

STEFAN BORYNIEC<sup>1)\*</sup>, CZESŁAW ŚLUSARCZYK<sup>1)</sup>, ZOFIA ŻAKOWSKA<sup>2)</sup>, HELENA STOBINIŃSKA<sup>2)</sup>

## Biodegradacja folii z polietylenu modyfikowanego skrobią. Badanie zmian struktury nadcząsteczkowej polietylenu

BIODEGRADATION OF THE FILMS OF POLYETHYLENE MODIFIED WITH STARCH. STUDIES ON CHANGES OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF POLYETHYLENE

**Summary** — Decompositions of the films made of low-density polyethylene (PE-LD) modified with oxidized potato starch (PESZ) or corn starch (PESK), after 6, 12 or 16 months (*e.g.* PESZ-6, PESZ-12 *etc.*) of mixed bacteria action have been investigated. Bacteria population consisted of *Bacillus* type bacteria, *Actinomycetales* and mildew fungi isolated from the soil. The results of the film biodegradation process were estimated on the basis of a degree of microorganisms' growth (Table 1), surface changes observed using a microscope (Figs. 1 and 2) as well as structural changes determined by WAXS (Figs. 3 and 4, Table 2) or SAXS (Figs. 5—7). Significant adhesion of microorganisms colonies to the film surface as well as morphology changes and numerous losses of starch grains were found after 16 months of biodegradation. There were also found the changes in polyethylene supermolecular structure, manifested as a decrease in PE lamellar structure long period dimensions (Table 3). The demonstrated effect of biodegradation did not depend on the kind of a starch applied. Biodegradation does not influence the ratio of crystalline and amorphous phases in the polymer.

**Key words:** biodegradation, low-density polyethylene, starch, modification, supermolecular structure.

### ZAGADNIENIE BIODEGRADACJI POLIMERÓW SYNTETYCZNYCH

Jednym z poważniejszych zagrożeń dla środowiska naturalnego jest ogromna i stale rosnąca ilość odpadów przemysłowych i komunalnych, odznaczających się małą podatnością na działanie czynników atmosferycznych i rozkład biologiczny. W grupie materiałów najbardziej trwałych w warunkach stworzonych przez naturę należy wymienić przede wszystkim polimery syntetyczne. Są one podstawowymi składnikami wielu wyrobów przemysłowych, artykułów gospodarstwa domowego, odzieży oraz opakowań wykonanych z takich materiałów, jak np. włókna, tworzywa wielocząsteczkowe, folie lub pianki.

Wśród polimerów otrzymywanych na drodze syntezy znajdują się materiały, które wskutek swej szczegól-

nie małej podatności na rozkład biologiczny można uznać za, praktycznie biorąc, niezniszczalne w warunkach naturalnych. Zalicza się do nich m.in. poliolefiny, poli(chlorek winylu), włóknotwórcze poliestry [1]. Znane są też jednak polimery, których rozpad mikrobiologiczny przebiega nawet w ciągu kilku tygodni. W tej grupie znajdują się polimery pochodzenia naturalnego, takie jak celuloza, skrobia bądź chityna, lub produkty ich modyfikacji (pochodne celulozy, chitozan i inne).

Połączenie w jednym tworzywie składników opornych na rozpad biologiczny ze składnikami łatwo biodegradującymi może doprowadzić do uzyskania materiału, którego struktura chemiczna pod wpływem czynników biologicznych ulegnie tylko częściowemu rozkładowi, podczas gdy jego zewnętrzna forma zostanie trwale zniszczona. O ile taka kompozycja zawiera dostateczną ilość składników biodegradujących, można oczekiwać, iż po określonym czasie ulegną one całkowitemu rozkładowi. Pozostałość stanie się składnikiem gleby, w której dalsza jej biodegradacja będzie mogła trwać długie lata nie stwarzając poważniejszych zagrożeń [2].

Badania nad modyfikacją polimerów syntetycznych zmierzające do zwiększenia ich podatności na rozkład biologiczny w wyniku wprowadzenia składników bio-

<sup>1)</sup> Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych, 43-309 Bielsko-Biała, ul. Willowa 2.

<sup>2)</sup> Politechnika Łódzka, Instytut Mikrobiologii i Fermentacji, 90-530 Łódź, ul. Wólczańska 171.

<sup>\*)</sup> Autor, do którego należy kierować korespondencję, e-mail: sboryniec@ath.bielsko.pl

degradowalnych były opisywane w literaturze światowej od dawna [3]. Wśród licznych materiałów proponowanych jako biodegradowalne składniki tworzyw szczególne miejsce zajmuje skrobia. Jest to surowiec tani, dostępny i łatwo ulegający biodegradacji. Jednym z modelowych układów polimer syntetyczny/biodegradowalny polimer naturalny jest kompozycja polietylen/skrobia. Jako syntetyczną matrycę wykorzystuje się w niej polietylen malej gęstości (PE-LD), zaś jako składnik biodegradujący — skrobię ziemniaczaną lub zbożową (naturalną bądź modyfikowaną). Od szeregu lat na rynku znajdują się folie z PE modyfikowanego skrobią, przeznaczone do wytwarzania wyrobów ulegających fragmentacji w wyniku oddziaływania środowiska (np. worki na śmiecie albo folie do celów rolniczych i ogrodniczych).

Folie z mieszanin PE-LD/skrobia były również przedmiotem wielu prac badawczych, które dotyczyły przede wszystkim problemów zmian ich właściwości fizycznych w wyniku biodegradacji. Najczęściej stosowane metody oceny tych zmian to: spektrofotometria FTIR, badania izotopowe z wykorzystaniem atomu  $^{13}\text{C}$ , mikroskopia skaningowa (SEM) i grawimetria. Odpowiednie informacje można znaleźć w publikacjach oryginalnych, jak również w opracowaniach o charakterze monograficznym [4–9]. Natomiast dotychczas nie zbadano zmian struktury nadcząsteczkowej PE wywołanych biodegradacją skrobi.

PE-LD jest również jednym z głównych składników kompozytów wielowarstwowych, używanych jako jednorazowe opakowania do mleka oraz napojów i soków owocowych. Zużyte opakowania stanowią w skali ogólnokrajowej istotny problem ekologiczny, ponieważ ich ilość można oszacować na ok. 25 tys. ton/rok. Odpady te nie podlegają utylizacji, co najwyżej wykorzystuje się je jako opał, chociaż spalanie takich materiałów stwarza również zagrożenie dla środowiska.

Kompozyty wielowarstwowe w swej zasadniczej części (75 %) składają się z warstwy celulozowej (karton). Z produktem spożywczym bezpośredni kontakt ma bardzo cienka, wewnętrzna warstwa (20  $\mu\text{m}$ ) folii PE. Kolejne warstwy to spoiwo (5  $\mu\text{m}$ ), folia aluminiowa (7–9  $\mu\text{m}$ ), folia PE (15  $\mu\text{m}$ ), karton celulozowy oraz zewnętrzna, ochronna warstwa folii PE (50–80  $\mu\text{m}$ ). Jedynym składnikiem kompozytu podatnym na rozkład biologiczny jest celuloza, do której dostęp uniemożliwia jednak warstwa polietylenowa. Z tego powodu celuloza jest skutecznie odizolowana od wpływu środowiska, zaś trwałość zużytych pojemników jest bardzo duża. Wprowadzenie do warstwy PE odpowiedniej ilości łatwo ulegającej biodegradacji skrobi mogłoby więc spowodować, że już po krótkim czasie ekspozycji materiału na warunki środowiska znacznie zwiększy się przepuszczalność tej warstwy w stosunku do wody i rozpuszczalnych produktów metabolizmu obecnych w środowisku drobnoustrojów.

Dzięki biodegradacji skrobi również celuloza stanie się dostępna dla czynników mikrobiologicznych, mogących spowodować jej rozkład. Intensywność biodegradacji skrobi zależy nie tylko od czynników takich jak temperatura lub dostępność tlenu, ale także od specyfiki mikroflory środowiska i rodzaju użytej skrobi [10–13].

Proces biodegradacji folii z PE modyfikowanego skrobią rozpoczynają drobnoustroje, które kolonizują powierzchnię materiału oraz wykazują zdolność wydzielania zewnątrzkomórkowych enzymów amylolitycznych hydrolizujących skrobię aż do przyswajalnych źródeł węgla [14–17].

Wyniki badań nad biodegradacją kompozytu polimerowego zachodzącą w warunkach środowiska naturalnego, ze względu na jej wybiórczość i specyficzność, nie zawsze prowadzą do sformułowania właściwych wniosków dotyczących mechanizmu tego procesu [13–18]. W badaniach modelowych słuszniejsze wydaje się więc użycie drobnoustrojów, które wcześniej zostały wyizolowane ze środowisk naturalnych i scharakteryzowane nie tylko pod względem ich aktywności amylolitycznej, ale także wzajemnych relacji biotycznych, w celu wyeliminowania odmian antagonistycznych. Taka mikroflora z grupy bakterii właściwych, promieniowców oraz grzybów została wyodrębniona ze środowisk naturalnych i użyta w przedstawionych tu badaniach [19, 20].

Ponadto zastosowaliśmy materiał modyfikowany utlenioną skrobią ziemniaczaną i kukurydzianą, bowiem różnią się one rozpuszczalnością w wodzie i podatnością na działanie enzymów amylolitycznych [10].

Przedstawione powyżej założenia uzasadniają praktyczny cel naszej pracy, jakim było przyspieszenie biologicznego rozkładu zużytych opakowań. Należy jednak podkreślić, że wiele problemów z zakresu badań nad biodegradacją kompozycji zawierających PE modyfikowany skrobią ma charakter bardziej ogólny. Do problemów takich zalicza się wspomniane już, a nie zbadane dotychczas zagadnienie wpływu mikrobiologicznego rozkładu skrobi na strukturę nadcząsteczkową PE, który jest polimerem częściowo krystalicznym, a więc stanowi materiał fizycznie niejednorodny.

Celem badań przedstawionych w tej pracy było doświadczenie potwierdzenie tego przypuszczenia.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Folie polietylenowe

Objektami badań były próbki folii z PE modyfikowanego utlenioną skrobią ziemniaczaną (w ilości 30 %) oraz skrobią kukurydzianą (w ilości 20 %). Wykorzystano PE-LD (producent Polski Koncern Naftowy Orlen).

Folie zostały wykonane i scharakteryzowane pod względem właściwości mechanicznych w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie [21, 22].

Poniżej przedstawiono typy i symbole próbek folii wykorzystanych w pracy:

- niemodyfikowany PE-LD: PE
- PE-LD modyfikowany 30-proc. dodatkiem skrobi ziemniaczanej utlenionej: PESZ 30-0
- PESZ 30-0 po 6 miesiącach biodegradacji: PESZ 30-6
- PESZ 30-0 po 12 miesiącach biodegradacji: PESZ 30-12
- PESZ 30-0 po 16 miesiącach biodegradacji: PESZ 30-16
- folia z PE-LD modyfikowanego 20-proc. dodatkiem skrobi kukurydzianej: PESK 20-0
- PESK 20-0 po 6 miesiącach biodegradacji: PESK 20-6
- PESK 20-0 po 12 miesiącach biodegradacji: PESK 20-12
- PESK 20-0 po 16 miesiącach biodegradacji: PESK 20-16

### Materiał biologiczny

Wykorzystano mikroorganizmy z grupy promieniowców, bakterii właściwych oraz grzybów strzępkowych (pleśniowych), wyizolowane ze środowisk naturalnych, mianowicie z gleby, przypraw, ziół i zbóż. Spośród badanych, licznych drobnoustrojów do doświadczeń wybrano szczepy cechujące się znaczną aktywnością amylolityczną oraz niewykazujące w stosunku do siebie cech antagonistycznych [16, 19, 20]:

- gatunki bakterii *Bacillus firmus* i *Bacillus coagulans*,
- szczepy promieniowców z rodzaju *Streptomyces*,
- grzyby strzępkowe *Aspergillus oryzae* i *Aspergillus niger*.

Do degradacji folii zastosowano materiał biologiczny stanowiący mieszaninę wszystkich wyżej wymienionych drobnoustrojów.

### Biodegradacja folii z PE modyfikowanego skrobią

#### Przygotowanie zawiesiny bakterii, promieniowców i grzybów strzępkowych

Zawiesinę badanych drobnoustrojów, zawierającą  $10^6/\text{cm}^3$  komórek bakterii, zarodników promieniowców oraz konidiów grzybów strzępkowych przygotowano w półpłynnym podłożu minimalnym o pH 6,0 z dodatkiem 0,1 % glukozy i 0,3 % agaru. W przypadku grzybów strzępkowych podłoże zostało uzupełnione 0,1-proc. dodatkiem związku powierzchniowo czynnego („Tween 80”) w celu otrzymania jednorodnej zawiesiny zarodników.

#### Przygotowanie próbek folii do badań biodegradacji

Do badań użyto fragmentów (2 cm × 2 cm) odpowiednich folii z PE (próby kontrolne) i z PE modyfikowanego skrobią. Próbkę dezynfekowano przez zanurzenie w 70-proc. roztworze etanolu i następnie naświetlanie promieniami UV w ciągu 10 minut.

Do sterylnych płytek Petriego wprowadzano cienką warstwę 0,8-proc. wodnego roztworu agaru, na której umieszczano próbki badanego materiału pokryte zawiesiną inokulacyjną o gęstości  $10^6$  komórek/ $\text{cm}^3$  pożywki minimalnej Mo. Inkubację prowadzono w temp. 30 °C, w atmosferze powietrza o kontrolowanej, wynoszącej 70 % wilgotności względnej.

Po upływie 6, 12 i 16 miesięcy badane folie poddawano (metodami mikroskopową i rentgenograficzną) ocenie pod względem, odpowiednio, wzrostu drobnoustrojów na ich powierzchni oraz zmian strukturalnych. Oceny wzrostu drobnoustrojów dokonano metodą hodowlaną z zastosowaniem pożywki agarowej YPG [23]. Liczbę drobnoustrojów wyrażano poprzez jednostki zdolne do wzrostu w postaci kolonii, czyli jtk/ $\text{cm}^2$  powierzchni folii.

### Metody oceny

#### Mikroskopia optyczna

Do analizy obrazu mikroskopowego powierzchni folii służył mikroskop „Nicon” oraz program graficzny „Micro-Scan”. W celu optycznego wyróżnienia i ułatwienia obserwacji ziaren skrobi w obrazie mikroskopowym, fragmenty folii przez kilkanaście sekund traktowano płynem Lugola, co powodowało zabarwienie tych ziaren na fioletowo.

#### Badania rentgenograficzne

Szerokokątowe badania rentgenowskie (WAXS) przeprowadzono za pomocą dyfraktometru HZG-4, stosując promieniowanie  $\text{CuK}\alpha$  i następujące warunki pracy: napięcie przyspieszające 30 kV, natężenie prądu anodowego 20 mA. Monochromatyzację wiązki uzyskano dzięki zastosowaniu filtrów Roosa i analizatora wysokości impulsów. Jako detektor stosowano licznik scyntylicyjny. Dyfraktogramy rentgenowskie wykonywano w przedziale kątów ugięcia od  $4^\circ$  do  $40^\circ$  metodą krokową, stosując krok  $0,1^\circ$  i czas zliczeń impulsów 10 s.

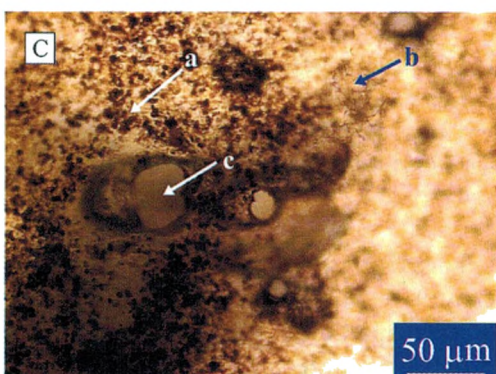
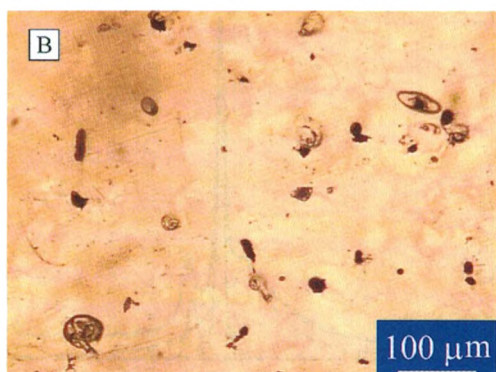
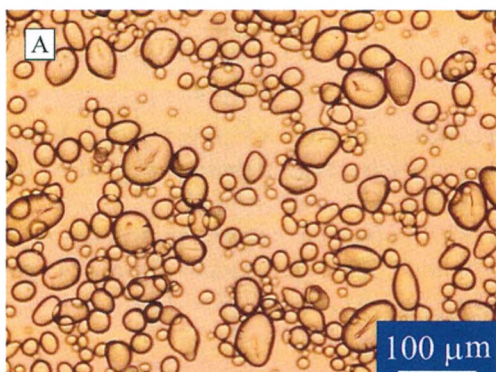
Badania metodą małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich (SAXS) zrealizowano przy użyciu kamery typu Kratky’ego firmy MBraun (Austria). Kamerę ustawiono bezpośrednio na cokole lampy stabilizowanego generatora rentgenowskiego PW 1830 firmy Philips. W badaniach stosowano promieniowanie  $\text{CuK}\alpha$  monochromatyzowane za pomocą filtru niklowego i analizatora wysokości impulsów. Szerokość szczeliny wejściowej układu kolimacyjnego wynosiła 30  $\mu\text{m}$ . Promieniowanie rozproszone przez preparat rejestrowano liniowym licznikiem pozycyjnie czułym PSD50 firmy MBraun; licznik miał 1024 kanałów o rozdzielczości 52  $\mu\text{m}$ . Otrzymane krzywe SAXS korygowano ze względu na absorpcję w próbce i oczyszczano ze zniekształceń kolimacyjnych przy użyciu programu komputerowego „3DVIEW” dostarczonego przez firmę MBraun.



## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

## Ocena wzrostu drobnoustrojów w populacji mieszanej

O rozwoju drobnoustrojów i ich wzajemnych oddziaływaniach w warunkach prowadzonego eksperymentu decydowała dostępność skrobi, jej rodzaj i właściwości oraz aktywność enzymatyczna stosowanej mikroflory. Po sześciu miesiącach trwania procesu biodegradacji



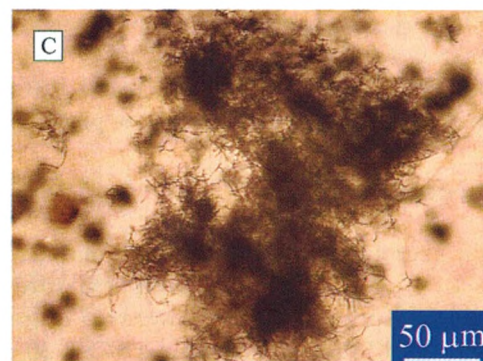
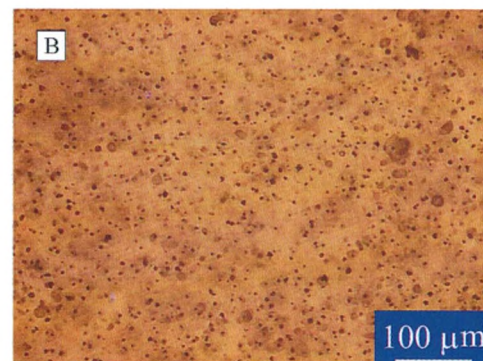
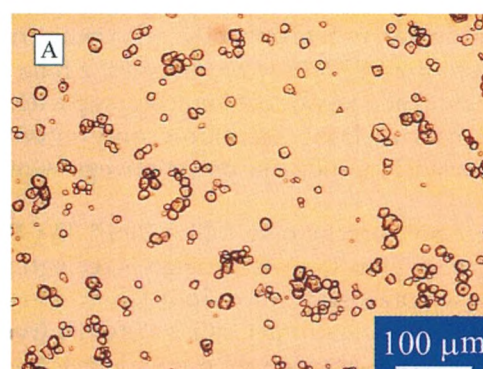
Rys. 1. Fragmenty powierzchni folii z PESZ 30: A — ziarna utlenionej skrobi ziemniaczanej; B — wyjściowa folia z PESZ 30; C — folia z PESZ 30 po 16 miesiącach biodegradacji (strzałka: a — skupiska drobnoustrojów, b — strzępki promieniowców, c — puste centra-kawerny)

Fig. 1. Fragments of the surface of PESZ 30 film: A — oxidized potato starch grains, B — initial PESZ 30 film, C — PESZ 30 film after 16 months of biodegradation (arrow: a — microorganisms colonies, b — Actinomycetales hyphae, c — empty centers, caverns)

T a b e l a 1. Ilościowy skład drobnoustrojów uczestniczących w procesie biodegradacji folii z PESZ 30 i PESK 20

T a b l e 1. Quantitative composition of microorganisms active in the process of biodegradation of PESZ 30 and PESK 20 films

Czas biodegradacji (miesiące)	Zespół drobnoustrojów	Liczba drobnoustrojów (jtk/cm <sup>2</sup> )	
		Folia PESZ 30	Folia z PESK 20
0	Pleśnie	$1,5 \times 10^6$	$1,5 \times 10^6$
	Promieniowce	$9,0 \times 10^6$	$9,0 \times 10^6$
	Bakterie właściwe	$7,3 \times 10^6$	$7,3 \times 10^6$
6	Pleśnie	$4,0 \times 10^7$	$7,0 \times 10^7$
	Promieniowce	$5,0 \times 10^7$	$2,0 \times 10^7$
	Bakterie właściwe	$3,0 \times 10^9$	$4,0 \times 10^8$
16	Pleśnie	$5,0 \times 10^6$	$4,0 \times 10^6$
	Promieniowce	$2,8 \times 10^7$	$1,9 \times 10^6$
	Bakterie właściwe	$1,0 \times 10^8$	$3,2 \times 10^7$



Rys. 2. Fragmenty powierzchni folii z PESK 20: A — ziarna skrobi kukurydzianej; B — wyjściowa folia z PESK 20; C — folia z PESK 20 po 16 miesiącach biodegradacji

Fig. 2. Fragments of the surface of PESK 20 film: A — corn starch grains, B — initial PESK 20 film, C — PESK 20 film after 16 months of biodegradation

materiału liczba mikroorganizmów w obrębie trzech grup morfologicznych wzrosła średnio o wartość jednego rzędu (tabela 1). Zwłaszcza namnożyły się bakterie właściwe z rodzaju *Bacillus*: z początkowej wartości  $7,3 \cdot 10^6$  do  $3,0 \cdot 10^9$  jtk/cm<sup>2</sup> folii z PE modyfikowanego skrobią ziemniaczaną utlenioną (PESZ 30-6) i do wartości  $4,0 \cdot 10^8$  jtk/cm<sup>2</sup> folii z PE modyfikowanego skrobią kukurydzianą (PESK 20-6).

Po 16 miesiącach nastąpiło niewielkie zmniejszenie liczby żywych drobnoustrojów zasiedlających powierzchnię obydwu rodzajów folii. Nadal jednak bakterie właściwe z rodzaju *Bacillus* stanowiły dominujący składnik całej mieszanej populacji.

Zmniejszenie liczebności poszczególnych zespołów mikroorganizmów (pleśnie, promieniowce, bakterie właściwe) jest najprawdopodobniej wynikiem deficytu źródła węgla na skutek wyczerpania skrobi dostępnej w danym obszarze. Intensywniejszy rozwój drobnoustrojów na folii z PESZ 30 w porównaniu z folią z PESK 20 może wynikać z jej wodochłonności oraz większej podatności na działanie enzymów amylolitycznych, a także z większego udziału procentowego w masie PE [24, 25].

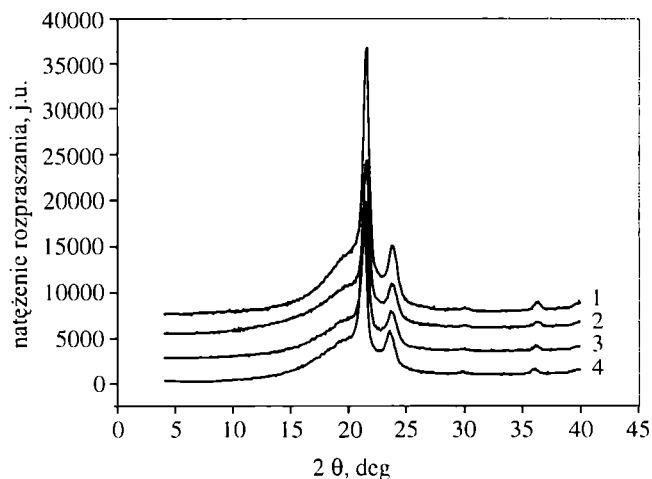
Zmiany powierzchniowe folii z PESZ 30 i PESK 20 powstałe w wyniku 16-miesięcznego przebiegu procesu biodegradacji przedstawiono odpowiednio na rys. 1 i 2. W obrazie próby kontrolnej folii z PESZ 30 (rys.1B) są widoczne liczne ziarna skrobi o wymiarach 8–13 μm. Zabarwieniu uległy tylko te ziarna, do których miał dostęp plyn Lugola. Po 16 miesiącach na powierzchni folii (rys.1C) występują liczne, gęste skupiska drobnoustrojów, miejscami widoczne są kolonie promieniowców. Ziarna skrobi o zmienionych, nieregularnych kształtach zwiększyły swe wymiary do 40–46 μm. Miejscami dostrzega się puste centra (kawerny), powstałe najprawdopodobniej w wyniku całkowitego wykorzystania skrobi.

Obraz folii z PESK 20 odbiega od wcześniej opisanego. Ziarna skrobi są tu znacznie mniejsze (2–5,5 μm — rys. 2A), ale liczniej rozproszone w matrycy PE (rys. 2B). Po 16 miesiącach procesu biodegradacji (rys. 2C) ziarna są powiększone, podobnie jak w przypadku skrobi ziemniaczanej. Miejscami są widoczne obszary intensywnego rozwoju mikroflory, wśród której dostrzega się strzępki promieniowców bądź grzybów pleśniowych.

### Badania rentgenograficzne

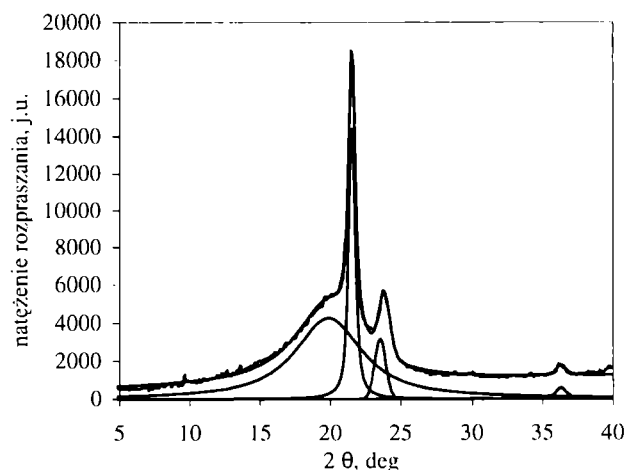
Metodą szerokokątowego rozproszenia rentgenowskiego (WAXS) oceniono krystaliczną strukturę próbek folii. Rysunek 3 przedstawia porównanie dyfraktogramów WAXS folii PESZ 30 oraz folii z PESZ 30 po 6, 12 i 16 miesiącach degradacji. Krzywe dyfrakcyjne próbek folii z PE modyfikowanego utlenioną skrobią ziemniaczaną nie wykazują żadnych efektów dyfrakcyjnych związanych ze skrobią.

Przykłady rozkładu dyfraktogramu WAXS, na podstawie którego wyznaczaliśmy stopień krystaliczności



Rys. 3. Dyfraktogramy WAXS próbek folii z PESZ 30-0 i PESZ 30 po różnych czasach trwania biodegradacji (w miesiącach): 1 — 0, 2 — 6, 3 — 12, 4 — 16

Fig. 3. WAXS diffraction patterns of samples of the films PESZ 30-0 and PESZ 30 after various degradation periods (in months): 1 — 0, 2 — 6, 3 — 12, 4 — 16



Rys. 4. Rozkład dyfraktogramu WAXS próbki z PESZ 30-0 na piki krystaliczne i halo amorficzne

Fig. 4. Resolution of WAXS diffraction pattern of PESZ 30-0 film to crystalline peaks and amorphous halo

[26, 27] charakteryzujący udział masowy obszarów krystalicznych w próbce i średni wymiar krystalitów mierzony prostopadle do płaszczyzn sieciowych (110) i (200) polietylenu, przedstawia rys. 4. Stopień krystaliczności wyjściowej folii PE wynosi 37,4 %, a po napełnieniu jej skrobią (PESZ-0 i PESK-0) spada do ok. 30 % (tabela 2). Wyniku tego należało oczekiwać, ponieważ po wprowadzeniu skrobi do PE następuje swoiste „rozcieńczenie” polietylenu za pomocą składnika niewykazującego żadnych efektów dyfrakcyjnych, jakim jest skrobia. Po 6 miesiącach degradacji folii stopień krystaliczności PE wzrasta do wartości 39,3 %, co jest wynikiem ubytku skrobi ulegającej biodegradacji, w związku z czym udział PE w próbce rośnie. Uwzględniając błąd

wyznaczania stopnia krystaliczności metodą WAXS, szacowany na ok. 2 %, należy stwierdzić, że proces degradacji folii w istocie nie wpływa na stopień krystaliczności PE, czyli nie narusza jego krystalitów. W przeciwieństwie do obszarów amorficznych, w których łańcuchy polimeru są chaotycznie splątane, obszary krystaliczne charakteryzują się gęstym upakowaniem i dzięki temu większą odpornością na niszczący wpływ mikroorganizmów. Dodatkowym potwierdzeniem braku zmian w obszarach krystalicznych PE jest prawie stały w odniesieniu do wszystkich próbek wymiar krystalitów (ok. 15,5 nm) i stałe odległości między płaszczyznami sieciowymi, zbliżone do wartości tablicowych wynoszących odpowiednio 0,411 nm i 0,371 nm (tabela 2).

**T a b e l a 2.** Wyniki badań metodą WAXS próbek folii PE-LD oraz folii PE-LD modyfikowanych utlenioną skrobią ziemniaczaną bądź skrobią kukurydzianą przed i po biodegradacji

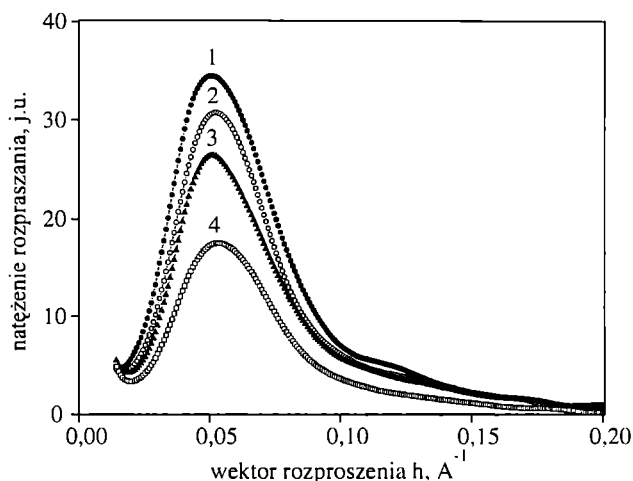
**T a b l e 2.** WAXS results, before and after degradation, of the samples of PE-LD film and the films of PE-LD modified with either oxidized potato starch or corn starch

Próbka folii <sup>*)</sup>	Stopień krystaliczności %	Wymiary obszarów krystalicznych		Odległości między płaszczyznami sieciowymi	
		D <sub>(110)</sub> , nm	D <sub>(200)</sub> , nm	d <sub>(110)</sub> , nm	d <sub>(200)</sub> , nm
PE-LD	37,4	15,4	9,8	0,412	0,372
PESZ 30-0	30,6	15,6	9,6	0,412	0,372
PESZ 30-6	39,3	15,8	9,6	0,409	0,370
PESZ 30-12	37,8	15,4	9,7	0,411	0,373
PESZ 30-16	38,4	16,0	9,9	0,413	0,370
PESK 20-0	29,8	16,1	9,7	0,412	0,372
PESK 20-6	37,8	15,3	9,8	0,410	0,371
PESK 20-12	36,5	15,8	9,6	0,412	0,374
PESK 20-16	38,1	15,6	9,8	0,413	0,372

<sup>\*)</sup> Symbole — patrz tekst.

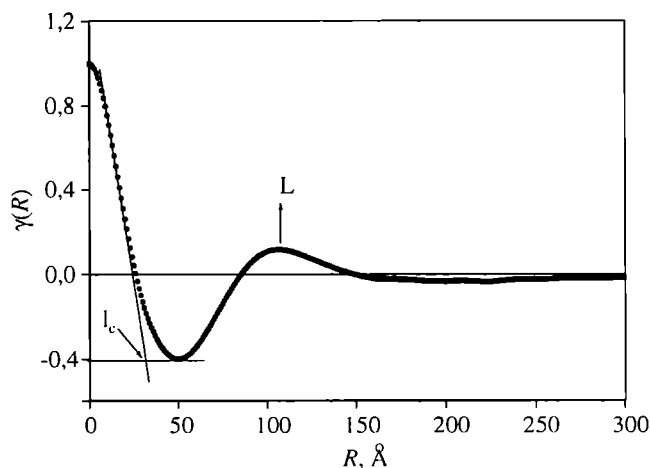
Zmiany strukturalne na poziomie nadcząsteczkowym uwidoczniły się natomiast w badaniach folii PE metodą SAXS. Na wszystkich krzywych SAXS występuje wyraźny refleks wielkiego okresu lamelarniej struktury polietylenu (rys. 5). Analiza jednowymiarowych funkcji korelacji (rys. 6) pozwoliła na określenie wartości wielkiego okresu struktury lamelarniej, średniej grubości lamel krystalicznych oraz udziału objętościowego obszarów krystalicznych w próbce. Rysunek 7 przedstawia porównanie funkcji korelacji w odniesieniu do folii PESZ 30 przed degradacją i po 16 miesiącach degradacji. Widoczna wyraźna zmiana położenia maksimum odzwierciedla zmianę wymiarów wielkiego okresu od wartości 12,5 nm w przypadku próbki przed degradacją do wartości 10,7 nm w odniesieniu do próbki degradowanej (tabela 3). Efekt przesuwania się położenia maksimum funkcji korelacji jest wyraźny i nie można go wiązać z błędem pomiaru.

Podobny efekt obserwuje się także w kompozycjach zawierających skrobię kukurydzianą. W tym przypad-



**Rys. 5.** Dyfraktogramy SAXS próbek folii z PESZ 30-0 i PESZ 30 po różnych czasach trwania biodegradacji (w miesiącach): 1 — 0, 2 — 6, 3 — 12, 4 — 16

**Fig. 5.** SAXS diffraction patterns of samples of the films PESZ 30-0 and PESZ 30 after various degradation periods (in months): 1 — 0, 2 — 6, 3 — 12, 4 — 16

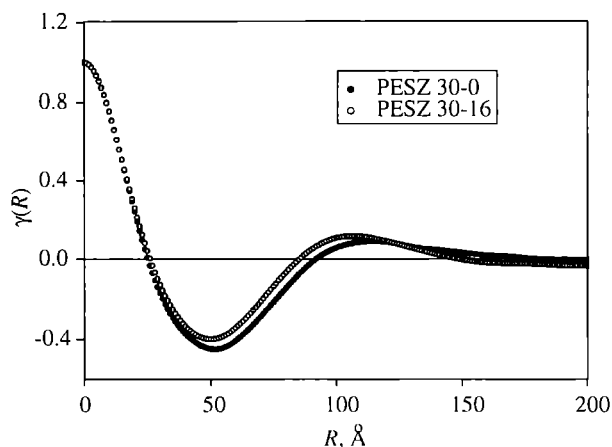


**Rys. 6.** Jednowymiarowa funkcja korelacji otrzymana z krzywej SAXS próbki PESZ 30-6. Na rysunku zaznaczono strzałkami sposób wyznaczenia wielkiego okresu L struktury lamelarniej i grubości lamel krystalicznych  $l_c$  [R — odległość,  $\gamma(R)$  — funkcja korelacji]

**Fig. 6.** One-dimensional correlation function taken from SAXS pattern of PESZ 30-6 sample. Arrows indicate the way of determination of lamellar structure long period L and crystalline lamella thickness  $l_c$  [R — distance,  $\gamma(R)$  — correlation function]

ku po 16 miesiącach degradacji wymiar wielkiego okresu maleje od 12,3 nm do 10,5 nm, czyli o 15 %. Ponieważ nie towarzyszą temu zmiany grubości lamel krystalicznych (tabela 3), zaobserwowany efekt należy łączyć ze zmianami w obszarach amorficznych. Powszechnie przyjmuje się, że PE nie ulega degradacji pod wpływem działania mikroorganizmów. Czynniki biologiczne nie są w stanie dokonać zmian na poziomie komórki ele-





Rys. 7. Funkcje korelacji próbek PESZ 30-0 i PESZ 30-16 [R — odległość,  $\gamma(R)$  — funkcja korelacji]

Fig. 7. Correlation functions of PESZ 30-0 and PESZ 30-16 samples [R — distance,  $\gamma(R)$  — correlation function]

Tabela 3. Wyniki badań metodą SAXS próbek folii PE-LD oraz folii PE-LD modyfikowanych utlenioną skrobią ziemniaczaną bądź skrobią kukurydzianą przed i po biodegradacji

T a b l e 3. SAXS results, before and after degradation, of the samples of PE-LD film and the films of PE-LD modified with either oxidized potato starch or corn starch

Próbka folii <sup>*)</sup>	Wielki okres struktury lamelarniej nm	Grubość lamel krystalicznych nm	Udział objętościowy obszarów krystalicznych
PE-LD	12,5	3,59	0,269
PESZ 30-0	12,3	3,70	0,276
PESZ 30-6	11,9	3,68	0,288
PESZ 30-12	11,2	3,55	0,317
PESZ 30-16	10,7	3,83	0,385
PESK 20-0	12,3	3,77	0,285
PESK 20-6	11,8	3,77	0,300
PESK 20-12	10,5	3,53	0,325
PESK 20-16	10,5	3,82	0,387

<sup>\*)</sup> Symbole — patrz tekst.

mentarnej PE. Fakt ten znajduje potwierdzenie również w naszych wynikach, ponieważ nie zaobserwowaliśmy zmian położenia pików krystalicznych na dyfraktogramach WAXS (rys. 3). Nie wyklucza to jednak zmian na poziomie struktury nadcząsteczkowej PE. W badanych kompozycjach ziarna skrobi znajdują się w obszarach amorficznych PE. W wyniku ubywania skrobi na skutek procesu degradacji, w miejscach przez nią zajmowanych tworzą się obszary niezapełnione, które mogą zajmować łańcuchy PE, ponieważ cały proces degradacji przebiega powyżej temperatury zeszklenia polietylenu, a więc w warunkach, gdy makročąsteczki mają pewną swobodę ruchu. Prawdopodobne przemieszczenie łańcuchów może prowadzić do zmian w obrazie struktury nadcząsteczkowej, które uwidoczniły się w badaniach SAXS.

## PODSUMOWANIE

Przedstawione w tym artykule badania nad biologicznym rozkładem folii z polietylenu modyfikowanego utlenioną skrobią ziemniaczaną i skrobią kukurydzianą wykazały, że zastosowanie mieszanej populacji drobnoustrojów, oprócz dekompozycji skrobi, wywołuje zmiany w strukturze polietylenu. Wykorzystana w doświadczeniach mieszana populacja drobnoustrojów składała się z bakterii właściwych rodzaju *Bacillus*, promieniowców i grzybów pleśniowych, których pierwotnym środowiskiem bytowania była gleba. Proces biodegradacji folii prowadzono w ciągu 16 miesięcy. Na podstawie pomiarów liczebności drobnoustrojów stwierdzono, że już po 6 miesiącach dominującą grupą w tym środowisku były bakterie właściwe rodzaju *Bacillus*.

Zmiany obserwowane w obrazie mikroskopowym wskazują na aktywną kolonizację rozwijającej się mikroflory na powierzchni folii. Obok licznych kolonii drobnoustrojów widoczne są obszary ubytków skrobi i rozległe wżery w głąb kompozytu. Porównanie pod tym względem próbek folii z PE modyfikowanego utlenioną skrobią ziemniaczaną i folii z udziałem skrobi kukurydzianej prowadzi do wniosku o lepszej podatności tej pierwszej na rozkład biologiczny.

Badania przeprowadzone metodą WAXS nie ujawniły zmian w strukturze obszarów krystalicznych polietylenu. Analiza tak uzyskanych danych świadczy o tym, że biodegradacja składnika naturalnego, jakim jest skrobia, nie wpływa na zmianę wzajemnych udziałów fazy krystalicznej i części amorficznej w polietylenie.

Zmiany struktury PE są natomiast widoczne na poziomie struktury nadcząsteczkowej, o czym świadczą rezultaty badań metodą SAXS. Jak z nich wynika, procesowi biodegradacji kompozycji polietylen/skrobia towarzyszy istotne zmniejszenie wymiarów wielkiego okresu struktury lamelarniej PE. Zmiany te pogłębiają się w miarę upływu czasu biodegradacji. Nie stwierdziliśmy różnic w intensywności tych zjawisk w zależności od rodzaju skrobi.

Praca wykonana w ramach projektu KBN nr 6 PO 4 GO 4919.

Dokumentacja obrazu mikroskopowego folii opracowana przez mgr inż. T. Goździeckiego — Instytut Technologii Fermentacji i Mikrobiologii Politechniki Łódzkiej.

## LITERATURA

1. Diamond M. J., Freedman B., Garibaldi J. A.: *Intern. Biodeter. Biodeg.* 2001, **48**, 219.
2. Chiellini E., Cinelli P., D'Antone S., Ivanowa Ilieva V.: *Polimery* 2002, **47**, 538.
3. Grillo Fernandes E., Kenawy E-R., Miertus S., Chiellini E.: *Polimery* 2002, **47**, 500.
4. Albertsson A. Ch., Karlsson S.: *Polym. Mat. Sci. Eng.* 1992, **67**, 296.

5. Albbertson A. Ch., Barenstedt C., Karlsson J.: *J. Env. Pol. Degr.* 1993, 1, nr 4, 241.
6. Trznadel M.: *Polimery* 1995, 40, 485.
7. Sipinen A., Rutherford D. R.: *J. Env. Pol. Degr.* 1993, 1, nr 3, 193.
8. Sykes M. L., Yeh. H. W., West J-S., Gauldie R. W., Helsley Ch. E.: *J. Env. Pol. Degr.* 1994, 2, nr 3, 201.
9. Ratajska M., Boryniec S.: *Polym. Adv. Technol.* 1999, 10, 625.
10. Juszczak L., Fortuna T.: *Żywność* 2000, 4, nr 25, 36.
11. Walkowski A., Lewandowicz G., Fornal J.: *Opakowania* 1995, nr 3, 16.
12. Ziemba T., Blyskal B.: *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość.* (Pol. Tow. Techn. Żywności) 2002, 3, nr 32, 123.
13. Walsh J. H.: *Intern. Biodeter. Biodeg.* 2001, 48, 16.
14. Elvers K. T., Leeming K., Lappin-Scott H. M.: *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 2001, 26, 178.
15. Krajewska-Pietrasik D., Różalska A.: *Postępy Mikrobiol.* 1993, 4, 269.
16. Kuberski S., Zarzycki R., Żakowska Z., Stobińska H., Piątkiewicz A.: II Konf. Naukowa: „Rozkład i korozja mikrobiologicznych materiałów technicznych”, Łódź 2001, Materiały, str. 225—227.
17. Leszczyński W.: *Prace Naukowe Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Konferencje Nr 63*, str. 279—284.
18. Łabużek S., Pająk J., Nowak B., Majdiuk E., Karcz J.: *Polimery* 2002, 47, 256.
19. Żakowska Z., Stobińska H., Piątkiewicz A.: w [16], str. 298—302.
20. Żakowska Z., Stobińska H., Piątkiewicz A.: niepublikowane badania w ramach tematu KBN 6PO4GO 4919.
21. Jeziórska R., Ratajska M., Tomaszewski W., Boryniec S., Żakowska Z.: w [16], str. 303—308.
22. Jeziórska R., Żakowska Z., Stobińska H., Ratajska M., Zielonka M.: *Polimery* 2003, 48, 211.
23. Burbianka M., Pliszka A.: „Mikrobiologia żywności”, PZWL, Warszawa 1977.
24. Boruch M.: *Starch/Starke* 1985, 37, nr 3, 91.
25. Golachowski A., Leszczyński W.: *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość* (Pol. Tow. Technol. Żywności), 4, 15.
26. Hindeleh A. M., Johnson D. J.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1971, 4, 259.
27. Rosenbrock H. H., Storey C.: „Computational Techniques for Chemical Engineers”, Pergamon Press 1966.

Otrzymano 5 III 2003 r.

Wersja skorygowana 29 XII 2003 r.