

Wpływ wybranych czynników środowiska na biodegradację produktów wykonanych z różnych materiałów biodegradowalnych

Tomasz Żelaziński, Kesja Chabiera, Jacek Słoma

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie,
Wydział Inżynierii Produkcji, Katedra Organizacji i Inżynierii Produkcji,
ul. Nowoursynowska 164 b.17, 02-787 Warszawa,
e-mail: tomasz_zelazinski@sggw.pl, jacek_sloma@sggw.pl

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań degradacji kilku przykładowych wyrobów wykonanych z materiałów opisywanych w literaturze naukowej lub fachowej jako biodegradowalne oraz w celach porównawczych materiału trudno biodegradowalnego. Próbkę wyrobów eksponowano w ciągu 15 dni na działanie wody i gleby oraz światła w komorze świetlnej. W trakcie eksperymentu badano właściwości mechaniczne oraz rejestrowano zmiany barwy próbek naświetlanych.

Słowa kluczowe: materiał biodegradowalny, skrobia termoplastyczna TPS, poli(laktyd) PLA, poli(uretan) PUR, celuloza, fotodegradacja.

nych przez nie enzymów, temperatura, naświetlenie, wilgotność, dostęp tlenu, kwasowość pH itp. Należy również zaznaczyć, że dotychczasowe prace przedstawiają rozbieżne wyniki dotyczące szybkości rozkładu. Można to uzasadnić liczbą niezależnych czynników mających wpływ na proces destrukcji materiału. Biorąc pod uwagę powyższe, istnieje potrzeba badań produktów uznawanych za biodegradowalne w celu sprecyzowania czasu rozkładu w różnych warunkach środowiskowych.

CEL I ZAKRES BADAŃ

Celem pracy była ocena wpływu wybranych czynników środowiska na degradację kilku produktów wykonanych z różnych materiałów biodegradowalnych oraz porównawczo z materiału trudno biodegradowalnego.

Zakres pracy obejmował:

1. Badanie właściwości mechanicznych analizowanych wyrobów (materiałów) w trakcie procesu degradacji będącego efektem działania wody, gleby oraz naświetlania.
2. Rejestrowanie barwy eksponowanych na działanie światła materiałów.

MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Badano próbki produktów wykonanych z materiałów opisywanych w literaturze naukowej lub fachowej jako biodegradowalne z wyjątkiem pianki poli(uretanowej), którą traktowano jako materiał porównawczy o podwyższonej odporności mikrobiologicznej [1]. Większość wyrobów zakupiono na rynku lokalnym, jeden wytworzono w Laboratorium Ekstruzji Katedry Organizacji i Inżynierii Produkcji SGGW w Warszawie. Badano próbki pobrane z wymienionych dalej wyrobów. Nóż (sztuciec) formowany

WPROWADZENIE

Biodegradacja to zjawisko biochemicznego rozkładu związków wielkocząsteczkowych (organicznych) na związki proste (organiczne i nieorganiczne) w wyniku działania mikroorganizmów, światła, wody, tlenu zawartego w powietrzu i innych czynników [4, 12, 14]. Produkty biodegradowalne wykonane są z materiałów ulegających biodegradacji. Według Żakowskiej [Żakowska 2009], materiał uznaje się za biodegradowalny, jeżeli w ciągu 180 dni więcej niż 90% jego masy ulegnie biodegradacji, całość zaś rozłoży się maksymalnie w ciągu roku. Należy zaznaczyć, że ocena biodegradowalności powinna dotyczyć materiału biodegradowalnego jako całości oraz każdego jego istotnego składnika, którego masa przekracza 1% całkowitej masy materiału. Na szybkość biodegradacji ma wpływ szereg czynników opisywanych przez wielu autorów [5, 6, 11]. Według Kowalczyka [6] czas biodegradacji może zależeć od rodzaju tworzywa, użytych mikroorganizmów oraz warunków środowiskowych. Na szybkość procesu mogą mieć zatem wpływ takie czynniki jak: skład chemiczny tworzywa, długość łańcucha polimerowego (ciężar cząsteczkowy), posiadane właściwości hydrofobowe lub hydrofilowe, rodzaj mikroorganizmów (bakterie, grzyby itp.) oraz wytwarza-

poprzez wyciskanie z granulatu skrobi termoplastycznej TPS uzyskanej poprzez plastyfikację ciśnieniową (ekstruzję) w obecności plastyfikatora [2, 10, 11]. Naczynie do wysiewania kielków w warunkach domowych „kielkownica/kielkownik” formowane metodą wytłaczania próżniowego z folii poli(laktydowej) PLA – poli(kwas mlekowy). Polilaktyd otrzymany poprzez bezpośrednią polikondensację kwasu mlekowego uznawany jest wg danych literaturowych za materiał w 100% biodegradowalny [15]. Doniczka torfowo-celulozowa formowana poprzez prasowanie. W skład tego wyrobu wchodzi około 50% torfu i 50% pulpy drzewnej z niewielkim dodatkiem wapna jako regulatora kwasowości (poziomu pH). Wypełniacz opakowań stosowany w transporcie produktów narażonych na wstrząsy. Wypełniacz wykonany ze spienionego poli(uretanu) PUR traktowany jako materiał porównawczy dla wypełniacza wykonanego z ekstrudowanej kaszki kukurydzianej (skrobia niemodyfikowana). Wypełniacz kukurydziany wyprodukowano we własnym Laboratorium Ekstruzji na ekstruderze jednoślakowym typu KZM – 2. Użyto kaszki kukurydzianej o granulacji 0,025-0,075 mm, którą ekstrudowano w temperaturze 125-130°C [3, 9].

W celu uproszczenia identyfikacji obiektów badań oznaczono je w następujący sposób: nóż – N; kielkownica – K; doniczka – D; wypełniacz poli(uretanowy) – S; wypełniacz kukurydziany – Ch.

Podczas całego cyklu badawczego przeprowadzono następujące eksperymenty: ekspozycja próbek materiałów w środowisku wodnym (woda destylowana) oraz w środowisku gleby (próbka gleby gliniasto-piaszczystej pobrana z pola doświadczalnego SGGW o kwasowości pH=7 i wilgotności 31% utrzymywanej podczas całego eksperymentu) a także fotodegradacji [12] poprzez naświetlanie w komorze świetlnej. Naświetlania przeprowadzono w bezcieniowej komorze świetlnej oświetlonej świetłówkami światła dziennego firmy Philips TL-D De Luxe Pro 18W/965 o temperaturze barwowej 6500K. Natężenie oświetlenia wynosiło 8000 Lux, zaś temperatura w komorze 30°C. Próbkę w komorze sfotografowano w chwili startu eksperymentu oraz po 1, 7, 10 i 15 dni naświetlania. Zdjęcia wykonywano za pomocą kamery CCD KP-FD30 firmy HITACHI. Analizę barwy uzyskanych zdjęć w systemie Photoshop L*, a*, b* (kanał L* opisuje jasność produktu a kanały a* i b* barwę, z tym, że kanał a* opisuje współrzędne barwy od zielonej do czerwonej, natomiast kanał b* barwę od niebieskiej do żółtej) przeprowadzono za pomocą oprogramowania Adobe PhotoShop 10 z wykorzystaniem funkcji histogram [8]. Naświetlane przez 15 dni próbki poddano badaniom właściwości mechanicznych.

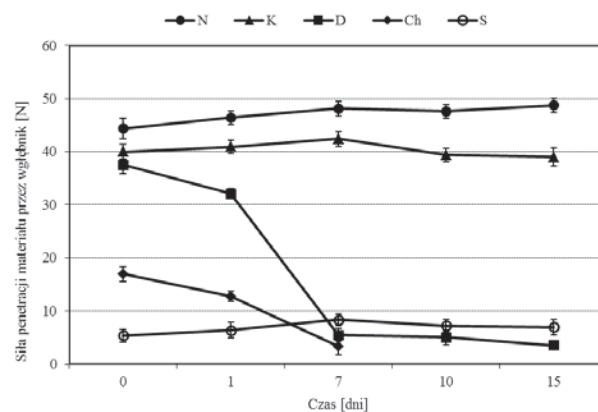
Właściwości mechaniczne badano wciskając w materiał (w osi prostopadłej do powierzchni) węgelnik stalowy o kształcie stożka (kąt wierzchołkowy 45°) uzyskując z góry założoną stałą wartość zagłębienia, przy której odnotowywano wartość maksymalnej siły penetracji. Badania przeprowadzono na stanowisku wyposażonym w siłomierz firmy AXIS o dopuszczalnej sile nacisku 50 i 200N, statyw śrubowy oraz linią elektroniczną. Dane pomiarowe rejestrowano za pomocą oprogramowania AXISFM. Badania mechaniczne prowadzono przed ekspozycją w danych warunkach śro-

dowiskowych oraz w 1, 7, 10 i 15 dniu eksperymentu (próbki naświetlane wyłącznie przed i po eksperymencie).

WYNIKI BADAŃ

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że rozpatrywane czynniki środowiskowe wyraźnie wpływają na właściwości badanych próbek materiałów. W przypadku produktu skrobiowego (Ch) i torfowo-celulozowego (D) wyraźne zmiany można zaobserwować już po pierwszych dniach badań. W przypadku produktów ze skrobi termoplastycznej TPS (N), polilaktydu PLA (K) oraz tworzywa syntetycznego PUR (S) zmiany były mniej widoczne.

Na rysunku 1 przedstawiono zmiany właściwości mechanicznych produktów po przebywaniu w glebie. Stwierdzono, że właściwości wypełniacza Ch wraz ze wzrostem czasu ekspozycji gwałtownie zmniejszały się, a po 7 dniach eksperymentu uległ on całkowitej degradacji. Podobnie intensywne zmiany właściwości zaobserwowano dla doniczki (D), choć w tym przypadku, do końca eksperymentu, materiał zachował jeszcze znikomą część swoich pierwotnych właściwości wytrzymałościowych. Próbkę z TPS (N), PLA (K) i PUR (S) do końca eksperymentu nie wykazały znaczących zmian lub zaobserwowane zmiany były niewielkie.

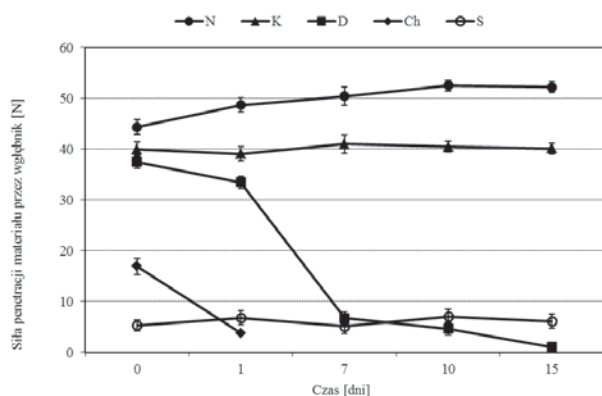


Rys. 1. Właściwości mechaniczne próbek poddanych degradacji w glebie

Fig. 1. The mechanical properties of samples of soil degradation

Analizując wykres przedstawiony na rysunku 2 można stwierdzić, że charakter zmian siły penetracji jest podobny jak w przypadku wcześniejszego wykresu (Rys. 1). Uwidacznia się wyraźny wpływ środowiska wodnego na produkt kukurydziany Ch, który po upływie 1 doby całkowicie uległ rozkładowi. W przypadku produktu N obserwowano niewielki wzrost właściwości z przyrostem czasu ekspozycji. Jest to wynik niespodziewany, gdyż regułą jest wzrost plastyczności i spadek wytrzymałości skrobi termoplastycznej degradowanej w wodzie [7]. Wyjaśnienie tego zjawiska wymaga dalszych wnikliwych badań.

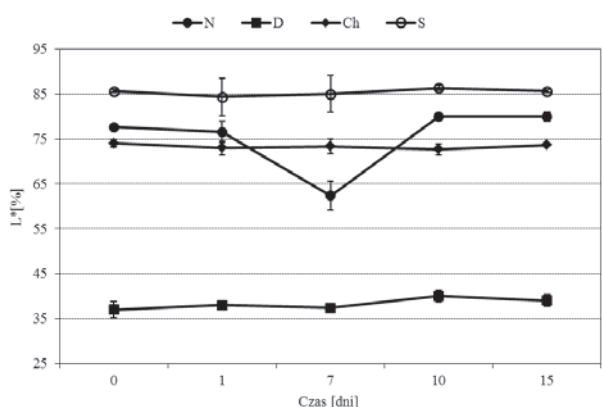
Rysunki 3, 4 i 5 przedstawiają wykresy zmian barwy w systemie L*, a*, b* produktów pod wpływem ich naświetlania. W badaniach zmian barwy nie uwzględniono naczyńia K z PLA, ponieważ zastosowana metodyka wprowadza duży błąd pomiarowy dla produktów przezroczystych.



Rys. 2. Właściwości mechaniczne próbek poddanych degradacji w wodzie

Fig. 2. The mechanical properties of samples of water degradation

Analizując składową L* barwy (rys. 3) stwierdzono brak wyraźnej zmiany jasności wszystkich analizowanych próbek z wyjątkiem zmiany jasności produktu N ze skrobi termoplastycznej. Obniżenie wartości tego parametru w okolicach 7 dnia eksperymentu a następnie powrót jego wartości do poziomu początkowego może świadczyć o zachodzącej fotoreakcji chemicznej bądź strukturalnej polimeru lub innego komponentu wchodzącego w skład materiału, która przebiegała po okresie inkubacji i zakończyła się z powodu wyczerpania substratów (zaszła do końca).

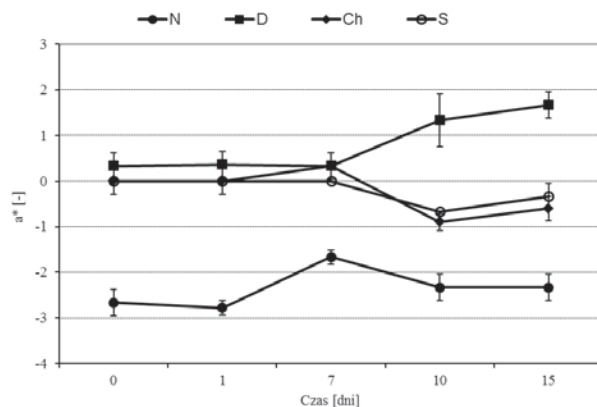


Rys. 3. Zmiany składowej L* barwy próbek poddanych fotodegradacji

Fig. 3. Changes in L* component of the colour of samples subjected to photodegradation

Na wykresie składowej a* barwy (rys. 4) obserwowano radykalną zmianę wartości począwszy od 7 dnia naświetlania. Zmiany tej wartości sugerują początek i propagację przemian fazowych lub/i strukturalnych składników materiału, a co za tym idzie procesu fotodegradacji. W przypadku próbki N obserwujemy krótkotrwały wzrost wartości składowej a* w okolicach 7 dnia eksperymentu, po czym wartość stabilizuje się na poziomie zbliżonym do początkowego. Koresponduje to ze zmianami parametru L* dla tego wyrobu (rys. 3). Produkty N i D zmieniały barwę w kierunku koloru czerwonego natomiast produkty Ch i S w kierunku koloru zielonego.

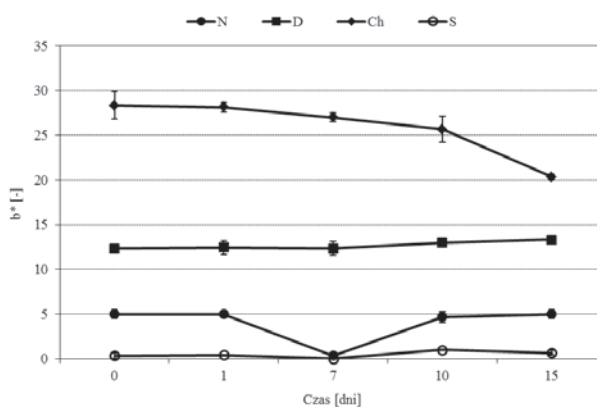
Analiza składowej b* barwy (rys. 5) wskazuje, że produkty D i S charakteryzuje niewielka zmienność, natomiast



Rys. 4. Zmiany składowej a* barwy próbek poddanych fotodegradacji

Fig. 4. Changes in a* component of the colour of samples subjected to photodegradation

wyraźnej zmianie barwy uległ produkt Ch. Wartości składowej dla tego produktu sukcesywnie zmniejszała się, co świadczy, że produkt zmieniał barwę w kierunku koloru żółtego. Zmiany składowej b* dla produktu N ma taki sam charakter jak zmiany pozostałych składowych barwy.



Rys. 5. Zmiany składowej b* barwy próbek poddanych fotodegradacji

Fig. 5. Changes in b* component of the colour of samples subjected to photodegradation

Próbki po naświetlaniu poddano również ocenie zmian właściwości mechanicznych. Wyniki zestawiano w formie tabelarycznej (tab. 1).

Tabela 1. Zmiany właściwości mechanicznych próbek poddanych fotodegradacji

Table 1. Changes in the mechanical properties of the samples subjected to photodegradation

	N [N]	D [N]	Ch [N]	S [N]
Próbka w stanie wyjściowym				
średnia	44,34	37,51	16,93	5,33
odchyl. stand.	4,23	2,14	2,12	0,7
Próbka po upływie 15 dni				
średnia	180,23	19,06	16,53	6,33
odchyl. stand.	8,81	2,11	1,8	1,1

Analizując wartości w tabeli 1 można stwierdzić, że w przypadku produktu ze skrobi kukurydzianej (Ch) i spie-

nionego poli(uretanu) (S) nie odnotowano znaczących różnic przed i po eksperymencie. Materiał doniczki (D) wykazał wyraźny spadek wartości siły penetracji. Materiał ten wykazuje najmniejszą odporność na fotodegradację. Zaskakującym może wydawać się duży wzrost siły penetracji produktu N wykonanego z plastyfikowanej skrobi. Można tłumaczyć go zachodzącą fotoreakcją, której symptomy obserwowano w wynikach badań zmiany barwy. Najbardziej prawdopodobną jest reakcja sieciowania łańcuchów polimerowych skrobi zachodząca pod wpływem promieniowania UV. Fakt ten zdaje się potwierdzać zmiana barwy w kierunku czerwieni [13, 16].

WNIOSKI

Wykonane badania należy uznać za wstępne, gdyż nie wyjaśniły one dostatecznie wszelkich aspektów procesu degradacji rozpatrywanych materiałów (wyróbów) np. mechanizmu odpowiadającego za wzrost siły penetracji tworzywa z plastyfikowanej skrobi po naświetlaniu i ekspozycji w wodzie. Jednak z powyższych badań można wyciągnąć kilka wniosków. Spieniony poli(uretan) w formie wypełniacza (S) pomimo zmiany barwy zachował swoje cechy mechaniczne w trakcie wszystkich eksperymentów. Można stwierdzić, że czas ekspozycji wynoszący 15 dni jest zbyt krótki, by zauważyć efekty rozkładu. Uznaje się ten materiał za nie biodegradowalny. Skorelowany z nim produkt ze spienionej niemodyfikowanej skrobi kukurydzianej (Ch) jest materiałem biodegradowalnym (w środowiskach wody i gleby). Jedyne w przypadku naświetlania czas ekspozycji okazał się zbyt krótki, by jednoznacznie orzec o biodegradowalności. Materiał, z którego wykonano doniczkę można uznać za produkt biodegradowalny krótkiego zastosowania. Należy spodziewać się dodatkowo, że rozkładająca się doniczka (D) zasili w składniki odżywcze rosnącą w nim roślinę oraz ułatwi proces przesadzania rośliny do gleby bez konieczności wyjmowania. W przypadku noża z plastyfikowanej skrobi (N) można stwierdzić, że 15-dniowy okres ekspozycji na wodę, glebę i światło jest krótszy niż okres inkubacji procesów rozkładu. Skądinąd jest to zrozumiałe, gdyż wyrób, do którego produkcji użyto tego materiału powinien mieć dość długi okres przydatności do użycia, odporność na wodę, substancje organiczne i naświetlanie. W tej sytuacji mówi się o sterowanej nie- i bio- degradowalności. Wyniki eksperymentu na pewnym sensie to potwierdzają.

LITERATURA

1. Akutsu Y., Nakajima-Kambe T., Nomura N., Nakahara T., 1998: Purification and Properties of a Polyester Polyurethane-Degrading Enzyme from *Comamonas acidovorans* TB-35. *Applied Environmental Microbiology*. 64(1), 62-67.
2. Combrzyński M., 2012: Skrobia termoplastyczna TPS. *Przegląd Zbożowo-Młynarski*. 5, 7-8.
3. Ekielski A., Majewski Z., Żelaziński T., 2005: Wpływ geometrii elementarnej roboczych ekstrudera na energochłonność i jakość otrzymanego produktu. *Inżynieria Rolnicza*. 9(69), 101-107.
4. Hassa R., Mrzigoda J., Nowakowski J., 2004: Podręczny słownik chemiczny. Wyd. Videograf II Chorzów.
5. Karaś W., 2009: Torby handlowe nowej generacji na przykładzie firmy Carrefour. *Opakowanie* 2, 23-25.
6. Kowalczyk M.M., 2009: Prace badawcze nad polimerami biodegradowalnymi. *Opakowanie*. 6,
7. Kuciel S., Liber-Kneć A., Zajchowski S., 2009: Wpływ biodegradacji na właściwości kompozytów na osnowie termoplastycznej skrobi napełnionej włóknami kenafu lub mączki drzewnej. *Czasopismo Techniczne. Mechanika*. 106(1-M), 195-200.
8. Margulis D., 2006: Photoshop LAB. Rozwiązanie zagadki kanionu. Wyd. Helion Gliwice.
9. Mitrus M., Oniszczyk T., Moscicki L., 2011: Changes of specific mechanical energy during extrusion-cooking of potato starch. *Teka Komisji Motoryzacji i Energetyki Rolnictwa*. 11C, 200-207.
10. Mościcki L., 2008: Opakowania biodegradowalne. *Przegląd Zbożowo-Młynarski*. 1, 28-29.
11. Mościcki L., Mitrus M., Wójtowicz A., Oniszczyk T., Rejak A., Janssen L., 2012: Application of extrusion-cooking for processing of thermoplastic starch (TPS). *Food Research International*. 47, 291-299.
12. Namieśnik J., Chrzanowski W., Szpinek P., (red.) 2003: Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym. Rozdz. 33. Kot-Wasik A., Dąbrowska D., Namieśnik J., Degradacja związków organicznych w środowisku. CEEAM Wyd. Chemiczny PG Gdańsk, 700-722, wydanie internetowe.
13. Nawapat D., Thawien W., 2013: Effect of UV-treatment on the properties of biodegradable rice starch films. *International Food Research Journal*. 20(3), 1313-1322.
14. Nawrot A., (red.), 2012: Encyklopedia biologia. Wyd. Greg Kraków.
15. Świerz-Motysia B., Jeziórska R., Szadkowska A., Piotrowska M., 2011: Otrzymywanie i właściwości biodegradowalnych mieszanin polilaktidu i termoplastycznej skrobi. *Polimery*. 56(4), 271-280.
16. Zieliński T., 2012: Badanie wpływu promieniowania UV na właściwości skrobi plastyfikowanej. Praca magisterska Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu.
17. Żakowska H., 2009: Degradowalne opakowania z klasycznych tworzyw sztucznych a opakowania kompostowalne z polimerów biodegradowalnych. *Opakowanie*. 6, 20-25.

EFFECT OF SOME ENVIRONMENTAL FACTORS ON BIODEGRADATION PROCESS OF PRODUCTS MADE OF DIFFERENT BIODEGRADABLE MATERIALS

Summary. The study presents results the degradation of the few examples of products made of materials described in the scientific or professional literature as biodegradable and comparative made of material is not biodegradable. Product samples were exposed for 15 days on the water and soil, and irradiated in a light box. During the experiment, the mechanical properties were examined and recorded the colour changes of irradiated samples.
Key words: biodegradable material, thermoplastic starch TPS, poly(lactide) PLA, poly(urethane) PUR, cellulose, photodegradation.