

Anaerobní rozložitelnost bioplastů

The anaerobic degradability of bioplastics

Bc. Martina Nová¹; Dr. Ing. Pavla Šmejkalová²

INFORMACE O ČLÁNKU

DOI 10.35933/ENTECHO.2022.001

HISTORIE

Datum doručení: 29.10.2021

Datum revize: 24. 3. 2021

Datum akceptace: 6. 6. 2022

AFILACE

Ústav technologie vody a prostředí,

Vysoká škola chemicko-

-technologická v Praze,

Technická 5, 166 28 Praha 6

¹ novat@vscht.cz,

ORCID ID 0000-0001-9725-3570

² smejkalp@vscht.cz,

ORCID ID 0000-0002-5107-227X

KLÍČOVÁ SLOVA

bioplasty; anaerobní rozložitelnost; plastové znečištění; biodegradabilní polymery; bioplyn; škrob

KEYWORDS

bioplastics; anaerobic degradation; plastic pollution; biodegradable polymers; biogas; starchy

ABSTRAKT

Jedním z hlavních problémů ochrany životního prostředí je plastové znečištění. Za poslední desetiletí silně vzrostla světová produkce plastů, s čímž je spojena i velká produkce plastových odpadů, které představují zdravotní riziko nejen pro vodní ekosystémy, ale potenciálně i pro lidské zdraví. Pro zmírnění této zátěže se do obliby dostávají biologicky rozložitelné plasty, které jsou předmětem této práce. Byla testována anaerobní rozložitelnost bioplastů na bázi škrobu s obsahem dřevní moučky a kvalita produkovaného bioplynu. Materiály jsou vyvíjeny za účelem výroby jednorázových gastronomických pomůcek. Cílem je nalezení optimálního složení směsi, která by splňovala požadované materiálové i environmentální požadavky.

ABSTRACT

One of the main issues concerning environmental protection is plastic pollution. In the past decades, the world's plastic production has increased significantly, which leads to a considerable production of plastic waste. This poses a risk not just for aquatic ecosystems, but also possibly for human health. Biologically degradable plastics is one of the potential answers to this problem and they are the focus of this study. The anaerobic degradability of various mixes of a starch-based biopolymer and wood powder was tested, along with the quality of the produced biogas. The materials are being developed for use as single-use cutlery. The goal of study is to find the optimal composition of the mixture, which would suffice from both a material and an environmental perspective.

1 Úvod

Plasty se za poslední desetiletí staly nedílnou součástí našich životů. Nalézají uplatnění v nejrůznějších odvětvích od stavebnictví přes potravinářství až po zdravotnictví. Právě pro svou všudypřítomnost jsou plasty a plastové znečištění stále větším problémem pro životní prostředí. Dostávají se do řek, moří a oceánů, kde zatěžují ekosystém. Zároveň dochází k rozkladným procesům a uvolňování mikročástic a toxických látek, které mohou dále ovlivňovat životní prostředí a přítomné organismy. Proto je třeba věnovat pozornost také procesům, které nastávají poté, co plastové výrobky doslouží svému původnímu účelu. Rovněž je potřeba hledat nové způsoby výroby, nové materiály a efektivnější způsoby využití.

Jedním ze způsobů, jak s touto problematikou bojovat, je produkce biologicky rozložitelných plastů, čímž by se snížilo množství inertního odpadu. Byla testována anaerobní rozložitelnost bioplastů na bázi škrobu s obsahem dřevní moučky coby materiálu pro výrobu jednorázových gastronomických pomůcek. Zároveň byla testována kvalita produkovaného bioplynu pro jeho potenciální energetické využití v bioplynových stanicích.

1.1 Celosvětové plastové znečištění

Vlastnosti jako jednoduchá výroba, nízkonákladovost, inertnost, odolnost a pevnost jsou jasnými pozitivními parametry plastů, nicméně zaměříme-li se na biologickou rozložitelnost, právě tato pozi-

tiva se rázem stávají negativními vlastnostmi. Přestože se část plastů recykluje, většinu nelze znovu využít a končí ve spalovnách nebo na skládkách. Zároveň ale mohou skončit i ve vodních ekosystémech, nejčastěji v mořích a oceánech. V tomto případě jsou významnými znečišťovateli asijské země, kterým chybí legislativní předpisy proti znečištění vod. Zároveň chybí globální pravidla týkající se oceánů (Carbery et al., 2018; Sharma a Chatterjee, 2017; Wright a Kelly, 2017)

1.1.1 Oceány a blízké okolí

Znečištění plasty je zmiňováno zejména v souvislosti s moří a oceány. Problém zde nastává hned z několika pohledů. Z makročástic syntetických polymerů se fotodegradací a fragmentací mohou oddělovat menší částice, které jsou distribuovány dále. Z těchto částic mohou desorbovat různé mutagenní či karcinogenní látky nebo také endokrinní disruptory (ftaláty, bisfenol A, retardéry hoření, polychlorované bifenoly, těžké kovy) (Carbery et al., 2018; Eriksen et al., 2014; González-Mariño et al., 2021; Wright a Kelly, 2017)

Problémem je rovněž shlukování znečištění na plážích, v zátokách a zálivech. Negativní dopad hrozí fauně od zooplanktonu, přes mořské ryby a ptáky, po kytovce a plazy. Konzumací se do tkání mořských živočichů mohou vyjma plastů dostat desorpcí také perzistentní organické polutanty, které se na nich před tím v důsledku hydrofobních vlastností adsorbují (Carbery et al., 2018; Eriksen et al., 2014; Sharma a Chatterjee, 2017; Wright a Kelly, 2017)

1.1.2 Jezera, řeky a pitná voda

Pro naše zeměpisné podmínky je klíčové zejména znečištění sladkých vod, které však výzkumy zatím upozadují, i když se plasty do slané vody dostávají právě sladkovodním odtokem. K tomu přispívají města, špatné nakládání s odpady a s odpadními vodami, průmyslové a zemědělské činnosti nebo také vypouštěná dešťová voda smývající různé znečištěné povrchy. Novější výzkumy ukazují, že sladkovodní kontaminace je srovnatelná s mořskou (Blettler et al., 2018; Faure et al., 2015; Schmidt et al., 2017).

Výskyt mikroplastů byl potvrzen například na hladině i přilehlých plážích Velkých kanadských jezer (Eriksen et al., 2013; Zbyszewski et al., 2014; Zbyszewski a Corcoran, 2011), mongolského jezera Chövsgöl (Free et al., 2014), v Evropě pak v italském Lago di Garda (Imhof et al., 2013), či v jezerech Ženevském, Bodamském, Neuchâtelském, Curyšském, Brienzském a Maggiore (Sanchez et al., 2014).

Míra znečištění ve Švýcarsku byla větší pro řeky v urbanizovaných oblastech. Koncentraci plastů významně ovlivňoval příliv, vítr a srážky. Plastové částice byly zalezeny v trávicím traktu u osmi z devíti případů pitvaných ptáků a ryb. Větší fragmenty a vlákna byly nalezeny u 7,5 % ryb, podobné výsledky udává i studie zkoumající hrouzky obecné ve francouzských řekách (Sanchez et al., 2014).

1.1.3 Mikroplasty

V poslední době jsou nejčastěji diskutovanými mikroplasty. Mikroplasty jsou částice menší než 5 mm, které byly v daném rozměru vyrobeny, či se jedná o fragmenty oddělené z plastů v důsledku rozkladných procesů. Do prostředí se dostávají z průmyslu, zemědělství, cestovního ruchu, loďního rybolovu, ale i dalších zdrojů. Mikroplasty jsou transportovány životním prostředím zejména prostřednictvím odpadních vod, řek, srážkových vod a také pomocí větrných proudů. V mořích a oceánech znamenají hrozbu pro korály, zooplankton a další menší živočichy. V případě, že se po požití v organismu nerozloží, dochází k jejich kumulaci, což může mít za následek transport potravním řetězcem (Carbery et al., 2018; Sharma a Chatterjee, 2017).

Výzkum účinků mikroplastů na mořské organismy po jejich požití prokázal výskyt zánětů, zvýšenou imunitní aktivitu, snížení konzumace živin v důsledku ucpávání trávicího traktu a inhibice vylučování trávicích enzymů, čímž dochází k vyčerpání energetických rezerv až k úhynu jedince. Zároveň jsou ovlivňovány hladiny steroidních hormonů, což může mít za následek neschopnost reprodukce. Zajímavostí je negativní reakce některých mořských řas, které v důsledku přítomnosti mikroplastů produkují toxiny (Carbery et al., 2018; Sharma a Chatterjee, 2017).

1.2 Co je to bioplast

Abychom se dostali k podstatě bioplastu, je potřeba si na úvod objasnit související pojmy – plast a polymer. Plast je polymerní materiál, který má schopnost být tvarován vlivem tepla a tlaku, je tedy tzv. plastický. Plast může být zároveň charakterizován dalšími vlastnostmi, jako je nízká hustota nebo nízká elektrická vodivost (Encyclopaedia Britannica, 2021).

Polymer je potom taková látka, která je tvořena molekulami, pro které je charakteristické opakování jednoho nebo více druhů atomů nebo skupin atomů, tzv. konstitučních jednotek. Tyto jednotky jsou navzájem spojené v tak velkém počtu, že existuje řada vlastností, které se ztelně nezmění přidáním nebo odstraněním jedné nebo několika z nich (Prokopová, 2007).

Bioplast je dle organizace European Bioplastics (2022) definován jako plastový materiál, který je buď přírodního původu (tedy vyroben z biopolymerů), nebo je biologicky odbouratelný (tzv. biodegradabilní), případně splňuje obě tato kritéria.

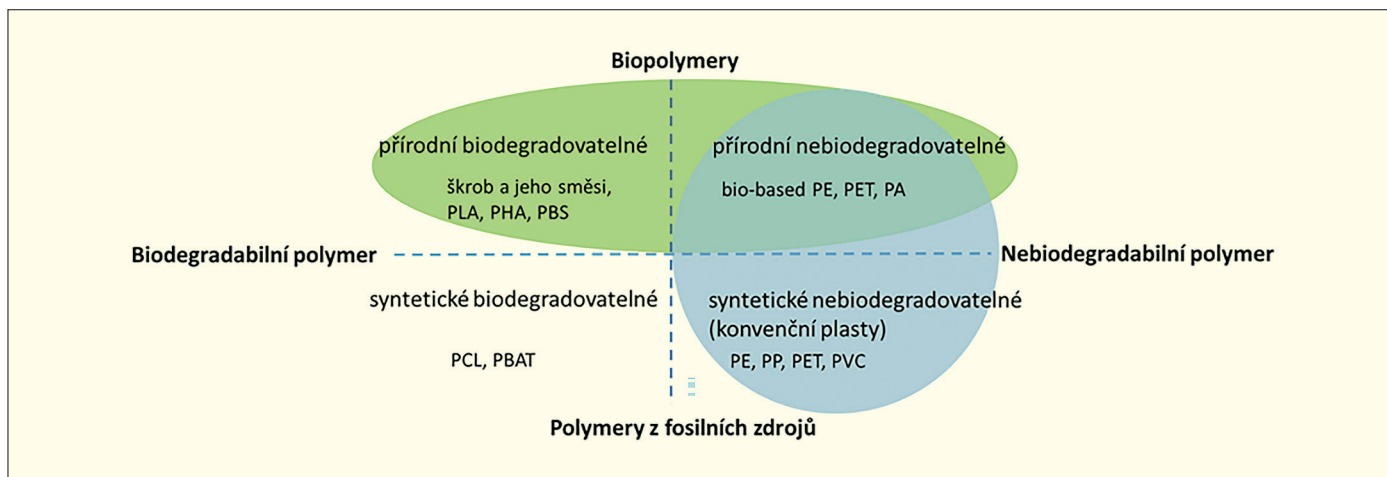
Biopolymer je polymer vyrobený z přírodního zdroje, jehož uhlíková kostra pochází z živých organismů nebo je živými organismy tvořena. Klasicky sem řadíme bílkoviny nebo sacharidy (Zvolská, 2019). Biodegradabilní polymer je podle ČSN EN ISO 472:2015 pak takový polymer, jehož chemická struktura může být narušena působením mikroorganismů, čímž dochází k fragmentaci polymerního řetězce.

Podle původu a biodegradability lze polymery rozdělit do čtyř kategorií – přírodní degradovatelné, přírodní nedegradovatelné, syntetické degradovatelné a syntetické nedegradovatelné (Obr. 1.1). Charakteristiku bioplastů tudíž splňují první tři vyjmenované skupiny (Krejčíková et al., 2018; Zvolská, 2019).

1.2.1 Faktory ovlivňující biologickou rozložitelnost polymerů

Biodegradaci polymerů významně ovlivňují vlastnosti okolního prostředí (světlo, teplo, pH, vlhkost, chemikálie, přítomnost kyslíku), ale také vlastní charakter materiálu. Rozložitelnost je závislá na struktuře polymerního řetězce a také na aplikaci polymeru (Adamcová a Vavřková, 2014; Emadian et al., 2017; Shah et al., 2008; Wang et al., 2021). Mezi důležité faktory patří také struktura a morfologie polymeru, chemické ošetření nebo molekulová hmotnost. V případě vysoké molekulové hmotnosti jsou polymery dobře odolné vůči mikrobiálnímu napadení, proto třeba polyethylen, polypropylen nebo polystyren nepodporují mikrobiální růst. Naopak uhlovodíky s nízkou hmotností jsou lépe dostupné a mohou přecházet do intracelulárního prostředí, díky tomu jsou snáze degradovatelné (Chandra a Rustgi, 1998).

Obrázek 1.1: Rozdělení polymerů dle původu a biodegradability (Zvolská, 2019)



Pozitivní vliv na biodegradaci syntetických polymerů má přítomnost hydrolyzovatelných vazeb v řetězci. Přirozeně se nachází v přírodních biopolymerech, které jsou běžně rozkládány mikroorganismy za pomoci hydrolytických enzymů. Nastartovat biologický rozklad může také chemická nebo tepelná degradace a fotodegradace. Další variantou je smísení rozložitelného a inertního polymeru. Pokud je biodegradabilní složka přítomna v dostatečném množství, postupem času se rozloží a mikroorganismům zpřístupní i inertní složku, která by za normálních okolností nedegradovala (Emadian et al., 2017; Chandra a Rustgi, 1998).

Významný dopad na rozložitelnost polymeru má i vyšší flexibilita materiálu. Přítomnost násobných vazeb a aromatických částí zvyšuje pevnost a odolnost, tudíž způsobuje inhibici rozkladu. Naopak monotónnost řetězce, přítomnost hydrofilních a hydrofobních substituentů flexibilitu zvyšuje, a má tak pozitivní vliv na biodegradabilitu materiálu (Huang et al., 1978).

1.2.2 Využití biologicky rozložitelných polymerů

Bioplasty jsou jednou z alternativ, jak dosáhnout udržitelného rozvoje v této oblasti. Na jedné straně představují možnost snížit spotřebu fosilních paliv využitím rostlinných obnovitelných zdrojů včetně odpadů ze zemědělských výroby, zároveň by měly pomoci se snížením plastového odpadu díky jejich biologické rozložitelnosti. Právě schopnost rozkládat se v životním prostředí bez způsobení zátěže je jedna ze žádaných vlastností bioplastů (Emadian et al., 2017).

Prvotní využití našly biodegradovatelné polymery v medicíně, kde se používají jako náhradní tkáň, systémy pro postupné uvolňování léčiv, vstřebatelné šicí nitě nebo balení zdravotnických pomůcek. Potenciál však mají i v jiných oblastech. V zemědělství lze bioplasty použít pro postupnou distribuci hnojiv a pesticidů nebo jako nádoby pro rostliny či mulčovací materiály, také jako fólie proti erozi půdy. Kde se nyní nejvíce rozvíjí jejich využití, je potravinářství a gastronomie. Lze z nich vyrábět rozložitelné obaly a fólie na potraviny či jednorázové gastronomické pomůcky (Chandra a Rustgi, 1998; Nair a Laurencin, 2007; Schnabel, 1981).

Podle průzkumu organizace European Bioplastics (2022) se za rok 2021 vyprodukovalo po celém světě téměř 1,553 milionů tun bioplastů. Více populární jsou biodegradabilní materiály oproti nerozložitelným, tzv. bio-based plastům (tzn. z přírodních zdrojů). Oblíbenými bioplasty na ropné bázi jsou PBAT (polybutyrát adipát tereftalát) a PBS (polybutylen sukcinát), nejpoužívanějšími bio-based rozložitelnými bioplasty jsou PLA (kyselina polymléčná), PHA (polyhydroxyalkanoát) a plasty na bázi škrobu (Emadian et al., 2017; European Bioplastics e.V., 2022).

Ačkoli jsou bioplasty považovány za materiály šetrné k životnímu prostředí, mají i své nevýhody. Na jejich produkci je potřeba zemědělská půda a s tím spojené náklady na samotné pěstování rostlin. V důsledku používání hnojiv navíc může dojít ke zvýšení eutrofizace vod. Zároveň není dořešena problematika recyklace, bioplasty tak často končí na skládkách, kde však není zcela využít jejich energetický potenciál.

Tabulka 2.1: Složení vzorků materiálů pro výrobu jednorázových gastronomických pomůcek

Vzorek	Složky	Poměr [%]
A	biodegradabilní polymer s podílem škrobu	100
B	dřevní moučka; polypropylen	50:50
C	dřevní moučka; biodegradabilní polymer s podílem škrobu	50:50
D	dřevní moučka; biodegradabilní polymer s podílem škrobu	35:65
E	dřevní moučka; biodegradabilní polymer s podílem škrobu	15:85

Navíc se mnohdy potýkají se špatnými mechanickými vlastnostmi pro jejich plnohodnotné využití (Broeren et al., 2017; Emadian et al., 2017).

Jak již bylo zmíněno, biodegradabilní polymery díky svému složení představují potenciální zdroj energie. V případě anaerobního rozkladu vzniká bioplyn, který lze dále využít. Ze skládek tuhých odpadů je bioplyn také produkován, nicméně v nedostatečné kvalitě. Bioplynové stanice dokážou optimalizovat proces vzniku energeticky významného methanu a efektivně produkovat tepelnou i elektrickou energii, případně vtlačet biomethan do plynárenské sítě (CZ Biom – České sdružení pro biomasu, 2015; Dohányos, 1998; Moravec, 2019).

Dolci (2022) ve své studii sleduje dva typy bioplastových sáčků bez upřesnění složení. Byla testována anaerobní rozložitelnost jednotlivých materiálů a také kofermentace s papírovými sáčky. Bioplastové materiály vykazovaly dobrou rozložitelnost (vyšší než 71 %), naopak při kofermentaci se rozložitelnost snížila o 27 %. Italská studie pak sledovala bioplasty v mezofilním prostředí, v němž nedošlo k uspokojivému rozkladu materiálů.

Na bioplasty s obsahem škrobu se zaměřila práce Cai et al. (2021). Termoplastický škrob byl mísen s kaučukem, a kromě materiálových vlastností byla pozorována také anaerobní rozložitelnost. Přítomnost škrobu zvyšovala degradovatelnost, nicméně v důsledku přítomnosti kaučuku nedošlo k dalším fázím rozkladu a materiály byly špatně biodegradovatelné.

2 Experimentální část

2.1 Testované materiály

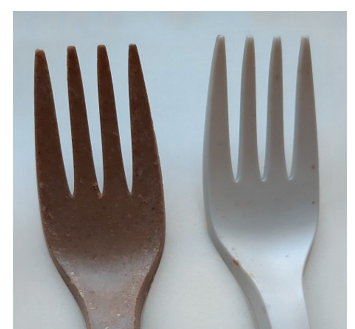
Testovali jsme celkem pět materiálů dodaných výrobcem jednorázových gastronomických pomůcek. Čtyři vzorky obsahovaly biodegradabilní polymer na bázi škrobu (BDP) speciálně vyvíjený pro tyto účely, pátý vzorek byl použit jako referenční materiál pro srovnání rozložitelnosti škrobového polymeru a syntetického polypropylenu. Byla testována anaerobní rozložitelnost pomocí methanogenních testů v termofilních a mezofilních podmínkách a byla sledována kvalita produkovaného bioplynu. (**Tab. 2.1**)

Vzorky byly nasazeny v triplikátech. První sada (materiály A, B a C) (**Obr. 2.1**) byla testována v termofilních podmínkách (55 °C), druhá (materiály D a E) (**Obr. 2.2**) v termofilních a mezofilních (35 °C).



▲ Obrázek 2.1: První sada jednorázových příborů – A, B, C

Obrázek 2.2: Druhá sada jednorázových příborů – D, E



2.2 Testy anaerobní rozložitelnosti

Rozložitelnost materiálů byla stanovena pomocí testů anaerobní biologické rozložitelnosti dle ČSN EN ISO 14853:2018 s modifikací pro termofilní podmínky. Rozklad probíhá bez přístupu kyslíku, kdy činností mikroorganismů dochází k rozložení organické hmoty na bioplyn, tedy metan a oxid uhličitý.

Vzorky byly kultivovány při teplotě 55 °C pro termofilní a 35 °C mezofilní proces v plynotěsných sérových lahvích o objemu 120 ml, do kterých bylo nadávkováno inokulum a testovaný materiál. Jejich charakteristiku přináší **Tab. 2.2** a **2.3**. Jako inokulum byl použit termofilní či mezofilní anaerobní kal z čistírenských stabilizačních nádrží. Dávka polymerního vzorku byla zvolena tak, aby se specifická dávka substrátu pohybovala v rozmezí od 0,5 do 1 g/g (CHSK, NLorg).

Tabulka 2.2: Charakteristika substrátů (CHSK dichromanovou metodou)

Testované materiály	CHSK [g/kg]
A	1433
B	920
C	1142
D	1211
E	1112

Tabulka 2.3: Charakteristika použitého inokula

Testované materiály	Inokulum	NL _{org} [g/l]
A, B, C	1 (termofilní)	5,98
D, E	2 (termofilní)	7,25
D, E	3 (mezofilní)	11,2

Rozkladný proces je charakterizován produkcí bioplynu. Měření probíhalo volumetricky v pravidelných intervalech a ukončeno poté, co substrátová produkce bioplynu se s časem neměnila.

Testy anaerobní rozložitelnosti byly vyhodnoceny vzhledem ke vstupním hodnotám CHSK. Pro výpočet rozložitelnosti materiálů byl použit poměr objemu substrátové produkce bioplynu k objemu teoretické produkce bioplynu, viz rovnice (1):

$$\text{rozložitelnost} = \frac{V(BP)_{\text{substr}}}{V(BP)_{\text{teor}}} \cdot 100 \tag{1}$$

kde $V(BP)_{\text{substr}}$ je objem bioplynu, který vznikl rozkladem substrátu a $V(BP)_{\text{teor}}$ je předpokládaná produkce bioplynu při stoprocentním rozkladu substrátu.

Teoretická produkce bioplynu byla vypočítána z CHSK přidaného substrátu na základě předpokladu, že k úplné oxidaci methanu vzniklého rozkladem výchozí látky je potřeba shodné množství kyslíku jako k oxidaci původního substrátu. Teoretická hodnota CHSK vzniklého methanu je tedy rovna naměřené hodnotě CHSK. Vztahy (2) až (6) shrnují výpočet $V(BP)_{\text{teor}}$ (Dohányos, 1998).

$$CHSK_{\text{substrát}} = CHSK_{\text{methan}} \tag{2}$$

$$1 \text{ mol } CH_4 (16 \text{ g } CH_4) \dots \dots \dots 2 \text{ moly } O_2 (64 \text{ g } CHSK) \tag{3}$$

$$1 \text{ g } CHSK \dots \dots \dots 0,25 \text{ g } CH_4 \text{ (tj. } 0,4211 \text{ } CH_4) \tag{4}$$

(pro reálné podmínky: teplota 55 °C, tlak 101,3 kPa)

$$1 \text{ g } CHSK \dots \dots \dots 0,601 \text{ l } BP \tag{5}$$

(pro reálné podmínky: teplota 55 °C, tlak 101,3 kPa, za předpokladu, že CH_4 je zastoupen ze 70 %)

$$V(BP)_{\text{teor}} = 0,601 \cdot CHSK \tag{6}$$

(pro reálné podmínky: teplota 55 °C, tlak 101,3 kPa, za předpokladu, že CH_4 je zastoupen ze 70 %)

2.3 Kvalita produkovaného bioplynu

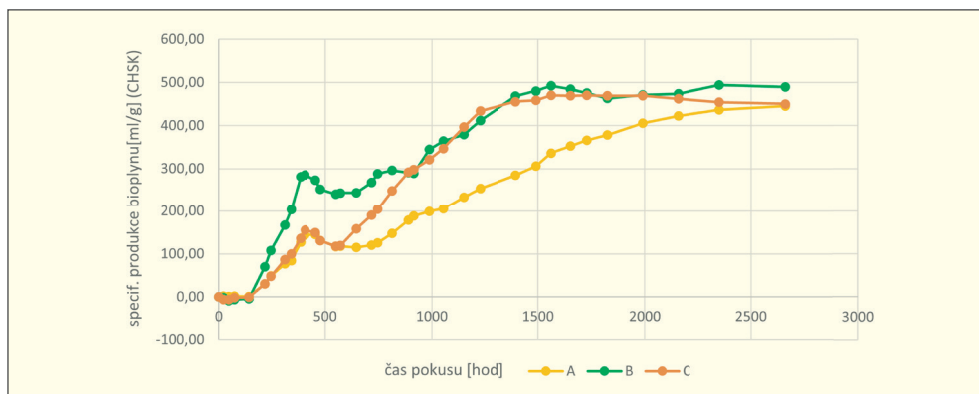
Složení vyprodukovaného bioplynu bylo sledováno na plynovém chromatografu Shimadzu 2014 s detektorem TCD (detektor vodivosti tepla), nosný plyn helium s průtokem 30 ml/min, náplňová kolona – náplň Hayesep D 80/100 nm velikost částic.

3 Výsledky a diskuse

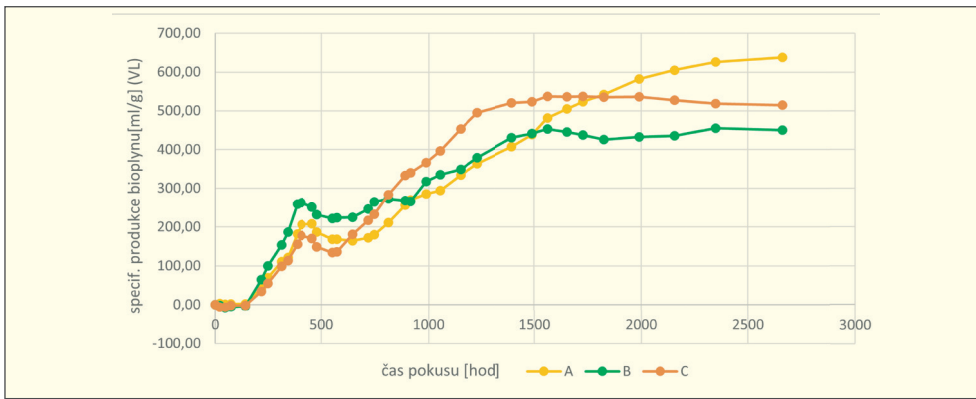
3.1 Test rozložitelnosti

Obrázek 3.1 zobrazuje průběh specifické produkce bioplynu vztažené k CHSK, tedy oxidovatelnému podílu, pro materiály A, B a C. Je zřejmé, že materiály prošly dvěma fázemi rozkladu. První maximum nastalo okolo 400. hodiny, kdy nejvyšší produkci vykazoval materiál B (dřevní moučka; polypropylen 50:50). Vzorky s obsahem BDP vykazovaly totožný průběh. Následovalo zpomalení, které bylo pravděpodobně zapříčiněno vyčerpáním snadno dostupné organické složky nebo potřebou biomasy adaptovat se na další fázi degradace. Produkce začala opět narůstat okolo 600. hodiny, přičemž nejrychlejší nástup měl vzorek C (dřevní moučka; BDP 50:50), jehož hlavní fáze rozkladu proběhla do 1200. hodiny. Vzorek A (BDP) vykazoval nejpomalejší degradaci, pravděpodobně u něj došlo k silné inhibici biomasy uvolněním aditiv přidávaných pro zlepšení materiálůvých vlastností.

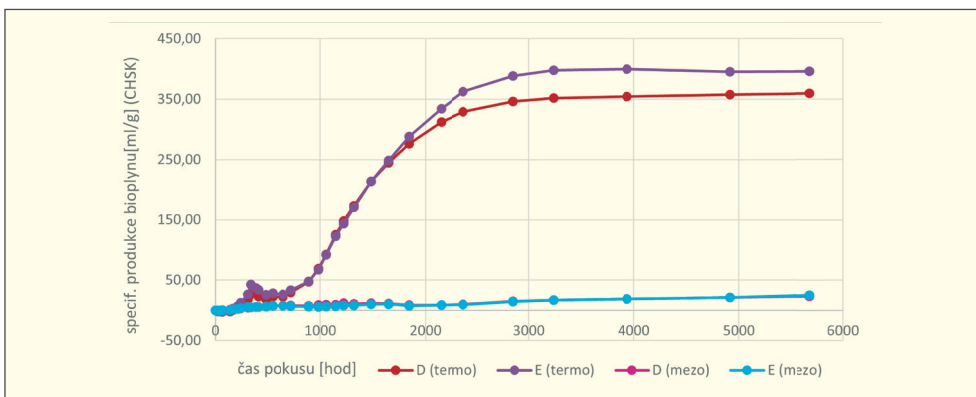
Specifická produkce vztažená k CHSK vzorku, a tudíž rozložitelnost biologicky dostupného organického podílu, byla u všech materiálů srovnatelná. Na nedegradovatelné organické části se podílí složky



Obrázek 3.1: Závislost specifické produkce bioplynu vztažené na CHSK pro materiály A, B, C v termofilních podmínkách



Obrázek 3.2: Závislost specifické produkce bioplynu vztažené na VL pro materiály A, B, C v termofilních podmínkách



Obrázek 3.3: Závislost specifické produkce bioplynu vztažené na CHSK pro materiály D, E v termofilních a mezofilních podmínkách

dřevní moučky jako např. lignin. Zároveň vzorky obsahovaly anorganický podíl, jenž není z důvodu biologické nerozložitelnosti zahrnutý do hodnocení, nicméně během biodegradace dochází k jeho uvolnění a rozpadu (viz **Obr. 3.1**).

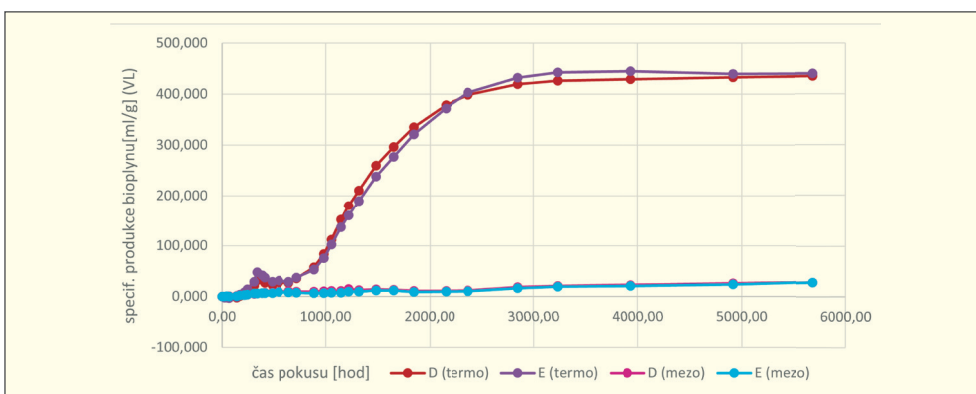
Při vyjádření produkce bioplynu k veškerým látkám (VL), tedy hmotnosti výchozího materiálu (viz **Obr. 3.2**), je patrné, že nejvyššího rozkladu jako celku dosáhl materiál A, který má největší zastoupení rozložitelných složek. Nejnižší degradaci vykazoval materiál B s obsahem polypropylenu.

Obrázek 3.3 zobrazuje průběh rozkladu materiálů D (dřevní moučka; BDP 35:65) a E (dřevní moučka; BDP 15:85) v termofilních a mezofilních podmínkách. Produkce bioplynu v mezofilních podmínkách byla minimální a degradace v tomto prostředí byla neúspěšná. V termofilním kalu rozklad probíhal podobně jako v případě první řady materiálů. I zde jsou patrné dvě fáze rozkladu s prvním maximem okolo 400. hodiny. Materiál E s vyšším podílem BDP dosáhl vyšší rozložitelnosti (viz **Obr 3.3**).

Při vztažení specifické produkce k veškerým látkám není patrný rozdíl mezi D a E jak v mezofilních, tak v termofilních podmínkách. Materiály jsou tedy jako celek shodně rozložitelné bez ohledu na množství oxidovatelných látek za podmínek CHSK dichromanovou metodou (viz **Obr. 3.4**).

Srovnání všech materiálů přináší **Tab. 3.1**. Protože příprava jednotlivých sad vzorků probíhala za rozdílných technologických podmínek (jiný způsob namletí dřevní frakce, odlišné teplotní a tlakové podmínky při vstřikování do forem), je třeba tyto materiály porovnávat s přihlédnutím k těmto skutečnostem.

V první sadě vykazoval nejvyšší rozložitelnost oxidovatelného podílu materiál B, která pravděpodobně nebyla omezena přítomností aditiv díky absenci BDP. Při porovnání materiálů A a C je zřejmé, že směs s dřevní moučkou má vyšší rozložitelnost i přes obsah špatně rozložitelných složek. Přítomnost většího podílu BDP pravděpodobně zpomaluje průběh rozkladu v důsledku uvolnění aditiv, která mohou na biomasu působit inhibičně v takové míře, že není kompenzována ani vyšším obsahem dobře rozložitelného škrobu.



Obrázek 3.4: Závislost specifické produkce bioplynu vztažené k VL pro materiály D, E v termofilních a mezofilních podmínkách

Tabulka 3.1: Porovnání rozložitelnosti materiálů a výtěžnosti bioplynu

Vzorek	A	B	C	D	E	D	E
	termofilní kal					mezofilní kal	
rozložitelnost [%]	63	76	66	51	56	4	4
výtěžnost bioplynu [l/g] (BP, CHSK)	0,445	0,459	0,463	0,359	0,396	0,023	0,025
výtěžnost bioplynu [l/g] (BP, VL)	0,638	0,451	0,514	0,435	0,440	0,028	0,028

Ve druhé sadě vykazuje při termofilních podmínkách lepší rozložitelnost materiál E, který obsahuje nižší obsah dřevní moučky než materiál D. Zde se zrcadlí vliv ligninu a dalších špatně rozložitelných složek. Za mezofilních podmínek k rozkladu nedošlo.

V obou sadách bylo dosaženo velmi podobných výsledků výtěžnosti bioplynu vztážené k CHSK, což značí, že oxidovatelný podíl všech materiálů je srovnatelně přístupný biologickému rozkladu. Větší rozdíly jsou patrné při vyjádření k celkové hmotnosti (VL), kde jsme nejvyšší hodnotu zaznamenali u materiálu A (bez přídavku dřevní moučky), nejnižší naopak u B, neboť oxidovatelný podíl je v tomto materiálu nejnižší.

Srovnáme-li materiály napříč sériemi, můžeme pozorovat, že první sada byla více produktivní a lépe rozložitelná. Zde se odráží vliv technologie výroby (namletí dřevní moučky), která byla v prvním případě lépe zpřístupněna pro mikroorganismy. Dopad na sníženou produktivitu materiálů D a E mohly mít rovněž odlišné výrobní podmínky, které ovlivnily celkovou krystalickou strukturu polymeru.

3.2 Složení produkovaného bioplynu

Největší zastoupení methanu v produkovaném bioplynu měla směs B, a to 69 %, (Tab. 3.2) což představuje vysoký energetický potenciál. Materiály obsahující BDP vykazovaly i přes rozdílné složení a podmínky výroby podobnou kvalitu. Obsah methanu se pohyboval od 59 do 61 %, což nedosahuje optimálních hodnot pro požadovanou výhřevnost bioplynu (Dohányos, 1998).

Tabulka 3.2: Zastoupení methanu v bioplynu produkovaném testovanými materiály

Materiál	CH ₄ [%]
A	59
B	69
C	60
D (termofil)	61
E (termofil)	59

3.3 Sledování mechanického rozpadu materiálu C

Na obrázcích 3.5 a 3.6 je patrný postupný rozpad vzorku C během 70 dnů inkubace v termofilních anaerobních podmínkách. Po třech týdnech se vzorek rozpadal pod mírným tlakem (např. mnutím mezi prsty), po padesáti dnech samovolně. Obrázek 3.5 zobrazuje materiál po 70 dnech degradace, kdy je již v práškové formě. Mechanický rozpad vyvolaný činností mikroorganismů a podpořený zvýšenou teplotou a dalšími podmínkami kultivace předbíhá rozklad biologický projevující se vývinem bioplynu. Toto mechanické narušení materiálu však usnadňuje přístup biomasy a biologický rozklad tak potencuje.

3.4 Materiály v reálném prostředí

Testy materiálů probíhaly v extrémních podmínkách, které se běžně v přírodě nevyskytují, tj. bez přístupu vzduchu, při teplotě 55 °C. Toto prostředí bylo zvoleno pro posouzení jejich energetického potenciálu při jejich případné likvidaci v bioplynových stanicích. Výzkum pokračuje sledováním chování materiálů v méně intenzivních podmínkách, jako je kompost nebo vodní prostředí.

4 Závěr

Bioplastové materiály, které byly podrobeny testům anaerobní rozložitelnosti, lze považovat dle dosažených výsledků za dobře rozložitelné v termofilním prostředí, v mezofilních podmínkách rozklad neproběhl. První a nejrychlejší fáze rozkladného procesu proběhla během 17 dní, celkový rozklad probíhal tři až čtyři měsíce v závislosti na druhu vzorku.

Produkovaný bioplyn dosahoval poměrně vysokých koncentrací methanu, která se pohybovala v rozmezí 59 až 69 % v závislosti na složení materiálu. Nejvyšší výtěžnost bioplynu měl čistý biodegradabilní polymer na bázi škrobu, který neobsahoval špatně rozložitelné části dřevní moučky. Nejvyšší rozložitelnost oxidovatelného podílu vykazovala směs dřevní moučky a polypropylenu.

U vzorků obsahujících BDP pravděpodobně docházelo k inhibici biomasy v důsledku přítomnosti aditiv. Ve směsích se rovněž projevil vliv ligninu a dalších špatně degradovatelných složek dřeva, které rozložitelnost snižovaly. Byl pozorován významný vliv způsobu namletí dřevní frakce a rozdílných teplotních a tlakových podmínek při výrobě.



Obrázek 3.5: Materiál C (zleva doprava) původní, po 21 a 50 dnech inkubace

Obrázek 3.6: Materiál C po 70 dnech inkubace

Testované materiály mají potenciál pro další vývoj rozložitelných bioplastů, které by mohly být průmyslově vyráběny. Zároveň v sobě ukrývají zdroj energie, který by mohl být využit poté, co bioplasty doslouží původnímu účelu.

5 Literatura

- Adamcová, D.; Vavrková, M., 2014. *Biodegradation of degradable/biodegradable plastic material in controlled composting environment*. Polish Journal of Environmental Studies 23(5), 1465–1474.
- Blettler, M. C. M.; Abrial, E.; Khan, F. R.; Sivri, N.; Espinola, L. A., 2018. *Freshwater plastic pollution: Recognizing research biases and identifying knowledge gaps*. Water Research 143, 416–424. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.015>
- Broeren, M. L. M.; Kuling, L.; Worrell, E.; Shen, L., 2017. *Environmental impact assessment of six starch plastics focusing on wastewater-derived starch and additives*. Resources, Conservation and Recycling 127, 246–255. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.09.001>
- Cai, Z.; Čadek, D.; Šmejkalová, P.; Kadeřábková, A.; Nová, M.; Kuta, A., 2021. *The modification of properties of thermoplastic starch materials: Combining potato starch with natural rubber and epoxidized natural rubber*. Materials Today Communications 26, 101912. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101912>
- Carbery, M.; O'Connor, W.; Palanisami, T., 2018. *Trophic transfer of microplastics and mixed contaminants in the marine food web and implications for human health*. Environment International 115, 400–409. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.03.007>
- CZ Biom – České sdružení pro biomasu, 2015. *Další možnosti využití bioplynu*. Biom.cz.
- Dohányos, M. (Ed.), 1998. *Anaerobní čistírenské technologie*, Vyd. 1. ed. NOEL 2000, Brno.
- Dolci, G.; Venturelli, V.; Catenacci, A.; Ciapponi, R.; Malpei, F.; Romano Turri, S. E.; Grosso, M., 2022. *Evaluation of the anaerobic degradation of food waste collection bags made of paper or bioplastic*. Journal of Environmental Management 305, 114331. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114331>
- Emadian, S. M.; Onay, T. T.; Demirel, B., 2017. *Biodegradation of bioplastics in natural environments*. Waste Management 59, 526–536. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.006>
- Encyclopaedia Britannica, 2021. *Plastics*. <https://www.britannica.com/science/plastic> (viděno 23. 3. 2022).
- Eriksen, M.; Lebreton, L. C. M.; Carson, H. S.; Thiel, M.; Moore, C. J.; Borrero, J. C.; Galgani, F.; Ryan, P. G.; Reisser, J., 2014. *Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea*. PLOS ONE 9(12), e111913. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913>
- Eriksen, M.; Mason, S.; Wilson, S.; Box, C.; Zellers, A.; Edwards, W.; Farley, H.; Amato, S., 2013. *Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes*. Marine Pollution Bulletin 77(1), 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.10.007>
- European bioplastics e.V., 2022. *Bioplastic materials*. European Bioplastics.
- European Bioplastics e.V., 2022. *Biodegradable plastics*. European Bioplastics.
- Faure, F.; Demars, C.; Wieser, O.; Kunz, M.; Alencastro, L. F. de; Faure, F.; Demars, C.; Wieser, O.; Kunz, M.; Alencastro, L. F. de, 2015. *Plastic pollution in Swiss surface waters: nature and concentrations, interaction with pollutants*. Environ. Chem. 12(5), 582–591. <https://doi.org/10.1071/EN14218>
- Free, C. M.; Jensen, O. P.; Mason, S. A.; Eriksen, M.; Williamson, N. J.; Boldgiv, B., 2014. *High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake*. Marine Pollution Bulletin 85(1), 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.001>
- González-Mariño, I.; Ares, L.; Montes, R.; Rodil, R.; Cela, R.; López-García, E.; Postigo, C.; López de Alda, M.; Pocurull, E.; Marcé, R. M.; Bijlsma, L.; Hernández, F.; Picó, Y.; Andreu, V.; Rico, A.; Valcárcel, Y.; Miró, M.; Etxebarria, N.; Quintana, J. B., 2021. *Assessing population exposure to phthalate plasticizers in thirteen Spanish cities through the analysis of wastewater*. Journal of Hazardous Materials 401, 123272. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123272>
- Huang, S. J.; Bitritto, M.; Leong, K. W.; Pavlisko, J.; Roby, M.; Knox, J. R., 1978. *The effects of some structural variations on the biodegradability of step-growth polymers*, In: Stabilization and Degradation of Polymers, Advances in Chemistry. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. <https://doi.org/10.1021/ba-1978-0169.ch017>
- Chandra, R.; Rustgi, R., 1998. *Biodegradable polymers*. Progress in Polymer Science 23(7), 1273–1335. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00039-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00039-7)
- Imhof, H. K.; Ivleva, N. P.; Schmid, J.; Niessner, R.; Laforsch, C., 2013. *Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles*. Current Biology 23(19), R867–R868. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2013.09.001>
- Krejčíková, S.; Ostafinska, A.; Šlouf, M., 2018. *Termoplastifikovaný škrob a jeho aplikace*. Chemické listy 112(8), 531–537.
- Moravec, A., 2019. *Začátek „doby biometanové“ v České republice*. Energie 21 (6), 30–31.
- Nair, L. S.; Laurencin, C. T., 2007. *Biodegradable polymers as biomaterials*. Progress in Polymer Science, Polymers in Biomedical Applications 32(8), 762–798. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017>
- Prokopová, I., 2007. *Makromolekulární chemie*, Vyd. 2., přeprac. ed. Vydavatelství VŠCHT, Praha.
- Sanchez, W.; Bender, C.; Porcher, J.-M., 2014. *Wild gudgeons (Gobio gobio) from French rivers are contaminated by microplastics: Preliminary study and first evidence*. Environmental Research 128, 98–100. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2013.11.004>
- Shah, A. A.; Hasan, F.; Hameed, A.; Ahmed, S., 2008. *Biological degradation of plastics: A comprehensive review*. Biotechnology Advances 26(3), 246–265. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.12.005>
- Sharma, S.; Chatterjee, S., 2017. *Microplastic pollution, a threat to marine ecosystem and human health: a short review*. Environ Sci Pollut Res 24(27), 21530–21547. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9910-8>
- Schmidt, C.; Krauth, T.; Wagner, S., 2017. *Export of plastic debris by rivers into the sea*. Environ. Sci. Technol. 51(21), 12246–12253. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02368>
- Schnabel, W., 1981. *Polymer degradation, principles and practical applications*. Carl Hanser Verlag, München.
- Wang, L.; Wu, W.-M.; Bolan, N. S.; Tsang, D. C. W.; Li, Y.; Qin, M.; Hou, D., 2021. *Environmental fate, toxicity and risk management strategies of nanoplastics in the environment: Current status and future perspectives*. Journal of Hazardous Materials 401, 123415. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123415>
- Wright, S. L.; Kelly, F. J., 2017. *Plastic and human health: A micro issue?* Environ. Sci. Technol. 51(12), 6634–6647. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00423>
- Zbyszewski, M.; Corcoran, P. L., 2011. *Distribution and degradation of fresh water plastic particles along the beaches of lake huron, canada*. Water, Air, & Soil Pollution 220(1), 365–372. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0760-6>

Zbyszewski, M.; Corcoran, P. L.; Hockin, A., 2014. *Comparison of the distribution and degradation of plastic debris along shorelines of the Great Lakes, North America*. Journal of Great Lakes Research 40(2), 288–299. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2014.02.012>

Zvolská, 2019. *Optimalizace vlastností plněného termoplastického škrobu* (Bakalářská práce). VŠCHT v Praze, Fakulta chemické technologie, Praha.