

GRAŻYNA ADAMUS¹⁾, PIOTR DACKO¹⁾, MARTA MUSIOŁ¹⁾, WANDA SIKORSKA¹⁾,
MICHAŁ SOBOTA¹⁾, ROBERT BICZAK²⁾, BARBARA HERMAN²⁾, PIOTR RYCHTER²⁾,
KATARZYNA KRASOWSKA³⁾, MARIA RUTKOWSKA³⁾, MAREK KOWALCZUK^{1), 2) *)}

Degradacja wybranych syntetycznych poliestrów w warunkach naturalnych

Streszczenie — Przedstawiono wyniki badań degradacji wybranych syntetycznych poliestrów, mianowicie poli(L-laktydu) (PLLA), poli[(DL)-laktydu] (PLA) oraz alifatyczno-aromatycznego kopoliestru kwas tereftalowy/kwas adypinowy/1,4-butanodiol (BTA) w warunkach kompostowania przemysłowego, a także w kompoście z osadem czynnym, w standaryzowanej glebie i w dynamicznej wodzie morskiej. Przebieg procesu degradacji śledzono oceniając zmiany ciężaru cząsteczkowego próbek metodą GPC, makroskopowe zmiany ich powierzchni oraz zmiany masy. Stwierdzono, że największe zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego oraz wyraźna dezintegracja badanych materiałów polimerowych (zwłaszcza próbki PLA) zachodzi podczas degradacji w warunkach kompostowania przemysłowego. Jest to więc właściwe środowisko degradacyjne badanych, podatnych na kompostowanie polimerów, albowiem proces ich degradacji w pozostałych środowiskach zachodzi znacznie wolniej. Oceniono również zmiany charakterystycznych właściwości stosowanych środowisk w toku trwającego do 6 miesięcy procesu degradacji polimerów. Ponadto na podstawie testu fitotoksyczności stwierdzono brak jakiegokolwiek niekorzystnego wpływu produktów degradacji inkubowanych w glebie próbek PLLA oraz PLA na wzrost i rozwój wysianych w niej nasion roślin.

Słowa kluczowe: polilaktyd, poliestry alifatyczno-aromatyczne, biodegradacja, kompost przemysłowy, standaryzowana gleba, dynamiczna woda morska, kompost z osadem czynnym.

DEGRADATION OF SELECTED SYNTHETIC POLYESTERS IN NATURAL CONDITIONS

Summary — The results of the study on degradation of selected synthetic polyesters namely poly(L-lactide) (PLLA), poly[(DL)-lactide] (PLA) and aliphatic — aromatic *co*-polyester terephthalic acid/adipic acid/1,4-butanediol (BTA) in the industrial compost heap, a compost containing activated sludge, standardized soil or dynamic sea water were presented. The course of degradation process was monitored by evaluation of changes of molecular weights of the samples by GPC method (Fig. 1, 3, 4 and 7), macroscopic changes of the surface (Fig. 2) and weight loss. It has been found that most significant decrease in molecular weight and clear disintegration of the materials investigated (particularly PLA samples) took place during the degradation under the industrial composting conditions. So this is the proper degradation environment for the tested compostable polymers, for their degradation processes in the other environments go much more slowly. The changes in the characteristic properties of the environments used were also evaluated during the process of polymers' degradation up to six-month time (Table 1, 2 and 5). Additionally, on the basis of the results of phytotoxicity test, no harmful effects of the degradation products of PLA and PLLA samples, incubated in the soil, on the growth and development of the plants seeds sown in the soil has been found (Fig. 5 and 6, Table 3 and 4).

Key words: polylactide, aliphatic — aromatic polyesters, biodegradation, industrial compost heap, standardized soil, dynamic sea water, compost containing activated sludge.

Postępująca komercjalizacja wyników badań w zakresie materiałów polimerowych ulegających kompos-

towaniu przemysłowemu [1], powstająca w związku z tym w naszym kraju infrastruktura kompostowni lokalnych oraz przewidywane do spełnienia w najbliższym czasie wymagania dotyczące selektywnej zbiórki odpadów organicznych powodują wzrost zainteresowania recyklingiem organicznym [2] polimerowych materiałów biodegradowalnych. Umożliwia on bowiem kontrolowany rozkład biologiczny takich polimerów, z wytworzeniem produktów bezpiecznych i przyjaznych dla środowiska oraz niezagrażających życiu i zdrowiu lu-

¹⁾ Centrum Chemii Polimerów PAN, ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze.

²⁾ Instytut Chemii i Ochrony Środowiska, Akademia im. Jana Długosza, ul. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa.

³⁾ Katedra Chemii, Akademia Morska w Gdyni, ul. Morska 81, 81-225 Gdynia.

^{*)} Autor, do którego należy kierować korespondencję: cchpmk@bachus.ck.gliwice.pl

dzi [3]. Spośród szerokiej gamy dostępnych już obecnie w skali przemysłowej polimerowych materiałów kompostowalnych, przydatnych do produkcji opakowań z tworzyw sztucznych [4], na szczególną uwagę zasługują biopoliestry alifatyczne (np. „NodaxTM” — kopolimer kwasu 3-hydroksymasłowego z kwasem 3-hydroksyheksanowym, produkowany metodą biotechnologiczną [5]) oraz poliestry syntetyczne, w tym poliestry alifatyczne np. polilaktyd, a także poliestry alifatyczno-aromatyczne (np. „Ecoflex[®]”) [6, 7]. Przewiduje się, że wkrótce nastąpi wzrost zainteresowania syntetycznymi poliestrami laktydowymi na podstawie surowców odnawialnych w gałęziach przemysłu wytwarzających elementy wyposażenia wnętrz, materiały higieniczne, materiały ochronne w rolnictwie i w budownictwie, sieci rybackie, a także pojemniki na odpady komunalne, produkty jednorazowego użytku oraz materiały do opakowań [8].

W chwili obecnej rozpoczęto w Kraju wdrażanie systemu certyfikacji kompostowalnych opakowań z tworzyw sztucznych, zgodnego z systemami unijnymi, wprowadzono również znak identyfikujący kompostowalne materiały opakowaniowe podlegające zbiórce razem z odpadami organicznymi [9]. W celu zrekompensowania odbiorcom wysokich obecnie cen materiałów opakowaniowych tego rodzaju, podejmuje się kolejne kroki na drodze wdrażania systemu organizacyjno-prawnego obejmującego odpowiedzialność (również finansową) poszczególnych „ogniw łańcucha opakowaniowego” za powstawanie odpadów, a także organizację ich odbioru (np. obowiązek odzysku związany z opłatami recyklingowymi i produktowymi) [10].

Szybkość rozkładu polimerów biodegradowalnych — zarówno w rzeczywistych warunkach kompostowania przemysłowego, jak i w środowisku naturalnym — zależy od czynników biologicznych, chemicznych i fizycznych panujących w otoczeniu. Istotną rolę w procesie degradacji w warunkach naturalnych odgrywa również budowa chemiczna polimeru, jego ciężar cząsteczkowy, struktura nadcząsteczkowa oraz właściwości chemiczne i fizyczne (zwłaszcza stopień krystaliczności), a także stosunek masy degradowanego wyrobu do jego powierzchni [11, 12, 13]. Wprowadzane na rynek biodegradowalne opakowania polimerowe powinny zatem odpowiadać wymaganiom ekologicznym zawartym w normach zharmonizowanych z Dyrektywą 94/62/EC, określającym nie tylko możliwość poddawania takich opakowań klasycznym postaciom recyklingu, lecz również ich podatność na recykling organiczny (kompostowanie) [14, 15]. Pilotażowy program selektywnej zbiórki polimerowych opakowań biodegradowalnych był wprowadzony już w latach 2001—2002 w Kassel (Niemcy), wspólnie przez przemysł oraz Federalne Ministerstwo Ochrony Konsumentów, Żywności i Rolnictwa [16]. Podobny program, lecz na mniejszą skalę, jest aktualnie realizowany w Zabrze — kompostowaniu przemysłowemu poddaje się tam tego rodzaju opakowaniowe odpady zarówno w warunkach

naturalnych (pryzmy na otwartym powietrzu), jak i w bioreaktorach [17, 18].

Niewątpliwie, kompostowanie przemysłowe stanowi najwłaściwszy sposób utylizacji opakowań z biodegradowalnych tworzyw polimerowych. Niestety, istnieje przy tym duże prawdopodobieństwo „dzikiego zaśmiecania” środowiska tymi polimerami, tak jak to ma miejsce w przypadku klasycznych (tj. nieulegających biodegradacji) opakowań polimerowych (np. poliolefinowych). Aby przeciwdziałać temu niekorzystnemu zjawisku istotne jest poznanie procesów degradacji polimerów ulegających kompostowaniu również w środowisku naturalnym (gleba, woda morska). Zatem, modelowe badania zachowania się biodegradowalnych poliestrów wobec wyizolowanych enzymów, mikroorganizmów oraz grzybów wymagają także weryfikacji w rzeczywistych warunkach środowiska [19—22].

Celem naszej obecnej pracy było przeprowadzenie porównawczych badań procesu degradacji wybranych syntetycznych poliestrów (posiadających atesty przydatności do kompostowania) w warunkach kompostowania przemysłowego (stanowisko badawcze w kompostowni w Zabrze), jak również w kompoście z osadem czynnym, w standaryzowanej glebie oraz w dynamicznej wodzie morskiej (basen portowy w Gdyni).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badany materiał

Badaniami objęto:

- poli(L-laktyd) (PLLA) — produkt firmy Galactic,
- polilaktyd o zawartości merów $[D] = 12\%$ (PLA) — produkt firmy Galactic,
- kopolimer alifatyczno-aromatyczny: kwas tereftalowy/kwas adypinowy/1,4-butanodiol (BTA) — produkt handlowy „Ecoflex[®]” firmy BASF.

Testowane próbki w postaci monofilamentów (żyłek), średnicy 1 mm i średniej długości 10 cm, uzyskiwano z zastosowaniem laboratoryjnej wyłuszczarki jednoślismakowej (średnica ślimaka 12 mm, 4 strefy grzania, producent ZMP-TW, Gliwice). Metodą GPC oznaczano wartości liczbowo średnich ciężarów cząsteczkowych (\overline{M}_n) badanych polimerów po wytlóczeniu; wynosiły one: PLLA — $\overline{M}_n = 38\ 000$, PI = 2,3; PLA — $\overline{M}_n = 42\ 000$, PI = 2,5; BTA — $\overline{M}_n = 30\ 000$, PI = 1,9.

Naturalne środowiska degradacji

Kompost przemysłowy

Degradację w kompoście przemysłowym, w skład którego wchodziło 40 % liści, 30 % zrąbków drzewnych oraz 30 % trawy, prowadzono na terenie Stacji Segregacji Surowców Wtórnych i Kompostowni Odpadów Organicznych w Zabrze. Badane próbki umieszczano w specjalnie zaprojektowanych koszach ze stali nierdzewnej o wymiarach 68 × 20 × 21 cm, w wydzielonym fragmencie

pryzmy kompostowej, na głębokości jednego metra i inkubowano w tych warunkach w ciągu 2 tygodni.

Kompost z osadem czynnym

Proces degradacji prowadzono na terenie gdyńskiej oczyszczalni ścieków (PEWIK Sp. z o.o.) w przyzmi kompostowej o wymiarach $1,5 \times 2 \times 1$ m, w skład której wchodził odwodniony osad czynny, słoma i wapno palone [23]. Badane próbki zakopywano na głębokości ok. 20 cm w koszu o wymiarach $25 \times 45 \times 25$ cm, wykonanym ze stali nierdzewnej i poddawano degradacji w ciągu 6 miesięcy, pobierając próbki kontrolne po 1, 3 i 6 miesiącach.

Standaryzowana gleba

Degradację w standaryzowanej glebie piaszczystej przeprowadzono w doniczkach średnicy 9 cm z tworzywa sztucznego, w których umieszczano badane próbki na głębokości ok. 1 cm. Glebę powietrznie suchą przygotowywano zgodnie z normą PN-ISO 11269-2 [piasek luźny o zawartości substancji organicznej 2,6 %, cząstek spławalnych 3 % i $\text{pH}(\text{KCl}) = 7,5$]. Badania prowadzono przez 4 miesiące, utrzymując średnią wilgotność gleby na poziomie 15–17 % oraz temperaturę gleby $22 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; próbki kontrolne pobierano po 1 i 4 miesiącach. W toku tego procesu degradacji badanych polimerów monitorowano kwasowość wymienną $\text{pH}(\text{KCl})$ gleby oraz oznaczano jej zasolenie.

Woda morska

Degradację w dynamicznej wodzie morskiej prowadzono na głębokości 2 metrów przy Nabrzeżu Norweskim w Porcie Gdynia, umieszczając badane próbki w koszu o wymiarach $40 \times 40 \times 20$ cm, wykonanym z perforowanej stali nierdzewnej umożliwiającej swobodny przepływ wody morskiej i dostęp mikroorganizmów do wnętrza kosza. Zachodzące w próbkach zmiany oceniano po upływie 1, 3 i 6 miesięcy trwania procesu.

Metody badań

Charakterystyka polimerów

Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy (\overline{M}_n) badanych materiałów polimerowych określano metodą chromatografii żelowej (GPC), stosując chromatograf żelowy „Spectra-Physics 8800” wyposażony w układ dwóch kolumn „PL-gel Mixed-C”. Analizę prowadzono w chloroformie w temp. 308 K ($35 \text{ }^\circ\text{C}$) z szybkością przepływu eluentu wynoszącą 1 ml/min. Wartości \overline{M}_n wyznaczano z krzywych kalibracyjnych sporządzonych na podstawie wzorców polistyrenowych o wąskim rozkładzie ciężaru cząsteczkowego.

Charakterystyka gleby

Monitorowano (mierząc pH) kwasowość wymienną $\text{pH}(\text{KCl})$ oraz oznaczano zasolenie gleby na drodze pomiaru przewodnictwa wyciągu glebowego sporządzo-

nego w wyniku ekstrakcji gleby wodą w stosunku 1:5 (m/V) zgodnie z normą PN-ISO 11265 + AC 1; stopień zasolenia w mg KCl/l odczytywano z krzywej wzorcowej.

Charakterystyka kompostu z osadem czynnym

Określano następujące charakterystyczne parametry:
— temperaturę oraz wartości pH, mierząc je pH-metrem „Teleko” model N 5172f;
— procentową zawartość suchej masy, susząc próbki kompostu w temp. $105 \text{ }^\circ\text{C}$ do stałej masy i oznaczając zawartość wilgoci wg BN-88/91103-07;
— aktywność dehydrogenaz wg [13].

Test fitotoksyczności

Badania fitotoksyczności przeprowadzono z wykorzystaniem nasion jęczmienia jarego (*Hordeum vulgare*) i rzodkiewki (*Raphanus sativus* L. subvar. *radicula* Pers.) zgodnie z normą PN-EN 13432 (opracowaną na podstawie europejskiego przewodnika badań wpływu substancji chemicznych na rośliny wyższe — OECD 208), określając wizualnie zmiany typu chlorozy i nekrozy, a także % wschodów oraz plon świeżej i suchej masy roślin.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

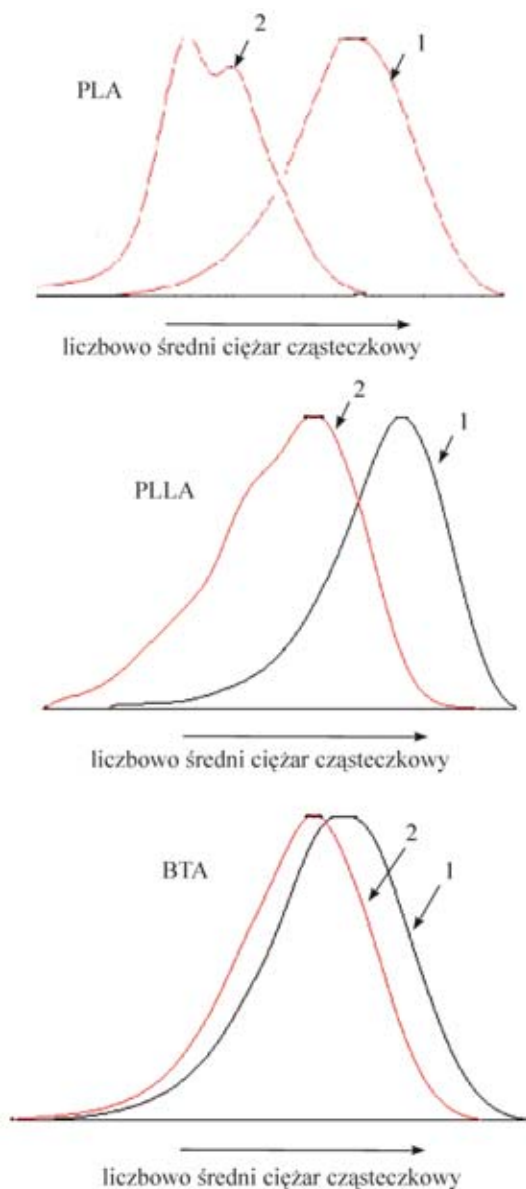
Jak już wspomnieliśmy, w procesie degradacji polimerów w warunkach naturalnych najistotniejszą rolę odgrywają następujące czynniki:

- temperatura (optymalna temperatura kompostowania przemysłowego to $45\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$);
- zawartość tlenu (prawidłowy rozwój mikroorganizmów przebiega w warunkach 5–7 proc. zawartości O_2);
- wilgotność (najkorzystniejsza jej wartość wynosi 50–60 %; zbyt duża wilgotność ogranicza dostęp tlenu, co sprzyja wzrostowi aktywności mikroorganizmów beztlenowych i powstawaniu odoru);
- pH (wartość optymalna zależy od rodzaju środowiska: zbyt duża ułatwia rozwój bakterii, za mała — rozwój grzybów);
- światło słoneczne (promieniowanie UV);
- obecność składników organicznych i nieorganicznych, a w przypadku gleby lub kompostu także stosunek C/N (najkorzystniejszy 20–30) pozwalający na aktywny rozwój mikroorganizmów.

W toku prowadzonego przez nas procesu degradacji monitorowano więc charakterystyczne parametry badanych środowisk, określając zachodzące w nich zmiany. Ponadto obserwowano makroskopowe zmiany powierzchni próbek (por. rys. 2) oraz zmiany masy próbek, które nie uległy dezintegracji.

Środowisko kompostu przemysłowego

Podczas trwającej 14 dób degradacji próbek polimerów stwierdzono, że średnie wartości pH i temperatury



Rys. 1. Krzywe elucji (wyznaczone metodą GPC) dla próbek PLA, PLLA i BTA: 1) przed degradacją, 2) po 14 dobach degradacji w środowisku kompostu przemysłowego
 Fig. 1. Elution curves (determined by GPC method) of PLA, PLLA and BTA samples: 1) before degradation, 2) after fourteen-day degradation in the industrial compost heap

Rysunek 1 obrazuje zmiany ciężaru cząsteczkowego badanych materiałów po degradacji w warunkach kompostowania przemysłowego. W odniesieniu do wszystkich próbek, po określonym czasie degradacji następuje przesunięcie krzywych elucji w kierunku mniejszych wartości ciężarów cząsteczkowych. Największą zmianę M_n (zmniejszenie do 50 % wartości początkowej) zaobserwowano w przypadku PLA, a najmniejsza dotyczy BTA.

Po dwóch tygodniach inkubacji w przyzmię jedynie próbka PLA uległa dezintegracji, co jest widoczne na zdjęciach makroskopowych (rys. 2A). W przypadku pozostałych próbek zaobserwowaliśmy jedynie nieznaczne zmiany ich powierzchni. Po upływie tego czasu wystąpiły jednak ubytki masy wszystkich badanych próbek. W przypadku próbki PLA zmiana masy ze względu na dezintegrację próbki jest trudna do określenia, natomiast ubytek masy próbki PLLA wynosił 9 %. Większy postęp degradacji próbki PLA w porównaniu z próbką PLLA jest związany z częściowo amorficzną strukturą PLA (zawartość 12 % mol. izomeru D) i wynikającą z niej stosunkowo niską temperaturą zeszklenia ($T_{g,PLA} = 54\text{ }^{\circ}\text{C}$, [24]), zbliżoną do temperatury procesu kompostowania.

Stwierdzone zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego próbek PLA i PLLA w badanym czasie inkubacji w kompoście przemysłowym wskazuje, że w tych warunkach zachodzi przede wszystkim degradacja hydrolytyczna łańcuchów tych polimerów. Nieznaczne zmiany powierzchni próbek PLLA mogą wskazywać również na niewielki udział degradacji enzymatycznej obserwowana-

w przyzmię kompostu przemysłowego wynosiły: pH = 7,4; $T = 57\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Próbka wyjściowa	Badane środowisko/czas degradacji			
	A/14 dób	B/6 m-cy	C/4 m-ce	D/6 m-cy
PLA				
PLLA				
BTA				

Rys. 2. Fotografie cyfrowe próbek PLA, PLLA i BTA przed degradacją oraz po degradacji w środowisku: A — kompostu przemysłowego, B — kompostu z osadem czynnym, C — standaryzowanej gleby, D — dynamicznej wody morskiej

Fig. 2. Digital photographs of PLA, PLLA and BTA samples before and after degradation in the environments: A — industrial compost heap, B — compost containing activated sludge, C — standardized soil, D — dynamic sea water

nej również przez Albertsson i współpr., a zachodzącej pod wpływem wyizolowanych z kompostu mikroorganizmów [19].

Na uwagę zasługuje fakt, że w odniesieniu do próbek BTA odnotowano stosunkowo duży, wynoszący 19 %, ubytek masy. Powyższa obserwacja wskazuje na pewien udział degradacji enzymatycznej w tym procesie, co jest zgodne z wynikami badań degradacji kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych w temp. 55 °C, w obecności termofilnych promieniowców wyizolowanych z kompostu [7, 25].

Środowisko kompostu z osadem czynnym

Charakterystyczne parametry kompostu z osadem czynnym mierzone w 6-miesięcznym okresie prowadzenia degradacji przedstawia tabela 1. W toku degradacji w kompoście z osadem czynnym stwierdzono sukcesywne zmniejszanie się ciężaru cząsteczkowego próbek PLA i PLLA, przy czym zmiany te są wyraźniejsze w przypadku PLA (rys. 3).

Tabela 1. Zmiana charakterystycznych parametrów kompostu z udziałem osadu czynnego w toku 6-miesięcznej degradacji polimerów

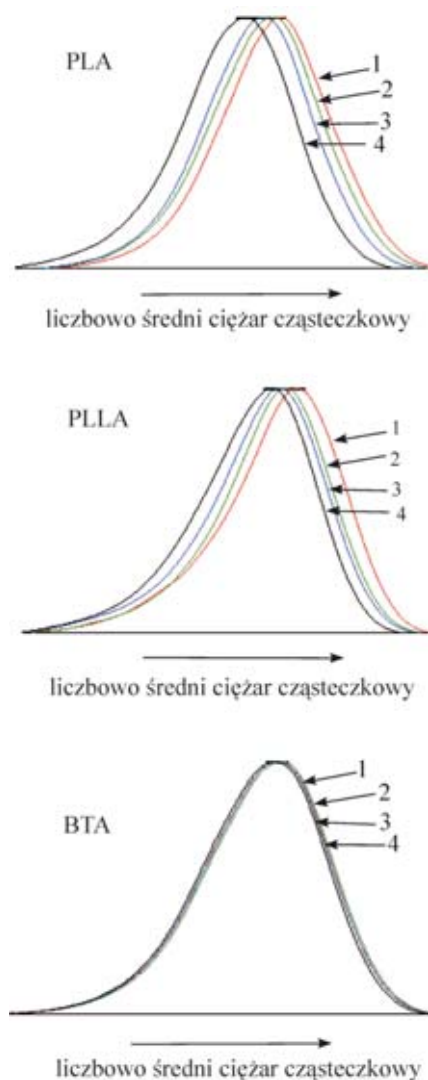
T a b l e 1. Changes of characteristic parameters of the compost containing activated sludge during a six-month degradation of the polymers

Miesiąc	T, °C	pH	Wilgotność, %	Aktywność dehydrogenaz mol·mg ⁻¹ (s.m.o.) ^{*)}
Luty	0	6.3	51	0,0217
Marzec	6	6.0	62	0,0331
Maj	14	6.1	55	0,0297
Sierpień	25	5.6	49	0,0471

^{*)} s. m. o. — w przeliczeniu na suchą masę osadu.

Zaobserwowano także przyrosty masy wynoszące odpowiednio 5,6 % (PLA) i 0,6 % (PLLA), związane z absorpcją wody powodującą pęcznienie polimeru. Większy przyrost masy próbki PLA jest prawdopodobnie związany z jej strukturą amorficzną umożliwiającą głębszą penetrację wody. Natomiast uporządkowane krystaliczne obszary występujące w PLLA utrudniają taką penetrację. Powyższe obserwacje dowodzą, że w obu przypadkach zachodzi degradacja hydrolytyczna, przy czym łatwiej następuje rozkład PLA. Brak zarówno ubytków masy próbek, jak również widocznych (por. rys. 2B) zmian ich powierzchni świadczy o niezachodzeniu w tym procesie degradacji enzymatycznej.

Podczas degradacji w omawianym środowisku próbki BTA nie stwierdzono istotnych zmian ciężaru cząsteczkowego (por. rys. 3). Jedynie po 6 miesiącach inkubacji wystąpił ubytek masy próbki rzędu 1 %, co może wskazywać na obecną tu nieliczną populację termofilnych mikroorganizmów z rodzaju *Actinomycetes*, odpowiedzialnych za wydzielanie enzymów degradujących



Rys. 3. Krzywe elucji (wyznaczone metodą GPC) dla próbek PLA, PLLA i BTA: 1) przed degradacją, 2) po 1 miesiącu, 3) po 3 miesiącach, 4) po 6 miesiącach degradacji w środowisku kompostu z osadem czynnym

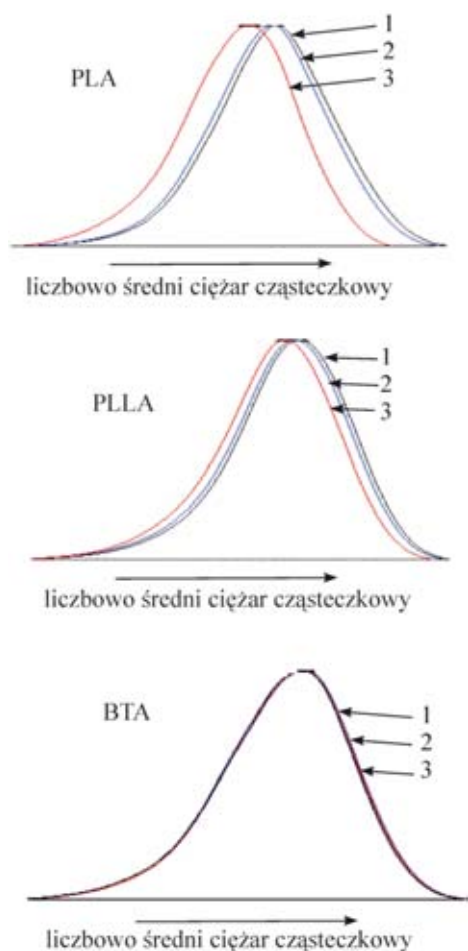
Fig. 3. Elution curves (determined by GPC method) of PLA, PLLA and BTA samples: 1) before degradation, 2) after one-month, 3) after three-month, 4) after six-month degradation in the compost containing activated sludge

BTA. Tak niewielki postęp degradacji enzymatycznej BTA może również wynikać z niskiej średniej temperatury kompostu, nieprzekraczającej 25 °C (tabela 1).

Środowisko gleby standaryzowanej

Zmiany właściwości gleby w toku inkubacji w niej degradowanych próbek polimerów zestawiono w tabeli 2.

W wyniku degradacji PLA, PLLA i BTA przebiegającej w glebie po 4 miesiącach procesu stwierdzono zmiany ciężarów cząsteczkowych próbek (rys. 4), przy czym charakter tych zmian w odniesieniu do poszczególnych polimerów był taki sam jak podczas degradacji w kompoście z osadem czynnym (por. rys. 3).



Rys. 4. Krzywe elucji (wyznaczone metodą GPC) dla próbek PLA, PLLA i BTA: 1) przed degradacją, 2) po 1 miesiącu, 3) po 4 miesiącach degradacji w środowisku standaryzowanej gleby
Fig. 4. Elution curves (determined by GPC method) of PLA, PLLA and BTA samples: 1) before degradation, 2) after one-month, 3) after four-month degradation in the standardized soil

T a b e l a 2. Zmiany właściwości gleby w toku 4-miesięcznej degradacji polimerów

T a b l e 2. Changes of the soil properties during a four-month degradation of the polymers

Próbka	pH(KCl)		Zasolenie, mg KCl/l	
	1 miesiąc	4 miesiące	1 miesiąc	4 miesiące
Kontrola	7,31	7,18	75,0	91,7
PLLA	7,27	7,23	75,3	95,0
PLA	7,09	7,16	65,3	88,7
BTA	7,17	7,20	96,3	82,0

Zaobserwowano ponadto kilkuprocentowy przyrost masy próbki PLA, który mógł być spowodowany dyfuzją wody zawartej w glebie [26, 27]. O wpływie różnic w strukturze PLA i PLLA na dyfuzję wody wspominaliśmy już poprzednio. Zmiany ciężaru cząsteczkowego próbek PLLA i PLA, w połączeniu ze względną stałością ich masy wskazują na przebieg procesu degradacji hyd-

rolitycznej oraz brak aktywności mikroorganizmów odpowiedzialnych za degradację enzymatyczną tych polimerów w trakcie testu.

Powolny proces degradacji PLA w glebie zaobserwowali już Shogren i współpr. [20]. Chociaż w modelowych badaniach Pranamuda i współpr. [21] wykazali aktywność wyizolowanych z gleby mikroorganizmów *Amycolatopsis* sp. w stosunku do PLA, to w przypadku niedoboru takich mikroorganizmów w rzeczywistych warunkach środowiska glebowego proces degradacji tego polimeru może być znacznie spowolniony, co zaobserwowano w naszych badaniach. Zatem, zachowanie badanych poliestrów wobec wyizolowanych enzymów lub mikroorganizmów (wyniki opublikowane w [21]) nie może być bezpośrednim odniesieniem do ich degradacji w warunkach naturalnych.

T a b e l a 3. Zmiany wybranych parametrów w teście fitotoksyczności odnoszącym się do nasion rzodkiewki

T a b l e 3. Changes of selected parameters in phytotoxicity test concerning the radish seeds

Próbka	Liczba nasion wysianych	Liczba roślin	Wschody %	Plon świeżej masy g/wazon	Plon w stosunku do próbki kontrolnej %
Kontrola	150	145	96	11,50	100,00
PLLA	150	142	94	12,74	110,75
PLA	150	140	93	13,40	116,49

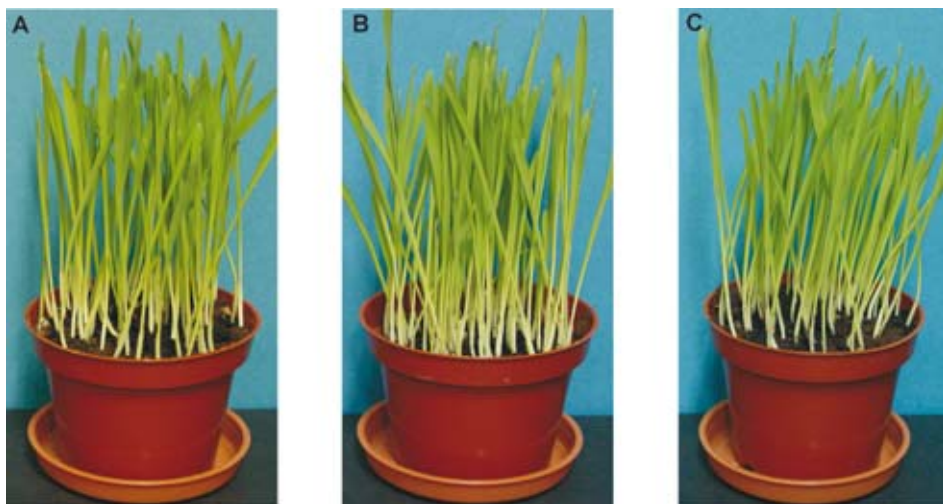
T a b e l a 4. Zmiany wybranych parametrów w teście fitotoksyczności odnoszącym się do nasion jęczmienia

T a b l e 4. Changes of selected parameters in phytotoxicity test concerning the barley seeds

Próbka	Liczba nasion wysianych	Liczba roślin	Wschody %	Plon świeżej masy g/wazon	Plon w stosunku do próbki kontrolnej %
Kontrola	100	98	98	6,85	100,0
PLLA	100	90	90	6,22	90,89
PLA	100	89	89	5,69	83,05

W przypadku inkubacji w glebie próbki BTA odnotowaliśmy niewielki ubytek masy, wynoszący po 4 miesiącach procesu 4,4 %. Po upływie 1 i 4 miesięcy od chwili umieszczenia PLA i PLLA w glebie przeprowadziliśmy test fitotoksyczności (rys. 5 i 6). W tabelach 3 i 4 zamieszczono zmiany wybranych parametrów w tym teście, odnoszące się odpowiednio do rzodkiewki (tabela 3) i jęczmienia jarego (tabela 4). W tabelach nie uwzględniono próbek BTA, ponieważ ze względu na znikomy postęp degradacji BTA w glebie zaniechaliśmy przeprowadzania testu gleby, w której polimer ten był inkubowany.

Według normy PN-EN 13432 uznaje się, że badana substancja jest nietoksyczna jeżeli wskaźnik wykiełko-



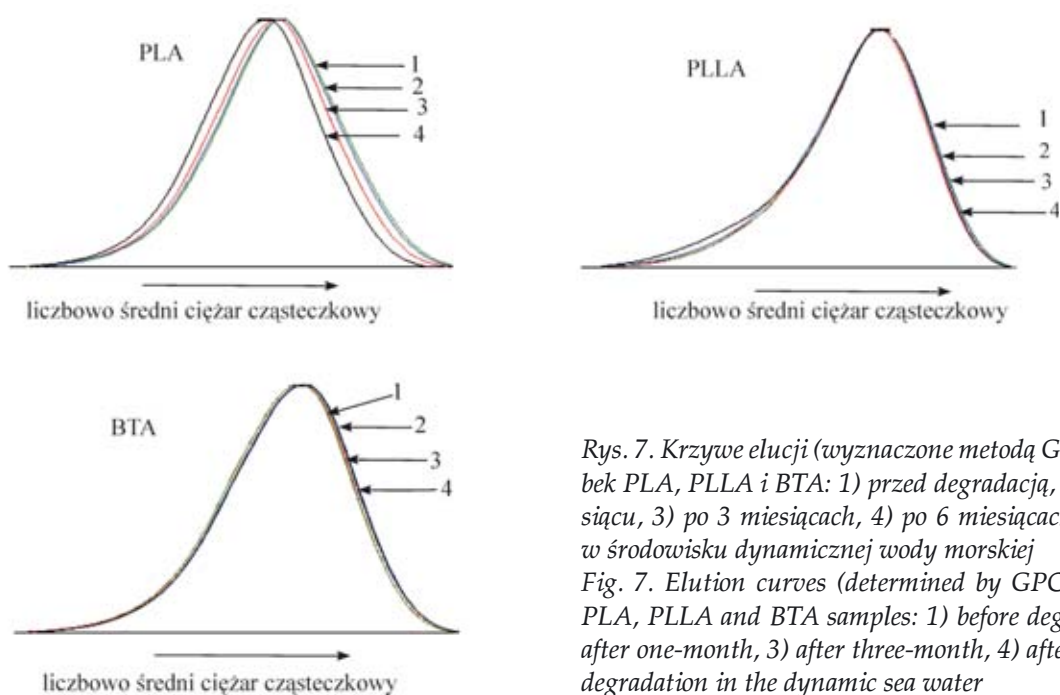
Rys. 5. Fotografie cyfrowe siewek jęczmienia jarego: A) próbka kontrolna, B) w standaryzowanej glebie po 4 miesiącach degradacji w niej PLLA, C) w standaryzowanej glebie po 4 miesiącach degradacji w niej PLA

Fig. 5. Digital photographs of spring barley seedlings: (A) control sample, (B) — in standardized soil after four-month degradation of PLLA, (C) — in standardized soil after four-month degradation of PLA



Rys. 6. Fotografie cyfrowe siewek rzodkiewki: A) próbka kontrolna, B) w standaryzowanej glebie po 4 miesiącach degradacji w niej PLLA, C) w standaryzowanej glebie po 4 miesiącach degradacji w niej PLA

Fig. 6. Digital photographs of radish seedlings: (A) control sample, (B) — in standardized soil after four-month degradation of PLLA, (C) — in standardized soil after four-month degradation of PLA



Rys. 7. Krzywe elucji (wyznaczone metodą GPC) dla próbek PLA, PLLA i BTA: 1) przed degradacją, 2) po 1 miesiącu, 3) po 3 miesiącach, 4) po 6 miesiącach degradacji w środowisku dynamicznej wody morskiej

Fig. 7. Elution curves (determined by GPC method) of PLA, PLLA and BTA samples: 1) before degradation, 2) after one-month, 3) after three-month, 4) after six-month degradation in the dynamic sea water

wanych nasion oraz ogólna świeża masa roślin nie różni się o więcej niż $\pm 10\%$ od próbki kontrolnej. Na podstawie więc zarówno tabel 3 oraz 4, jak i rysunków 5 oraz 6 można stwierdzić brak jakiegokolwiek niekorzystnego wpływu produktów degradacji inkubowanych w glebie PLLA i PLA na wzrost i rozwój wysianych w niej nasion roślin.

Środowisko wody morskiej

Zmiany charakterystycznych parametrów dynamicznej wody morskiej monitorowane w toku trwającego 6 miesięcy procesu degradacji polimerów (przez Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej w Gdyni) przedstawia tabela 5.

T a b e l a 5. Zmiany charakterystycznych parametrów dynamicznej wody morskiej w toku trwającego 6 miesięcy procesu degradacji polimerów

T a b l e 5. Changes of characteristic parameters of the dynamic sea water during a six-month degradation of the polymers

Miesiąc	T, °C	pH	Zasolenie ppt	Zawartość Cl ⁻ , g/kg	Zawartość O ₂ , cm ³ /dm ³
Luty	1	8,2	6,42	4,10	10,60
Marzec	5	8,3	6,25	3,61	10,16
Maj	12	8,2	5,98	3,08	7,56
Sierpień	20	8,1	6,33	3,23	6,41

Przesunięcia krzywych elucji próbek polimerów degradowanych w wodzie morskiej przedstawia rys. 7. Spośród wszystkich tych próbek oznaki degradacji obserwuje się jedynie w przypadku próbki PLA po 6 miesiącach trwania tego procesu.

Ponadto, odnotowano kilkuprocentowe przyrosty masy próbek PLLA i PLA, wywołane, podobnie jak podczas degradacji w kompoście i w glebie, absorpcją wody. Natomiast zaobserwowany niewielki, rzędu 1,5 %, ubytek masy próbki BTA po 6 miesiącach inkubacji w wodzie morskiej może wskazywać na nieznaczny udział degradacji enzymatycznej.

PODSUMOWANIE

Monitorowano degradację syntetycznych materiałów poliestrowych (PLA, PLLA, BTA) w środowisku kompostu przemysłowego, kompostu z osadem czynnym, standaryzowanej gleby oraz dynamicznej wody morskiej. Uzyskane wyniki wskazują, że w każdym z badanych środowisk przebiega proces degradacji hydrolitycznej, zwłaszcza próbek polilaktydowych, a w szczególności próbki częściowo amorficznego PLA. Świadczą o tym zmiany ciężaru cząsteczkowego PLA oraz widoczna dezintegracja tej próbki już po 14 dobach inkubacji w kompoście przemysłowym. Udział degradacji enzymatycznej stwierdzono jedynie w odniesieniu do próbki poliestru alifatyczno-aromatycznego BTA, najwyraźniejszy w pryzmie kompostu przemysłowego.

Uogólniając, można stwierdzić, że w badanych środowiskach zachodzi degradacja wszystkich wybranych materiałów, jednak warunki kompostowania przemysłowego są najskuteczniejsze.

Pracę wykonano w ramach projektu badawczego PBZ-KBN-070/T09/2001/7 oraz dotacji DE MINIMIS Urzędu Miejskiego w Zabrzcu, umowa CRU/998/2005.

LITERATURA

- Kikolski P., Dłuska-Smolik E., Bolińska A.: *Polimery* 2005, **50**, 208.
- Kijeński J., Polaczek J.: *Polimery* 2004, **49**, 669.
- Łabużek S., Pająk J., Nowak B.: *Polimery* 2005, **50**, 675.
- <http://www.cobro.org.pl/biopak/index.php?menu=1>
- Adamus G., Sikorska W., Kowalczyk M., Noda I., Satkowski M. M.: *Rapid Commun., Mass Sp.* 2003, **17**, 2260.
- Witt U., Einig T., Yamamoto M., Kleeberg I., Deckwer W. D., Müller R. J.: *Chemosphere* 2001, **44**, 289.
- Müller R. J., Kleeberg I., Deckwer W. D.: *J. Biotechnology* 2001, **86**, 113.
- Duda A., Penczek S.: *Polimery* 2003, **48**, 1.
- Żakowska H.: „Opakowania biodegradowalne”, COBRO, Warszawa 2003.
- Żakowska H.: „Recykling odpadów opakowaniowych”, COBRO, Warszawa 2005.
- Tsuji H.: *Polymer* 2000, **41**, 3621.
- Tsuji H., Miyauchi S.: *Biomacromolecules* 2001, **2**, 597.
- Krasowska K., Hejmowska A., Rutkowska M.: *Polimery* 2006, **51**, 21.
- Żakowska H.: Odpady opakowaniowe w: „Krajowy Plan Gospodarki Odpadami”, Konsorcjum IGO-IETU-PIG, październik 2002.
- Żakowska H.: „Opakowania a odpady opakowaniowe. Poradnik. Obowiązki wynikające z nowych regulacji prawnych”, ODDK Sp. z o.o., Gdańsk 2002.
- „Kassel Projekt. Information about the world's only pilot project for marketing and recycling of compostable packaging made from biodegradable polymers”, Narocon Innovation Consulting, Berlin, February 2003.
- Antolak T.: „Kompostowanie odpadów miejskich w warunkach polskich”, mat. konf. „Techniczne i ekonomiczne problemy gospodarki odpadami komunalnymi TECHEKO 95”, wrzesień 1995.
- Żakowska H.: „Kryteria przydatności opakowań do utylizacji przez kompostowanie”, COBRO, Warszawa 1999.
- Hakkarainen M., Karlsson S., Albertsson A.-C.: *Polymer* 2000, **41**, 2331.
- Shogren R. L., Doane W. M., Garllota D., Lawton J. W., Willet J. L.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **79**, 405.
- Pranamuda H., Tokiwa Y., Tanaka H.: *Appl. Environ. Microbiol.* 1997, **63**, 1637.
- Jararat A., Tokiwa Y.: *Macromol. Biosci.* 2001, **1**, 136.
- Siuta J., Wasiak G.: *Ekologia i Technika* 1994, **1**, 20.
- Sobota M., Dacko P., Janeczek H., Kowalczyk M.: „New biodegradable polymer materials containing synthetic poly([R, S] 3-hydroxybutyrate) and their properties”, mat. konf. „European Polymer Congress”, Moskwa 2005, P5. 4—40.
- Kleeberg I., Hetz C., Kroppenstedt R. M., Muller R.-J., Deckwer W.-D.: *Appl. Environ. Microbiol.* 1998, **64**, 1731.
- Li S., Girard A., Garreau H., Vert M.: *Polym. Degrad. Stab.* 2001, **71**, 61.
- Li S., Tenon M., Garreau H., Braud C., Vert M.: *Polym. Degrad. Stab.* 2000, **67**, 85.