

Bożena Nowak*, Jolanta Pająk, Sylwia Łabużek

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

* Corresponding author. E-mail: bożena.d.nowak@us.edu.pl

Otrzymano (Received) 09.11.2009

BIODEGRADACJA KOMPOZYCJI POLIETYLENU ORAZ POLI(TEREFTALANU ETYLENU) Z POLIESTREM BIONOLLE® LUB SKROBIĄ

Opracowanie formuły biodegradowalnych tworzyw opakowaniowych pozwoli, przynajmniej częściowo, na rozwiązanie problemu odpadów zalegających na wysypiskach śmieci. Celem badań było sprawdzenie, czy modyfikacja takich polimerów, jak polietylen i poli(tereftalan etylenu) skrobią lub syntetycznym alifatycznym poliestrem Bionolle® wpłynie na stopień biodegradacji tych tworzyw. Badania biodegradacji tworzyw prowadzono pod wpływem grzybów mikroskopowych rodzaju *Aspergillus*, *Aureobasidium*, *Paecilomyces*, *Penicillium*, *Scopulariopsis* i *Trichoderma*. Zbadano zdolność grzybów mikroskopowych do zasiedlania próbek foliowych, określano ubytek masy polimerów, obserwowano fakturę tworzyw oraz analizowano zmiany chemiczne folii metodą spektroskopii FTIR. Stwierdzono, że folia polietylenowa modyfikowana Bionolle® ulegała rozkładowi w 100%. Napętnienie polietylenu skrobią umożliwiło degradację folii, jednak nie wpłynęło na rozkład samego polietylenu. Nie obserwowano zwiększenia stopnia degradacji modyfikowanej folii politereftalanowej pomimo obecności w niej łatwo biodegradowalnego przez grzyby mikroskopowe poliestru Bionolle®.

Słowa kluczowe: biodegradacja, polietylen, poli(tereftalan etylenu), Bionolle®, skrobia, kompozycja

BIODEGRADATION OF COMPOSITIONS OF POLYETHYLENE AND POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) WITH BIONOLLE® OR STARCH

The development of biodegradable packaging industry will allow, at least in part, to solve the problem of non-biodegradable plastics in dumps. The aim of this study was to examine whether the modification of synthetic polymers such as polyethylene and poly(ethylene terephthalate), with starch or synthetic aliphatic polyester Bionolle® will increase the degree of the biodegradation of those resistant to environmental factors plastics. Biodegradation tests were conducted using filamentous fungi of the genus *Aspergillus*, *Aureobasidium*, *Paecilomyces*, *Penicillium*, *Scopulariopsis* and *Trichoderma*. The ability of filamentous fungi to colonize examined films as well as weight loss of polymers and changes in their texture were determined. Changes in chemical structure of macromolecules as a result of biodegradation were analyzed using infrared spectroscopy. The modification of polyethylene with Bionolle® or starch enabled the intensive colonization of materials. The fungus *Penicillium funiculosum* turned out to be the most active fungi. It caused 29% weight loss of film modified with starch and 100% weight loss of polyethylene film containing Bionolle®. The scanning electron microscopy revealed significant changes in the texture of all films after biodegradation where holes of various shapes and depth and stratification were observed. FTIR spectroscopy demonstrated that modification of polyethylene with Bionolle® accelerated its biodegradation, however, filling with starch, although enabled decomposition of film, did not result in changes in the structure of polyethylene alone. Quite different results were obtained for PET modified with Bionolle® as compared to the unmodified film, because despite the presence of readily biodegradable Bionolle® there was no observed increase in the extent of degradation of film.

Keywords: biodegradation, polyethylene, poly(ethylene terephthalate), Bionolle®, starch, composition

WPROWADZENIE

Przez wiele lat idea produkcji polimerów syntetycznych sprowadzała się do tworzenia związków trwałych, odpornych na warunki środowiska [1]. Wśród szeroko stosowanych polimerów stabilnych kilkadziesiąt milionów ton światowej produkcji przypada na polietylen i poli(tereftalan etylenu).

Najwięcej polietylenu przetwarza się w różnego rodzaju folie opakowaniowe, fiolki i pojemniki na lekar-

stwa, elementy techniczne oraz przedmioty na potrzeby gospodarstwa domowego. Folie PET znajdują szerokie zastosowanie do produkcji błon fotograficznych i filmowych, taśm magnetofonowych, materiałów elektroizolacyjnych i opakunkowych, w tym butelek na napoje bezalkoholowe i różnego rodzaju pojemniki. PET stosowany jest także do produkcji włókien poliestrowych. Tkaniny z włókna poliestrowego należą do wyrobów

niemających się, ponieważ posiadają zdolność powrotu po deformacji do stanu pierwotnego [2].

Istniejące sposoby zagospodarowania odpadów PE i PET to odzyskiwanie energii przez spalanie, odzyskiwanie surowców chemicznych poprzez rozkład do związków prostych lub ponowne przetworzenie w recyklingu materiałowym [3]. Stosowana najczęściej w Polsce naturalna degradacja odpadów na składowiskach jest wprawdzie najprostszą metodą ich likwidacji, lecz najmniej ekonomiczną, społecznie nieakceptowaną i zajmującą duże obszary, szczególnie wokół wielkich aglomeracji. Szacunkowy czas środowiskowej degradacji polietylenu wynosi około 300 lat, a poli(tereftalanu etylenu) od 16 do 48 lat [4, 5]. Próbą złagodzenia tego problemu jest rozwój produkcji opakowań degradalnych, które po użyciu powinny podlegać przyspieszonemu rozkładowi w środowisku [6]. Jednym ze sposobów otrzymywania polimerów biodegradowalnych jest modyfikacja stabilnych polimerów syntetycznych, polegająca na wprowadzeniu do tworzyw polimerów naturalnych, takich jak skrobia, lub syntetycznych zawierających wiązania wrażliwe na enzymatyczny atak mikroorganizmów [7, 8]. Jednym z takich polimerów jest syntetyczny, alifatyczny poliestr Bionolle®, otrzymywany na drodze polikondensacji glikolu butylenowego z kwasami bursztynowym i adypinowym [9].

Szeroko opisywane w literaturze, wszechstronne zdolności grzybów mikroskopowych do rozkładu różnorodnych organicznych i nieorganicznych, w tym uważanych za trudno degradowalne, związków chemicznych jako źródeł węgla i/lub energii do wzrostu, czynią z nich doskonały wskaźnik, pozwalający ocenić odporność szeregu materiałów na biodegradację [10-13].

MATERIAŁY I METODYKA

Jako materiały do produkcji folii polimerowych stosowano polietylen małej gęstości (LDPE) (POLICHEM Spółka z o.o. Kędzierzyn Koźle), poliestr Bionolle® typ #3001 (Showa Denko Europe, GmbH), poli(tereftalan etylenu) (Elana S.A.) oraz niemodyfikowaną skrobię ziemniaczaną (Centralne Laboratorium Przemysłu Ziemniaczanego, Poznań). Badaniom biodegradacyjnym poddano folię polietylenową modyfikowaną 50% zawartością skrobi lub 60% zawartością Bionolle® oraz folię wykonaną z poli(tereftalanu etylenu) o 50% zawartości Bionolle®. Kontrolę stanowiły folie: polietylenowa, politereftalanowa oraz folia wykonana z Bionolle®. Folie polimerowe otrzymano z Instytutu Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych Metalchem Oddział Zamiejscowy Farb i Tworzyw w Gliwicach.

Do badań nad biodegradacją folii polimerowych użyto następujących gatunków grzybów: *Aspergillus terreus* Thom, *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Arnaud, *Paecilomyces varioti* Bainier, *Penicillium ochrochloron* Biourge, *Scopulariopsis brevicaulis* (Saccardo) Bainier, *Trichoderma viride* Persoon ex

S.F. Gray aggr., które otrzymano z Instytutu Technologii Fermentacji i Mikrobiologii Politechniki Łódzkiej, oraz *Aspergillus flavus* Link, *Aspergillus fumigatus* Fresen., *Aspergillus niger* van Thieghem i *Penicillium funiculosum* Thom, które wyizolowano z wysypiska śmieci w Sosnowcu i oznaczono w Instytucie Ekologii Terenów Przemysłowych w Katowicach.

Biodegradację polimerów prowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 846 przez 84 dni. W tym celu próbki folii sterylizowano przez zanurzenie w 70% alkoholu etylowym, płukano w sterylnej wodzie destylowanej i umieszczano na podłożu Czapek-Doxa bez sacharozy. Polimery zaszczipiano zawiesiną zarodników o stężeniu 10^6 /ml. Po okresie inkubacji obserwowano wzrost grzybów na powierzchniach polimerów za pomocą mikroskopu stereoskopowego SZH 10.

Ubytek masy tworzyw z dokładnością do 0,1 mg oznaczano (w pięciu powtórzeniach) za pomocą wagi analitycznej „Metler Toledo AB 204-S” i podawano w procentach.

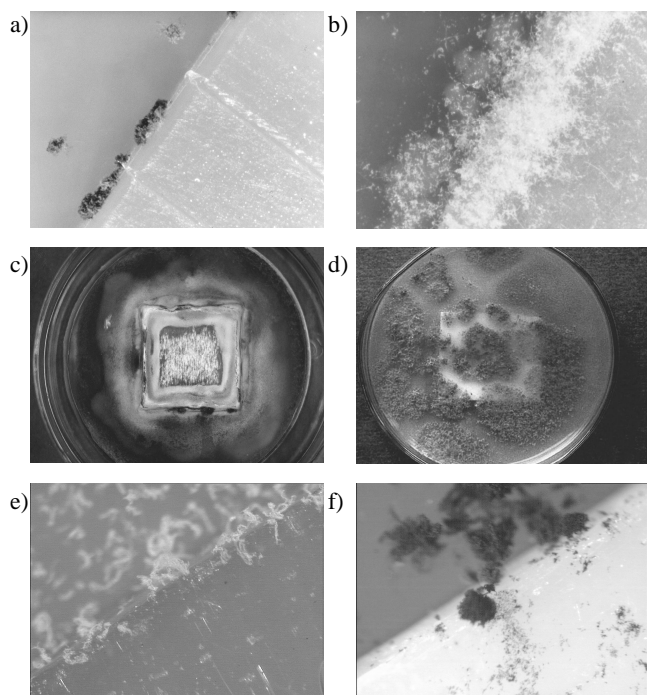
Powierzchnie polimerów obserwowano w skaningowym mikroskopie elektronowym TESLA BS 340. Próbki pokrywano złotem technicznym metodą odparowania metalu w napyłarce typu PELCO S.C. 6, przez 40 sekund przy natężeniu prądu 25 mA i ciśnieniu 0,8 mbara.

Widma w podczerwieni (spektrofotometr FTS 40A firmy BIO-RAD) polietylenu, poli(tereftalanu etylenu) oraz folii modyfikowanych Bionolle® rejestrowano w zakresie $700\div 3700\text{ cm}^{-1}$ z rozdzielczością 2 cm^{-1} i liczbą skanów równą 32. Próbki rozpuszczano w dekalinie z dodatkiem dimetyloformamidu w temperaturze 70°C i analizowano w postaci filmów po odparowaniu dekaliny na płytkach z chlorku sodu. Z próbek folii polietylenowej modyfikowanej skrobią wycinano krążki o średnicy 14 mm. Widma próbek zdejmowano w świetle transmisyjnym z użyciem spektrofotometru PU 9404 FTIR firmy Philips Analytical w zakresie $400\div 4000\text{ cm}^{-1}$ z rozdzielczością 2 cm^{-1} i liczbą skanów równą 20.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Na folii polietylenowej nie obserwowano wzrostu *A. flavus* oraz *A. fumigatus*. Modyfikacja folii skrobią pozwoliła na intensywny wzrost grzybów obejmujący całą powierzchnię próbek (rys. 1d). Dodatek skrobi lub Bionolle® znacznie przyspieszył kolonizację polietylenu (rys. 1c), a w mniejszym stopniu kolonizację PET przez *A. niger* (rys. 1f) oraz *P. funiculosum*, które zasiedlały jedynie krawędzie tych stabilnych polimerów. Nie obserwowano wzrostu *A. pullulans* na folii polietylenowej ani politereftalanowej, podczas gdy *A. terreus* lub *S. brevicaulis* były zdolne do wzrostu odpowiednio jedynie na folii PET lub LDPE. Obecność łatwo przyswajalnego napełniacza ułatwiła kolonizację obu polimerów z udziałem *A. terreus* oraz *A. pullulans*. *S. brevicaulis* nie rósł na modyfikowanym politereftala-

nie, pomimo że pokrywał całą powierzchnię folii wykonanej z samego Bionolle® (rys. 1b). Napełnienie LDPE i PET Bionolle® nieznacznie przyspieszyło wzrost *P. ochrochloron* (rys. 1e) oraz *T. viride* w porównaniu do folii niemodyfikowanych (rys. 1a).



Rys. 1. Wzrost grzybów na foliach: a) *T. viride* na LDPE, b) *S. brevicaulis* na Bionolle®, c) *P. funiculosum* na LDPE modyfikowanym Bionolle®, d) *A. fumigatus* na LDPE modyfikowanym skrobią, e) *P. ochrochloron* na PET, f) *A. niger* na PET modyfikowanym Bionolle®

Fig. 1. Growth of fungi on the films: a) *T. viride* on LDPE, b) *S. brevicaulis* on Bionolle®, c) *P. funiculosum* on LDPE modified with Bionolle®, d) *A. fumigatus* on LDPE modified with starch, e) *P. ochrochloron* on PET, f) *A. niger* on PET modified with Bionolle®

Stwierdzono, że alifatyczny poliestr Bionolle® stanowił dobre podłoże wzrostu dla mikroorganizmów. Modyfikacja polietylenu lub poli(tereftalanu etylenu) skrobią lub Bionolle® ułatwiała kolonizację tworzyw przez grzyby, jednak słabiej zasiedlały one powierzchnię modyfikowanego PET.

Wzrost wybranych grzybów mikroskopowych na foliach przedstawia rysunek 1.

Procentowe ubytki masy folii polimerowych w wyniku działania grzybów mikroskopowych zawiera tabela 1. *A. flavus*, *A. fumigatus*, *A. terreus* oraz *A. pullulans* nie degradowały folii polietylenowej, a *S. brevicaulis* oraz *A. pullulans* folii politereftalanowej. Największy, 0,21% ubytek masy polietylenu powodował *A. niger*. Wynikiem działania pozostałych grzybów mikroskopowych były niewielkie ubytki masy polietylenu i dochodzące do 0,1% ubytki masy poli(tereftalanu etylenu). Śladowy ubytek masy polietylenu był spowodowany jego hydrofobowością, brakiem heteroatomów oraz wiązań nienasyconych w łańcuchu głównym polimeru [6]. Znikomą degradację poli(tereftalanu etylenu)

można tłumaczyć obecnością w poliestrze pierścieni aromatycznych [5].

TABELA 1. Ubytki masy folii po biodegradacji
TABLE 1. Weight loss of films after biodegradation

Szczepy grzybów mikroskopowych	Badane tworzywa					
	LDPE	PET	Bionolle®	50% LDPE 50% skrobia	40% LDPE 60% Bionolle®	50% PET 50% Bionolle®
	ubytek masy, %					
<i>Aspergillus flavus</i>	0,0	n	n	19,6	n	n
<i>Aspergillus fumigatus</i>	0,0	n	n	11,8	n	n
<i>Aspergillus niger</i>	0,21	0,10	84,39	23,1	70,0	0,50
<i>Aspergillus terreus</i>	0,00	0,10	1,95	n	1,62	0,12
<i>Aureobasidium pullulans</i>	0,00	0,0	1,45	n	0,57	0,03
<i>Paecilomyces varioti</i>	0,04	0,05	1,98	29,0	1,43	0,04
<i>Penicillium funiculosum</i>	0,05	0,10	100	n	100,0	0,15
<i>Penicillium ochrochloron</i>	0,03	0,10	1,45	n	1,42	0,10
<i>Scopulariopsis brevicaulis</i>	0,03	0,0	3,87	n	0,42	0,0
<i>Trichoderma viride</i>	0,03	0,05	0,73	29,0	0,30	0,05

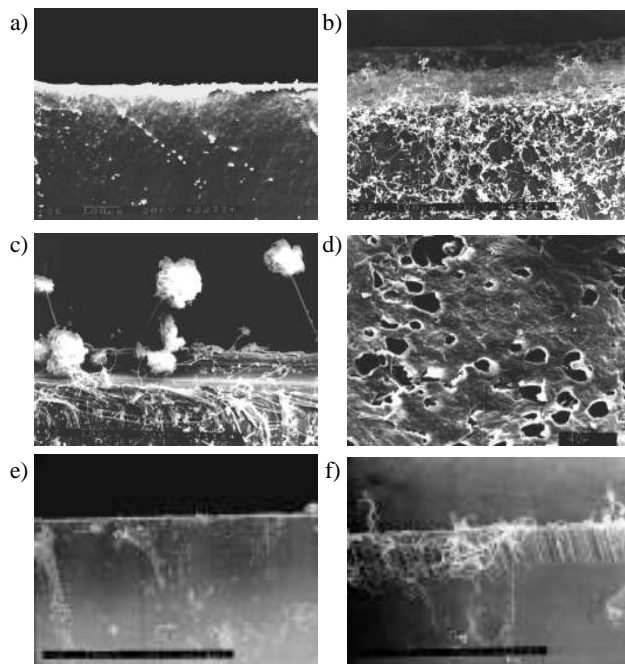
n - nie badano

Powszechnie uważa się, że aby syntetyczny polimer ulegał enzymatycznej degradacji, łańcuch polimerowy musi dopasować się do miejsca aktywnego enzymu. Z tego powodu giętkie alifatyczne poliestry są biodegradowalne w większym stopniu niż sztywne aromatyczne. *A. niger* i *P. funiculosum* rozkładały Bionolle® odpowiednio w 84,39 i 100%. Obserwowano ubytek masy alifatycznego poliestru, od 0,73 do 3,87%, powodowany przez inne stosowane mikroorganizmy. Modyfikacja polietylenu skrobią umożliwiła degradację tworzywa przez *A. flavus* oraz *A. fumigatus* i przyspieszyła 200- lub 600-krotnie jego rozkład z udziałem *A. niger* lub *P. funiculosum*. Podobnie grzyby *A. terreus* oraz *A. pullulans* niezdolne do rozkładu samego polietylenu degradowały tworzywo modyfikowane Bionolle® adekwatnie w 1,62 i 0,57%. 70-procentowy rozkład folii polietylenowej o 60% zawartości Bionolle® przez *A. niger* sugeruje, że grzyby oprócz poliestru usuwały z tworzywa co najmniej 10% polietylenu, natomiast *P. funiculosum* degradował to tworzywo całkowicie. Dla pozostałych grzybów mikroskopowych stwierdzono od 10- do 47-krotne przyspieszenie biodegradacji folii. Modyfikacja poli(tereftalanu etylenu) pozwoliła tylko nieznacznie zwiększyć tempo degradacji folii z udziałem *A. niger*, *A. terreus*, *A. pullulans* oraz *P. funiculosum*. Opisane przez Jun i in. [14] kopolimery politereftalanu z kaprolaktonem, pomimo że zawierały 50% PCL, a do degradacji użyto lipaz, enzymów zaangażowanych w rozkład hydrofobowych poliestrów, nie ulegały degradacji w większym stopniu niż sam PET. Autorzy tłumaczą to obniżeniem elastyczności łańcucha

polikaprolaktonu poprzez wprowadzenie do kopolimeru sztywnego łańcucha PET.

Wykazano, że zastosowanie skrobi lub poliestru Bionolle® do modyfikacji hydrofobowych polimerów spowodowało przyspieszenie stopnia degradacji jedynie tworzyw polietylenowych przez wszystkie stosowane grzyby mikroskopowe. Największą aktywnością degradacyjną charakteryzowały się *Aspergillus niger* i *Penicillium funiculosum*.

Obserwacje struktury badanych tworzyw za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego prezentuje rysunek 2.

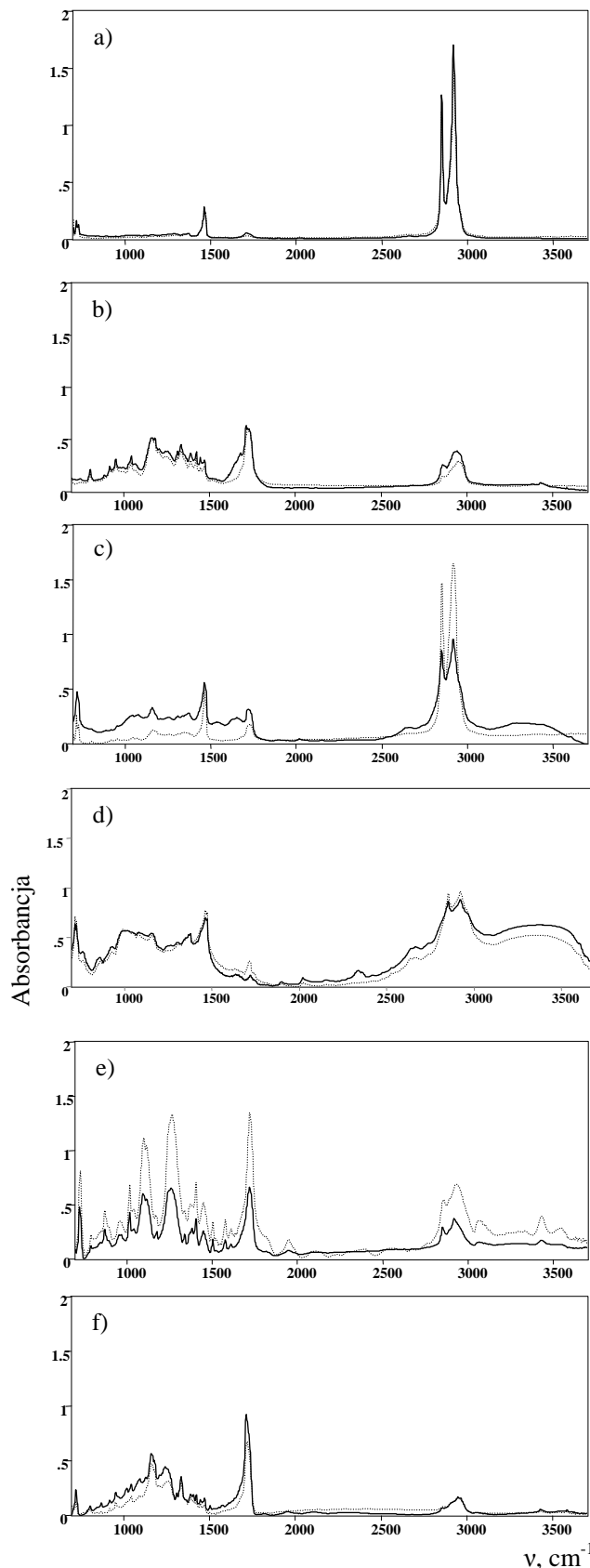


Rys. 2. Mikrofotografie SEM: a) *S. brevicaulis* na folii LDPE, b) *A. pullulans* na Bionolle®, c) *A. terreus* na folii LDPE modyfikowanej Bionolle®, d) *P. funiculosum* na folii LDPE modyfikowanej skrobią, e) *A. terreus* na folii PET, f) *P. varioti* na folii PET modyfikowanej Bionolle®

Fig. 2. SEM micrographs of the films: a) *S. brevicaulis* on LDPE, b) *A. pullulans* on Bionolle®, c) *A. terreus* on LDPE modified with Bionolle®, d) *P. funiculosum* on LDPE modified with starch, e) *A. terreus* on PET, f) *P. varioti* on PET modified with Bionolle®

Podczas obserwacji powierzchni folii polietylenowej, politereftalanowej oraz modyfikowanej folii politereftalanowej w skaningowym mikroskopie elektronowym stwierdzono obecność jedynie konidioforów i zarodników grzybów mikroskopowych. Faktura tworzyw w ciągu 84 dni biodegradacji nie ulegała zmianom. Gęstą, zbitą lub rozproszoną sieć strzępek grzybów obserwowano na Bionolle® oraz obu modyfikowanych foliach polietylenowych. Grzyby mikroskopowe powodowały rozwarstwienie oraz powstawanie różnej wielkości dziur, zagłębień i szczelin w tworzywach.

Analiza widm FTIR (rys. 3) folii polietylenowej po 84 dniach inkubacji z *A. niger* wykazała pojawienie się pasma grup karbonylowych w zakresie $1700 \div 1800 \text{ cm}^{-1}$, które świadczyło o biodegradacji polimeru przebiegającej z utlenieniem łańcucha.



Rys. 3. Widma FTIR folii: linia przerywana - przed degradacją, linia ciągła - po degradacji z *A. Niger*: a) LDPE, b) Bionolle®, c) LDPE modyfikowanej Bionolle®, d) LDPE modyfikowanej skrobią, e) PET, f) PET modyfikowanej Bionolle®

Fig. 3. FTIR spectra of films: dashed line - before degradation, continuous line - after degradation by *A. niger*: a) LDPE, b) Bionolle®, c) LDPE modified with Bionolle®, d) LDPE modified with starch, e) PET, f) PET modified with Bionolle®

Analiza widm Bionolle[®] wykazała zmiany degradacyjne poliestru ujawniające się poprzez zwiększenie intensywności pasma 1700÷1800 cm⁻¹. W jego obrębie pojawił się szereg nowych grup ketonowych, aldehydowych i kwasowych. Zwiększenie intensywności pasma w zakresie 1160÷1180 cm⁻¹ wynikało ze zwiększenia wolnych grup estrowych, które pochodziły z rozpadu łańcucha poliestrowego. Analiza widm folii polietylenowej modyfikowanej Bionolle[®] wykazała, że pojawił się szereg nowych grup C=O w pasmie 1700÷1800 cm⁻¹. Powstałe grupy ketonowe, aldehydowe, estrowe oraz kwasowe wskazywały na degradację poliestru i polietylenu. Pasma polietylenu przy 1448÷1470 cm⁻¹ ulegało przekształceniu. Jednocześnie pojawiły się nowe pasma grup C=C w zakresie 1500÷1600 cm⁻¹ oraz pasmo wiązań nienasyconych sprzężonych z grupą karbonylową w zakresie 1650÷1670 cm⁻¹, które pochodziły z rozpadu polietylenu. Analiza widm folii polietylenowej modyfikowanej skrobią wykazała zmniejszenie pasm grup O-H w zakresach 960÷1190 cm⁻¹ i 1640 cm⁻¹ związanych z absorpcją wody przez skrobię. Równoczesny brak zmian w pasmach charakterystycznych dla polietylenu świadczył o usuwaniu przez grzyby mikroskopowe z matrycy polimerowej jedynie skrobi. Podobne wyniki uzyskali Chandra i Rustgi [15], stwierdzając, że z folii polietylenowych o zawartości skrobi 40, 50 i 60% mieszana populacja grzybów usuwała jedynie składnik węglowodanowy, tj. skrobię. Analiza widm poli(tereftalanu etylenu) wykazała zwiększenie ilości grup karbonylowych przy 1700÷1800 cm⁻¹ oraz pasma grup O-H glikolu etylenowego na końcach łańcucha PET. Obserwowano także zwiększenie ilości pierścieni aromatycznych z substytucją grup hydroksylowych w pozycji 1,4. PET ulegał powolnej degradacji. Analiza widm modyfikowanego poli(tereftalanu etylenu) wykazała zwiększenie pasm zakresu 1100÷1300 cm⁻¹ oraz 1700÷1800 cm⁻¹, odpowiadających wiązaniom estrowym oraz grupom karbonylowym, pochodzących z rozpadu poliestru Bionolle[®]. Nie stwierdzono zmian w pasmach charakterystycznych dla PET.

PODSUMOWANIE

Grzyby są zdolne, choć w niewielkim stopniu, do degradacji zarówno hydrofobowych, węglowodorowych łańcuchów polietylenu, jak i poli(tereftalanu etylenu) zawierającego w łańcuchu głównym pierścienie aromatyczne. Modyfikacje polietylenu poliestrem lub skrobią umożliwiły intensywniejszą kolonizację i związaną z tym szybszą biodegradację kompozycji. *Aspergillus niger* i *Penicillium funiculosum* wykorzystywały do wzrostu znaczne ilości polietylenu z folii modyfikowanej poliestrem Bionolle[®]. Grzyby z folii polietylenowej modyfikowanej skrobią w pierwszej kolejności usuwały polisacharyd, pozostawiając poro-

wą matrycę polietylenową o silnie rozwiniętej powierzchni wewnętrznej. Prawdopodobnie dłuższa inkubacja tworzywa z mikroorganizmami umożliwiłaby degradację polietylenu. Nie obserwowano zwiększenia stopnia degradacji modyfikowanej folii politereftalanowej pomimo obecności w niej łatwo biodegradowalnego przez grzyby poliestru alifatycznego Bionolle[®].

LITERATURA

- [1] Czaja K., Współczesne kierunki rozwoju poliolefin, *Polimery* 1996, 41, 1-8.
- [2] Vertommen M.A.M.E, Nierstrasz V.A., van der Veer M., Warmoeskerken M.M.C.G., Enzymatic surface modification of poly(ethylene terephthalate), *J. Biotechnol.* 2005, 120, 376-386.
- [3] Krehula L.K., Hrnjak-Murgić Z., Jelenčić J., Andričić B., Evaluation of poly(ethylene-terephthalate) products of chemical recycling by differential scanning calorimetry, *J. Polym. Environ.* 2009, 17, 20-27.
- [4] Ohtake Y., Kobayashi T., Asabe H., Murakami N., Studies on biodegradation of LDPE - observation of LDPE films scattered in agricultural fields or in garden soil, *Polym. Degrad. Stab.* 1998, 60, 79-84.
- [5] Müller R.-J., Kleeberg I., Deckwer W.-D., Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents, *J. Biotechnol.* 2001, 86, 87-95.
- [6] Łabużek S., Pająk J., Nowak B., Majdiuk E., Karcz J., Biodegradacja polietylenu modyfikowanego poliestrem Bionolle[®], *Polimery* 2002, 47, 256-261.
- [7] Kyrikou I., Briassoulis D., Biodegradation of agricultural plastic films: a critical review, *J. Polym. Environ.* 2007, 15, 125-150.
- [8] Łabużek S., Pająk J., Nowak B., Biodegradacja modyfikowanego polietylenu w glebie w warunkach laboratoryjnych, *Polimery* 2005, 50, 45-51.
- [9] Fujimaki T., Processability and properties of aliphatic polyesters 'Bionolle' synthesized by polycondensation reaction, *Polym. Degrad. Stab.* 1998, 59, 209-214.
- [10] Gu J.-D., Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances, *Int. Biodeter. Biodegr.* 2003, 52, 69-91.
- [11] Kim M.-N., Lee A.-E., Yoon J.-S., Chin I.-J., Biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate), Sky-Green[®] and Mater-Bi[®] by fungi isolated from soils, *Europ. Polym. J.* 2000, 36, 1677-1685.
- [12] Lugauskas A., Levinskaite L., Pečiulyte D., Micromycetes as deterioration agents of polymeric materials, *Int. Biodeter. Biodegr.* 2003, 52, 233-242.
- [13] Łabużek S., Nowak B., Pająk J., The susceptibility of polyethylene modified with polyester Bionolle to biodegradation by filamentous fungi, *Pol. J. Environ. Stud.* 2004, 13, 59-68.
- [14] Jun H.S., Kim B.O., Kim Y.C., Chang H.N., Woo S.I., Synthesis of copolyesters containing poly(ethylene terephthalate) and poly(ϵ -caprolactone) units and their susceptibility to *Pseudomonas* sp. lipase, *J. Environ. Polym. Degrad.* 1994, 2, 9-18.
- [15] Chandra R., Rustgi R., Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends, *Polym. Degrad. Stab.* 1997, 56, 185-202.