy, lasu i dna krateru zmniejszyły się odpowiednio o 39 %, 36 % i 37 %, a wartości  $\epsilon_r$  o ponad 98 % we wszystkich przypadkach. Zatem, mikroorganizmy inkubowane w badanych glebach powodowały destrukcję modyfikowanej folii polietylenowej. Najprawdopodobniej w wyniku działania enzymów oraz metabolitów wydzielanych przez mikroorganizmy długie łańcuchy polimerowe zostały pocięte na małe fragmenty i folia stawała się krucha.

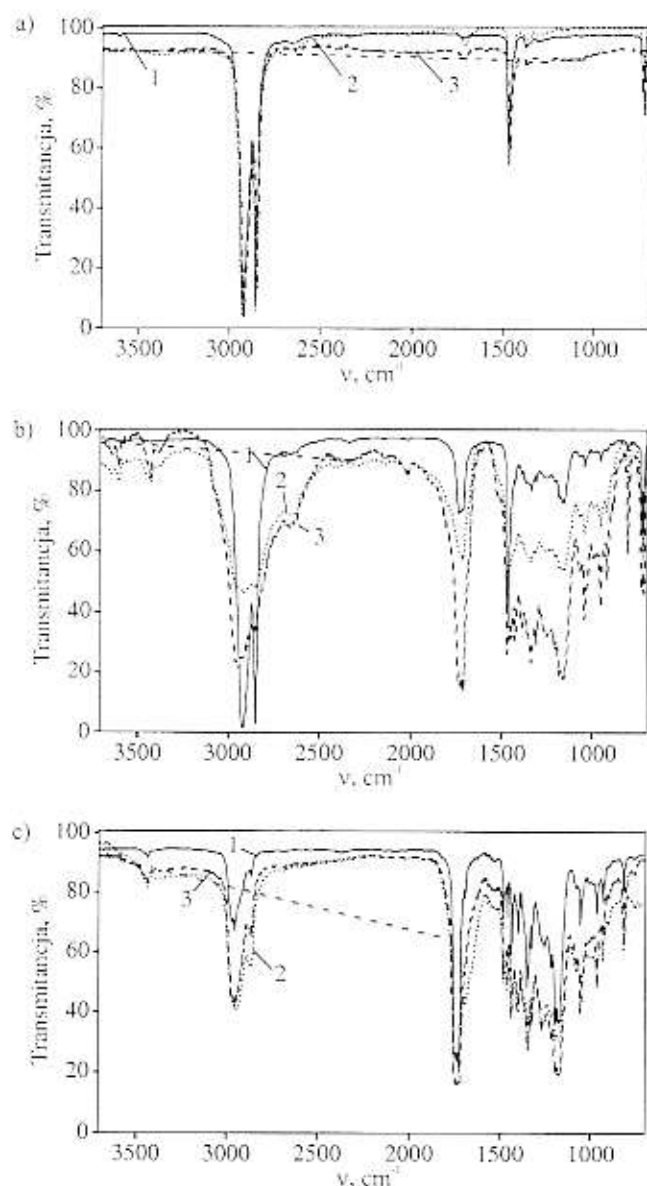
Zaobserwowany przez nas jednocześnie pewien ubytek masy folii (tabela 3) sugeruje przebieganie wstępnego etapu mikrobiologicznego rozkładu tworzyw prowadzącego do zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego polimeru.

Czysty poliestr stosowany przez nas do modyfikacji PE-LD ulega w badanych warunkach głębokiej destrukcji (tabela 3, folia V).

## Analiza IR

Analiza widm FT-IR folii 0 po 225 dobach inkubacji *Penicillium funiculosum* i mieszanej populacji grzybów mikroskopowych w glebie leśnej wykazała zwiększenie intensywności pasma w zakresie 1700–1800  $\text{cm}^{-1}$ , co świadczy o pojawieniu się grup C=O ketonowych i aldehydowych (rys. 3a). Polietylen ulegał więc powolnej degradacji.

W widmach FT-IR folii IV po inkubacji grzybów w takich samych warunkach również obserwuje się



Rys. 3. Widma FT-IR folii 0 (a), folii IV (b) oraz folii V (c) po 225 dobach inkubacji grzybów w glebie leśnej: 1 — próbka kontrolna, 2 — *Penicillium funiculosum*, 3 — mieszana populacja grzybów mikroskopowych

Fig. 3. FT-IR spectra of the films: 0 (a), IV (b) and V (c) after 225 days of incubation with fungi in forest soil: 1 — control sample, 2 — *Penicillium funiculosum*, 3 — mixed fungi inoculum

zwiększoną intensywność pasm we wspomnianym zakresie (rys. 3b). Charakterystyczne dla polietylenu pasmo w obszarze 1448–1470  $\text{cm}^{-1}$  uległo tu przekształceniu z jednoczesnym pojawieniem się nowych pasm w przedziale 1500–1600  $\text{cm}^{-1}$  pochodzących z grup C=C. Na degradację poliestru wskazywała większa intensywność wszystkich pasm w zakresie 800–1400  $\text{cm}^{-1}$ . Mieszana populacja grzybów wprowadzała dodatkowo grupy C=O z ugrupowań kwasowych i estrowych (1700–1800  $\text{cm}^{-1}$ ) oraz układy nienasycone sprzężone z grupą karbonylową (1410–1430  $\text{cm}^{-1}$ ), zatem wywoływała głębsze zmiany budowy chemicznej polietylenu i poliestru niż *Penicillium funiculosum*.

Inkubacja grzybów spowodowała podobne do omawianych uprzednio i świadczące o powstaniu nowych grup C=O zmiany w zakresie 1700–1800  $\text{cm}^{-1}$  również w widmie FT-IR folii V (rys. 3c). Pasma przy 1685  $\text{cm}^{-1}$  świadczy o tworzeniu się wiązań nienasyconych sprzężonych z grupą karbonylową. Utworzyły się nowe grupy C=C (1640  $\text{cm}^{-1}$  i 1500–1600  $\text{cm}^{-1}$ ), wzrosła intensywność pasma przy 2800–3000  $\text{cm}^{-1}$ . Znaczny wzrost intensywności pasma estrowego (1160–1180  $\text{cm}^{-1}$  i 1240  $\text{cm}^{-1}$ ) po degradacji wywołanej mieszana populacja grzybów to wynik zwiększenia liczby grup estrowych.

## WNIOSKI

— *Penicillium funiculosum* oraz mieszana populacja grzybów mikroskopowych degradowały w warunkach laboratoryjnych folię polietylenową modyfikowaną poliesterem w glebach zarówno ubogich, jak i bogatych w materię organiczną.

— Wyraźnym zmianom struktury powierzchni zdegradowanej modyfikowanej folii towarzyszyło drastyczne, przekraczające 98% zmniejszenie wartości wydłużenia przy zerwaniu.

— Obecny w PE-LD poliester „Bionolle<sup>®</sup>” okazał się składnikiem rozkładanym przez grzyby mikroskopowe. Tego rodzaju modyfikacja polietylenu znacznie przyspieszyła mikrobiologiczną degradację tego polimeru, pogarszając jednak w pewnym stopniu jego właściwości mechaniczne.

— Biodegradacja modyfikowanej folii polietylenowej była wynikiem rozkładu zarówno poliestru jak i polietylenu.

Dziękujemy dr Jagnie Karcz z Pracowni Mikroskopii Skaningowej UŚ za wykonanie zdjęć.

## LITERATURA

1. Dilara P. A., Briassoulis D.: *J. Agric. Engng. Res.* 2000, **76**, 309.
2. Leszczyński W.: *Biotechnologia* 1999, **2**, nr 45, 50.
3. Corrales T., Catalina F., Peinado C., Allen N. S., Fontan E.: *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2002, **147**, 213.

4. Orhan Y., Büyükgüngör H.: *Int. Biodeter. Biodegr.* 2000, **45**, 49.
5. Kimura Y., Oda H.: *J. Health Sci.* 2000, **45**, 5.
6. Nowak B., Pająk J., Łabużek S.: *Problemy ekologii* 2003, **7**, 65.
7. Gu J.-D.: *Int. Biodeter. Biodegr.* 2003, **52**, 69.
8. Kaczmarek H.: *Polimery* 1997, **42**, 521.
9. Chiellini E., Corti A., Swift G.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **81**, 341.
10. Wang Y.-Z., Yang K.-K., Wang X.-L., Zhou Q., Zheng Ch.-Y., Chen Z.-F.: *J. Polym. Environ.* 2004, **12**, 7.
11. Łabużek S., Pająk J., Nowak B., Majdiuk E.: *Zesz. Nauk. Pol. Śl.* 2001, *Chemia*, zeszyt 146, 207.
12. Łabużek S., Pająk J., Nowak B., Majdiuk E., Karcz J.: *Polimery* 2002, **47**, 256.
13. Łabużek S., Nowak B., Pająk J.: *Biotechnologia* 2003, **4**, nr 63, 110.
14. Łabużek S., Nowak B., Pająk J.: *Pol. J. Environ. Stud.* 2004, **13**, 59.
15. Nikolic M. S., Djonlagic J.: *Polym. Degrad. Stab.* 2001, **74**, 263.
16. Barbiroli G., Lorenzetti C., Berti C., Fiorini M., Manaresi P.: *Eur. Polym. J.* 2003, **39**, 655.
17. Witt U., Einig T., Yamamoto M., Kleeberg I., Deckwer W.-D., Müller R.-J.: *Chemosphere* 2001, **44**, 289.
18. Boryniec S., Ślusarczyk C., Zakowska Z., Stobińska H.: *Polimery* 2004, **49**, 424.
19. Jakubowicz I.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **80**, 39.
20. Mrozowska J.: „Laboratorium z mikrobiologii ogólnej i środowiskowej”, Politechnika Śląska, Gliwice 1999.