



# Environmentálne degradovateľné polyméry v odpadovom hospodárstve

dizertačná práca

**Daniel Lešinský**

**Školiteľ:** Prof. I. Beseda

**Školiteľ špecialista:** Prof. D. Bakoš

Fakulta ekológie a environmentalistiky pri TU vo Zvolene,  
Katedra Environmentálneho inžinierstva





# Čo sú environmentálne degradovateľné polyméry?

**Environmentálne – biologicky degradovateľné polyméry (BDP) sú plastické látky, ktoré sa pôsobením biologickej aktivity mikroorganizmov rozkladajú na CO<sub>2</sub>, vodu a ostatné prvky. Tieto prvky sa následne viažu do tkanív mikroorganizmov. Tak sa uzatvára kolobeh živín a energie podobný prírodným cyklom.**



# I. Úvod



## ■ **Prečo BDP?**

- odpadové hospodárstvo, obnoviteľné zdroje

## ■ **Aké BDP poznáme?**

- BDP na báze obnoviteľných, syntetických a mixovaných materiálov

## ■ **Ciele dizertačnej práce.**

- a výsledky experimentov degradovateľnosti a ekotoxicity BDP



# Prečo BDP?



- 1, Biodegradovateľné obaly a odpadové hospodárstvo**
- 2, Využitie obnoviteľných materiálov a zníženie produkcie skleníkových plynov**
- 3, Lokalizácia využitia potenciálu – personálneho, technologického a materiálového**



# Aké poznáme BDP?



## 1, BDP na báze obnoviteľných zdrojov

- **priamo extrahované z biomasy**

polysacharidy, proteíny, tuky: Mater-Bi – (Novamont)

- **získavané biochemickými syntézami**

napr. kyselina mliečna, ...: PLA - (Cargill Dow)

**produkované mikroorganizmami**

napr. polyhydroxyalkanoáty, bakteriálna celulóza:

PHA Biomer - (Biomer)



# Aké poznáme BDP?



## 2, BDP na syntetickej báze

### •Estery:

- na báze kopolyesterov (Ecoflex - BASF)
- na báze polykaprolaktónu (CAPA - Solvay)
- na báze polyesteramidov (BAK- Bayer)
- na báze polyesterov (Biomax - DuPoint)...

## 3, BDP kombinované

- zmesi oboch spomenutých skupín polymérov (KPK, FCHPT - STU Bratislava – PVA/CH)



# LOGO – compostable (kompostovateľné)







# Ciele dizertačnej práce



1. Zmapovanie súčasného stavu plastov v odpadovom hospodárstve SR
2. Spracovanie prehľadu o vyrábaných EDP v regióne strednej Európy a u nás, ako aj stavu výskumu v oblasti EDP.
3. Analýza legislatívy v EU a SR v oblasti EDP a stavu jej zavádzania do praxe.
4. Inventarizácia možných vplyvov BDP v životnom prostredí.
- 5. Hodnotenie biodegradability a testovanie ekotoxicity na Slovensku vyvíjaného BDP - PVA/CH v spolupráci CHTF STU BA a inštitútu IFA v Tullne (Rakúsko).**



# Hodnotenie biodegradovateľnosti a ekotoxicity na Slovensku vyvíjaného BDP - PVA/CH

- **Testovaný materiál**
  - **Metodika**
  - **Výsledky**



# Testovaný materiál



- PVA/CH (polyvinylalkohol/ hydrolyzát kolagénu) vo vode rozpustná zmes polyméru s rôznym pomerom obsahu hydrolyzátu kolagénu: HK/70/193 - 16,8%, HK/92/260 - 12,5%, HK/76/199 - 0%
- Hydrolyzát kolagénu (materiál biogénneho pôvodu) bol získaný upravenou hydrolyzou odpadu kožiarskeho priemyslu v ČR – (Zlín, FT Univerzity Tomáše Bati)

# Testovaný materiál



# Pevnosť PVA/CH



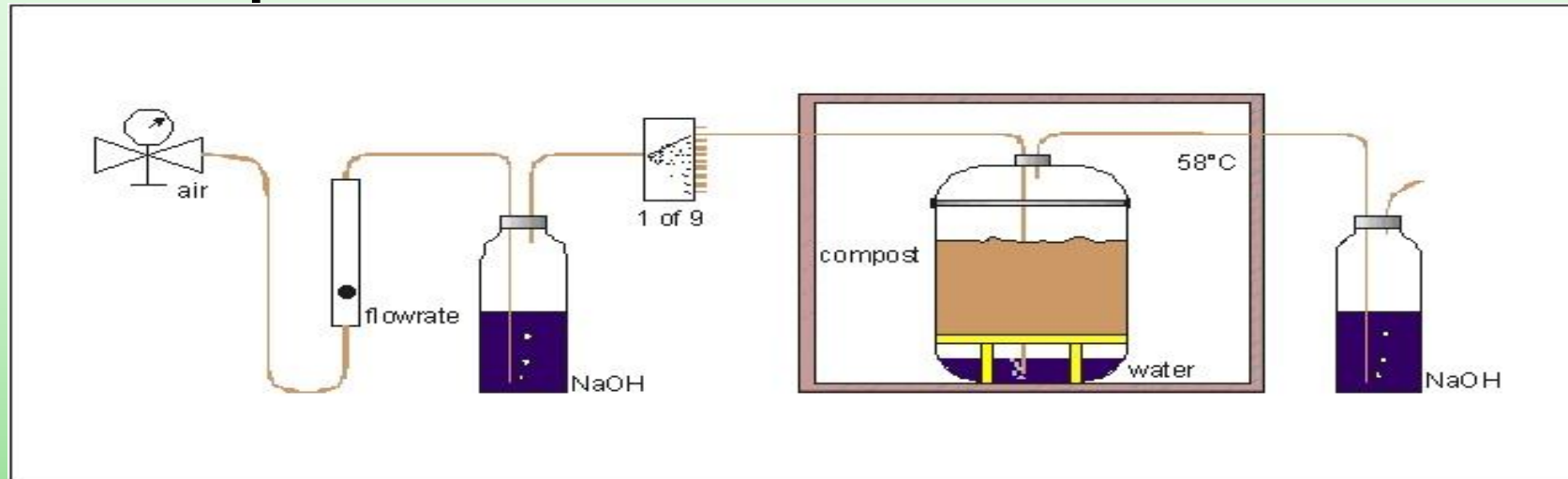


# Metodika - biodegradovateľnosť

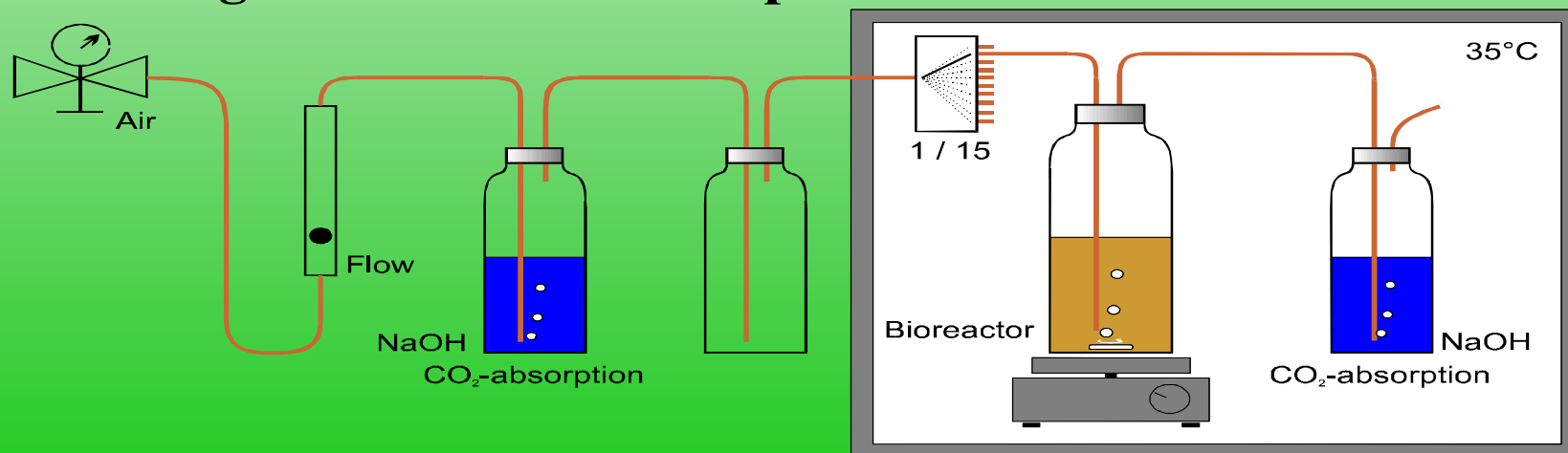


- V komposte: norma **ISO 14 855** resp. **EN 14 046** (Packaging – Evaluation of the ultimate aerobic biodegradability of packaging materials under controlled composting conditions – Method by analysis of released carbon dioxide)
- Vo vodnom prostredí: norma **ISO/FDIS 14 852** (Determination of ultimate biodegradability of plastic materials in an aqueous medium – Method by analysis of evolved carbon dioxide)

## •Kompostovanie



## •Degradácia vo vodnom prostredí





# Test ISO 14 855 resp. EN 14 046 v praxi



Daniel Lešínský: „Biodegradable polymers in waste management“

FEE, TU Zvolen, Slovakia





# Kompostovacie reaktory, časový spínač prevzdušňovania



Daniel Lešínský: „Biodegradable polymers in waste management“

FEE, TU Zvolen, Slovakia



## Test ISO/FDIS 14 852 v praxi



Daniel Lešínský: „Biodegradable polymers in waste management“

FEE, TU Zvolen, Slovakia

# Titračné stanovovanie zachyteného CO<sub>2</sub>



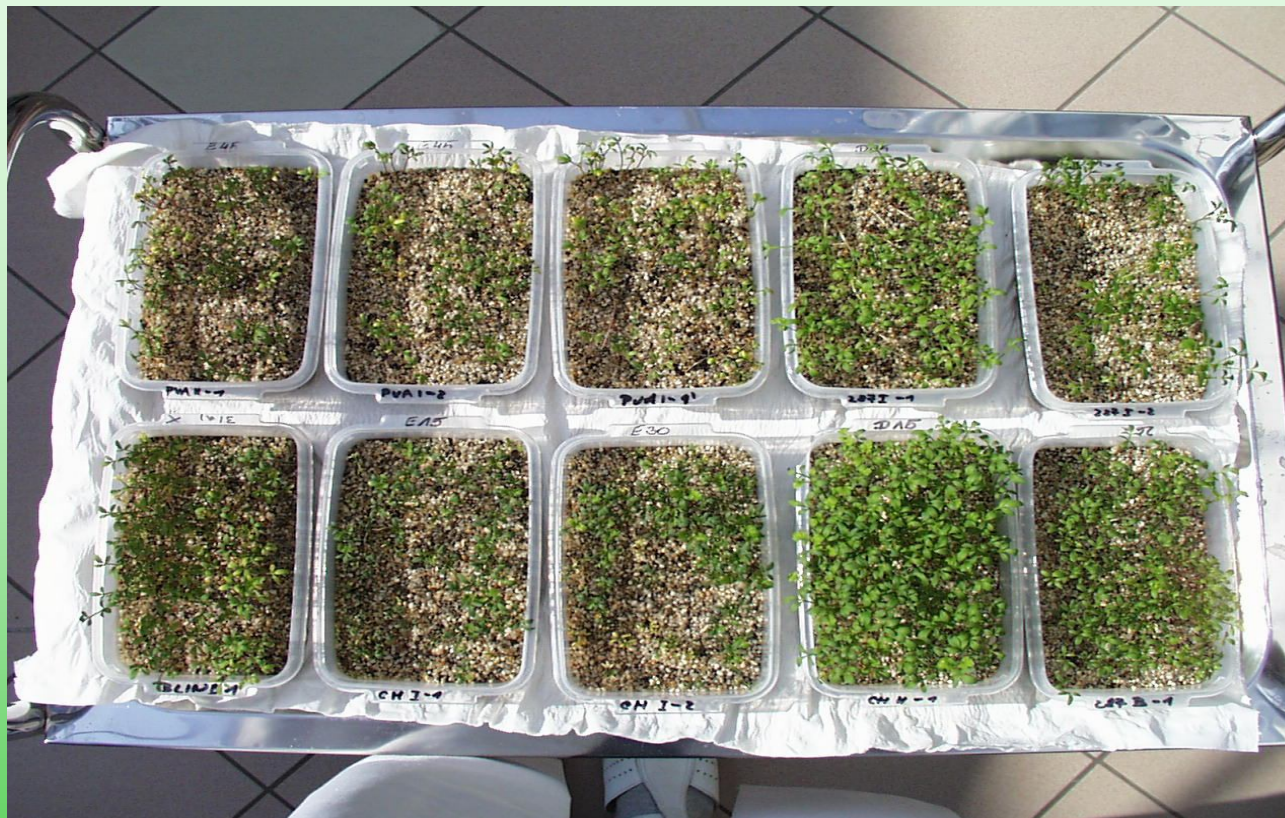
Daniel Lešínský: „Biodegradable polymers in waste management“ FEE, TU Zvolen, Slovakia



# Metodika - ekotoxicita

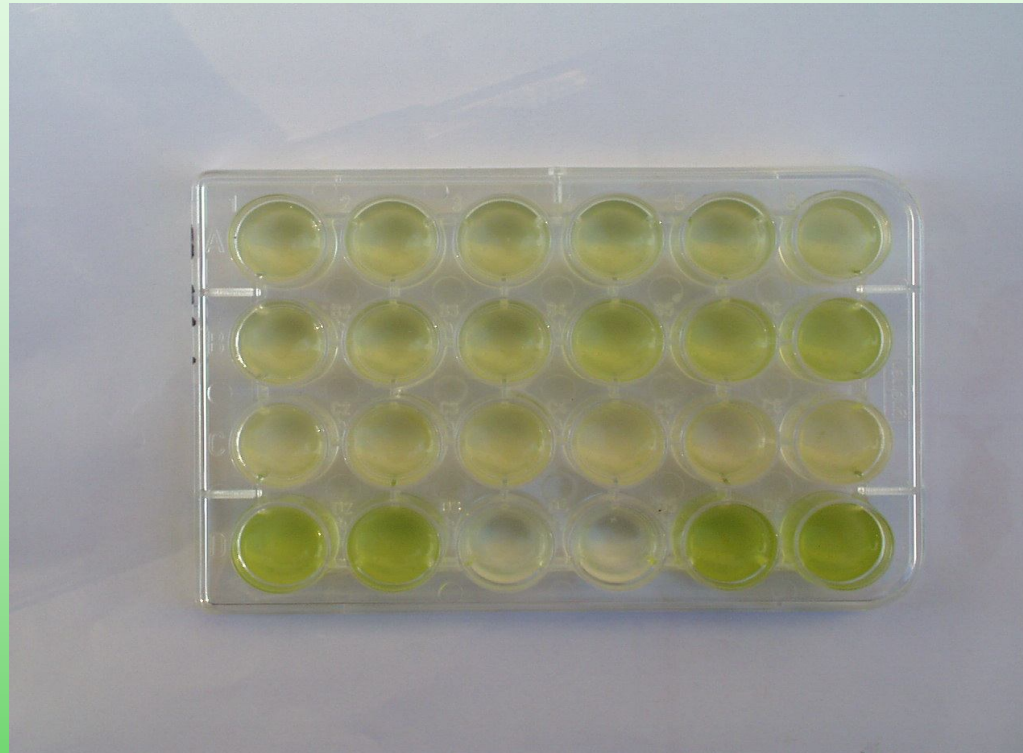


- na vyšších rastlinách - norma **ÖNORM S 2023** (**Untersuchungsmethoden und Güteüberwachung von Komposten**), ktorá vychádza z medzinárodných noriem - OECD 208. Testovanie rastlinnej compatibility zdegradovaných vzoriek v komposte sa skúmalo na Žeruche siatej (*Lepidium sativum*)
- ekotoxicita skúmaná na dafniách (*Daphnia magna*) **OECD 202**, rias (*Selenastrum capricornutum*) **OECD 201** ako aj hodnotením toxického vplyvu na luminiscenčné baktérie (*Vibrio fischeri*) **EN ISO 11348 – 3, resp. DIN 38412**



- Miera ekotoxicity na vyšších rastlinách Žeruche siatej (*Lepidium sativum*) sa kvantifikovala – merala na základe počtu vyklíčených rastlín ako aj hmotnosti vytvorenej biomasy

# Ekotoxická na riasach



- Výsledok ekotoxického vplyvu vzorky vo vodnej fáze na sinice (*Selenastrum capricornutum*). Čím je farba kultúry siníc bledšia v porovnaní so slepím pokusom (vpravo dole), tým je toxický vplyv vzorky silnejší.

- pH, konduktivita, kolorimetria, meranie sušiny, popola, TKN, NO<sub>3</sub>, TOC + DOC, obsah proteínov, ťažké kovy...



ťažké kovy boli stanovené metódou splyňovania v indukčnej plazme IPC-AES (Jobin Yvon 50P) v súlade s európskou normou EN 11 885



# Výsledky



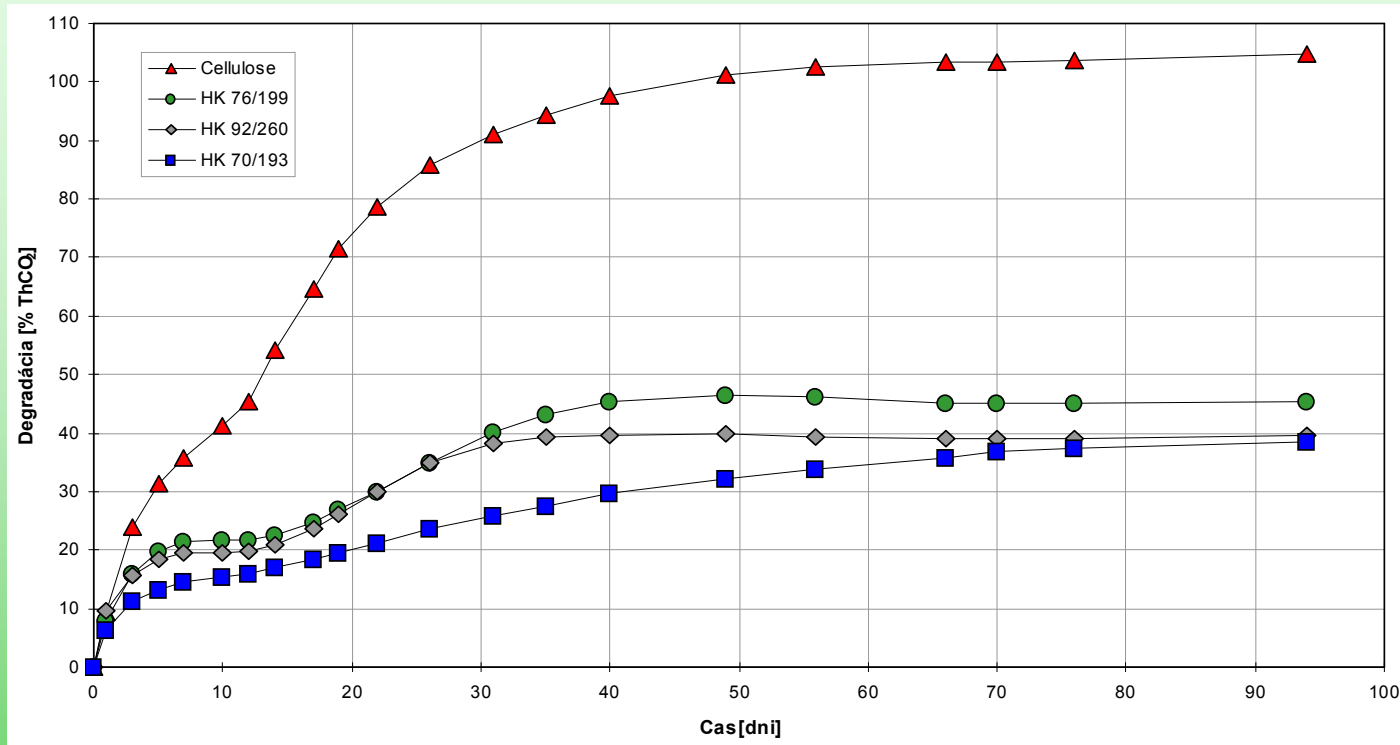
- **Degradovateľnosti**

V komposte, v pôde, v aktívnom vodnom prostredí

- **Ekotoxicity**

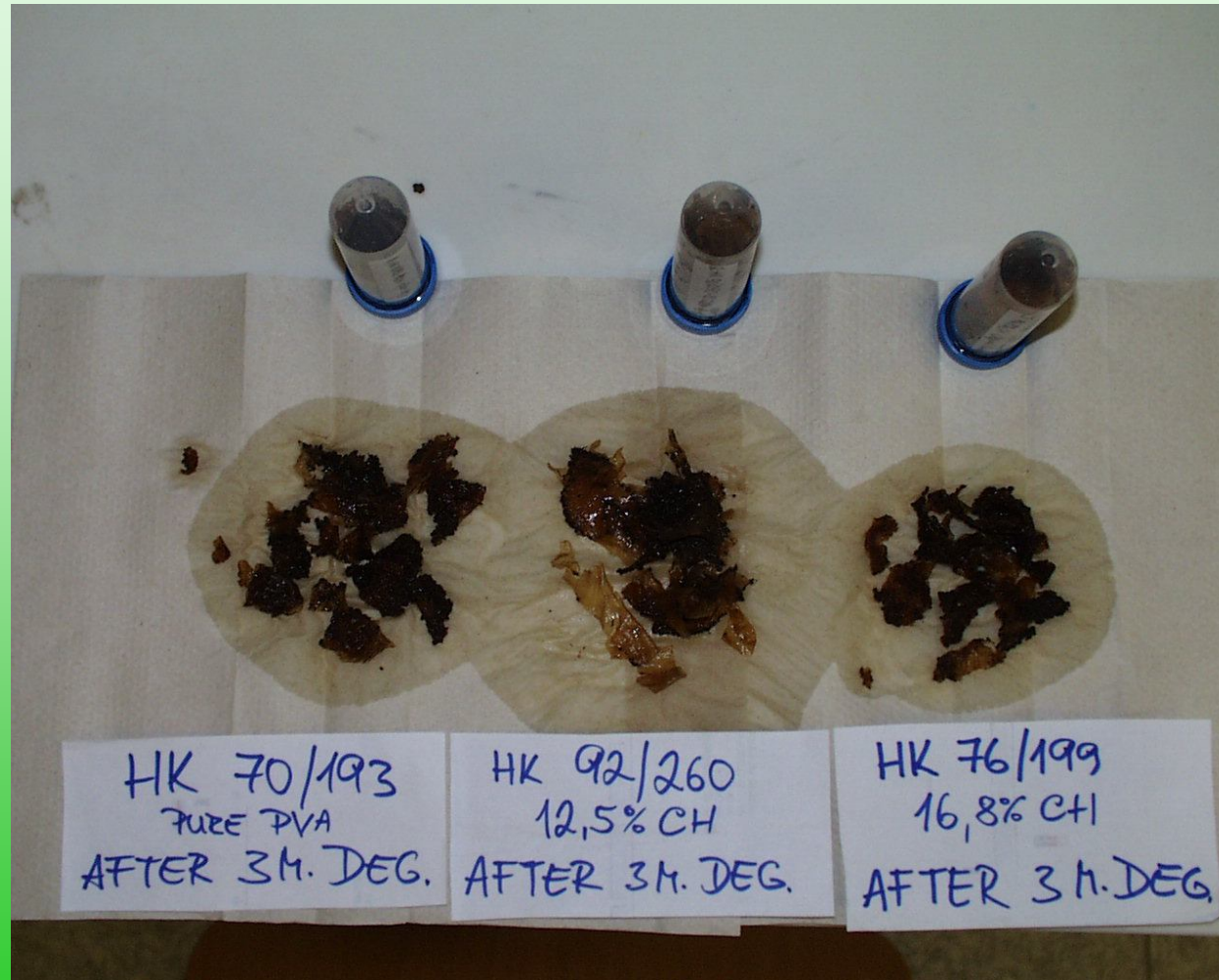
U vyšších rastlín (žerucha siata), u rias (Selenastrum capricornutum) a u mikroorganizmov (dafnie, luminiscenčné baktérie)



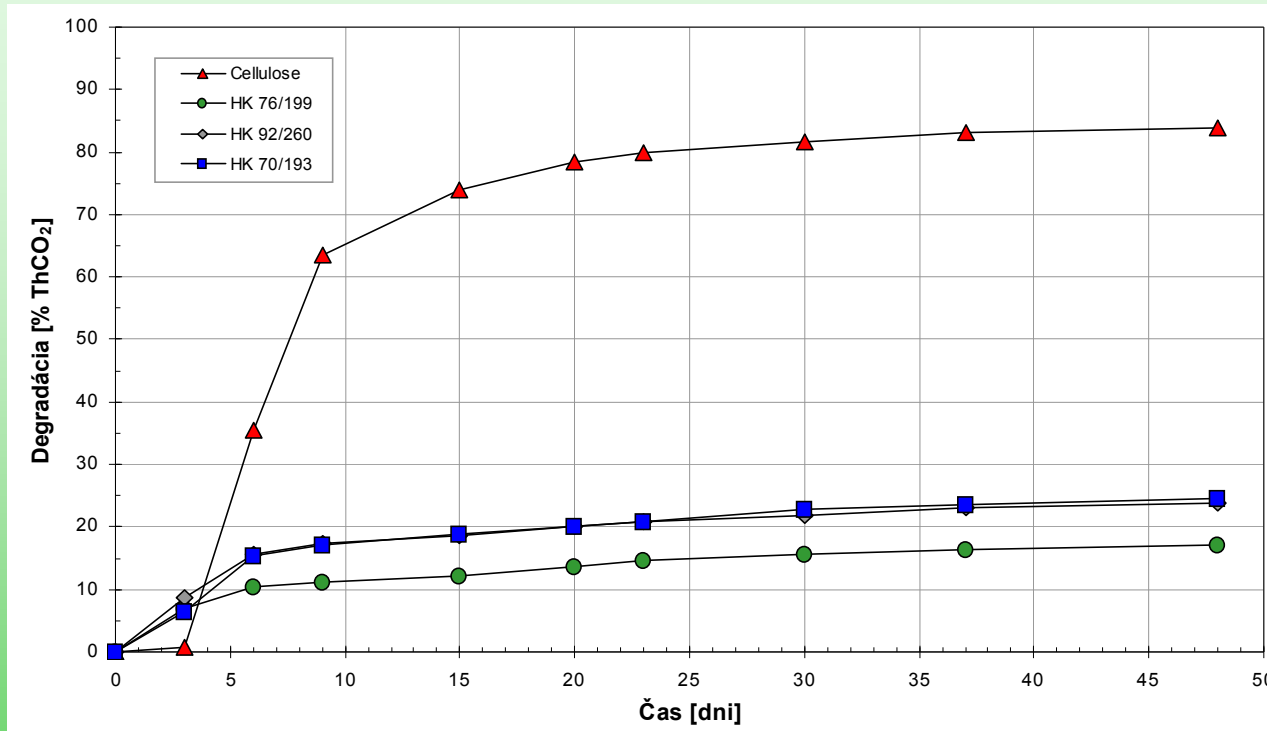


Biologická degradácia PVA/CH v prostredí kompostu. Degradácia je stanovená prostredníctvom zachyteného CO<sub>2</sub> a kalkulovaná voči počiatočnému obsahu C vo vzorkách. Vzorky: HK 76/199 (0% kolagén), HK 92/260 (12,5% kolagén), HK70/193 (16,8 % kolagén), Cellulose – prášková celulóza.

# Nerozpustný PVA v komposte



# Degradovateľnosť vo vodnom prostredí – STURM test1



Biologická degradácia PVA/CH vo vodnom prostredí – STURM test 1. % degradácie uhlíka je kalkulované na základe predýchaného CO<sub>2</sub> zo vzoriek: HK 76/199 (0% kolagén), HK 92/260 (12,5% kolagén), HK70/193 (16,8 % kolagén).



# Analytické stanovenie TOC



Vzorka (% obsahu kolagénu)	TOC štart [mg/l]	TOC koniec [mg/l]	C predýchaný cez CO <sub>2</sub> [%]	C fixovaný v biomase [%]	C nezdegradovaný [%]
1. HK 76/199 (0%)	1290	974	17,0	1,2	74,3
2. HK 92/260 (12,5%)	1253	796	23,9	1,7	61,9
3. HK 70/193 (16,8%)	1243	761	24,5	1,3	60,0
4. celulóza	1063	81	83,9	6,5	1,1
slepý pokus	41	33	-	-	-

Bilancia uhlíka v SUTRM 1 teste, degradácie PVA/CH vo vodnom prostredí. TOC bolo merané v homogenizovanej suspenzii degradačných fliaš vrátane peliet – biomasy. Predýchaný uhlík bol kalkulovaný z periodicky meraného uvoľneného CO<sub>2</sub>, nerozpustná časť uhlíka po 48 dňoch degradácie stanovená z odstredených peliet a rozpustná časť uhlíka z roztoku (supernatant) – tekutej fázy suspenzie.



# Ekotoxická - luminiscenčné baktérie



Vzorka	% Inhibícia	Vzorka	% Inhibícia
CH	7	B 194-1	0
CH 1:1	2	B 194-1 1:1	-8
PVA	-30	C 201-1	-5
PVA 1:1	-25	C 201-1 1:1	-11

Inhibícia aktivity luminiscenčných baktérií. Skúmané vzorky: CH – kolagén (1:1 zriedený s H<sub>2</sub>O), PVA – čistý, práškový PVA (1:1 zriedený s H<sub>2</sub>O), fólie PVA/CH – B 194, C 201; (IFA- VI, 2001).



# Ekotoxická - riasy



meno vzorky STURM 1 test	<i>Inhibícia v %;</i> <i>S.c</i>	m. vz. rozpust. priamo vo vode	<i>Inhibícia v %;</i> <i>S.c</i>	<i>Inhibícia v</i> <i>%;</i> <i>Ch.v</i>
HK/92/260 (12,5)	16,5	PVA 0,5%	- 139	8,7
Celulóza	24	PVA 1%	- 274	- 7,6
HK/70/193 (16,8)	47	kolagén 0,5%	- 1420	- 201,4
HK/76/199 (0)	13	kolagén 1%	- 1699	- 263,2
Slepý pokus	0	287 (12,6) -0,5%	313	226,2

Ekotoxický vplyv vzoriek vo vodnom prostredí na siniciach – *Selenastrum capricornutum* (*S.c.*) resp. *Chlorella vulgaris* (*Ch.v.*). Kladné čísla indikujú inhibíciu záporné stimuláciu aktivity mikroorganizmov. Vzorky: HK/...a 287 sú plastové fólie na báze PVA s rôznym obsahom kolagénu v (0-16,5%), PVA – polyvinylalkohol s údajom koncentrácie v %.



# Ekotoxicita - dafnie



Meno vzorky	Deň-1	Deň - 2	Deň - 3	Deň - 4	inhib. v % (2hý deň)
Slepý pokus	5	5	5	3	0
CH(1%)	0	0	0	0	100
CH (0,5%)	1	0	0	0	100
PVA (1%)	5	5	5	5	0
PVA (0,5%)	5	5	5	5	0
287 (1%)	5	3*	0	0	40
287 (0,5%)	5	4*	0	0	20
Voda z vodovodu	5	5	5	2	0
Prír. voda	5	5	5	5	0

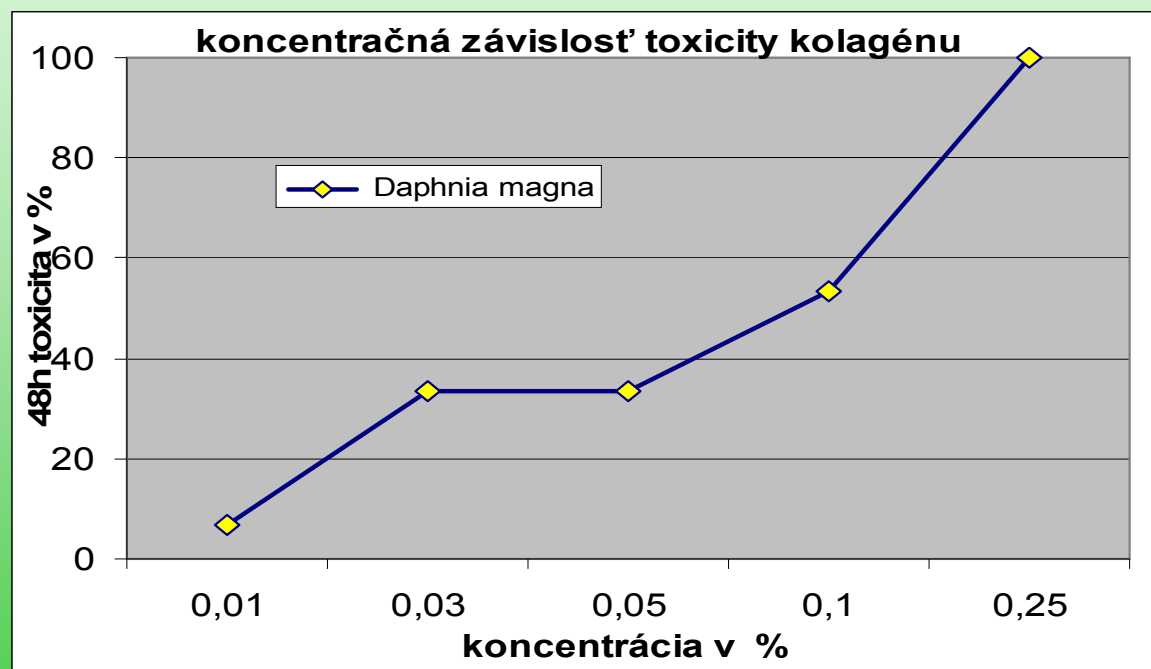
Akútna toxicita vzoriek meraná vo vodnom prostredí dafniami (*Daphnia magna*). Vzorky – CH: kolagén - Hykol E (koncentrácia roztoku), PVA: polyvinylalkohol - PVAL (koncentrácia roztoku), 287: plastová fólia zo zmesi PVA/CH s 12,6% obsahom kolagénu, v (%) je uvedená koncentrácia skúmaného roztoku.



# Toxicita kolagénu na dafniách



Keďže počas experimentov bolo zistené, že najsilnejšie toxické vplyvy má kolagén, resp. fólie s jeho vyšším obsahom, jednou z úloh bolo stanoviť koncentračnú závislosť toxicity kolagénu - Hykolu E, na dafniách.



Závislosť toxicity kolagénu - Hykolu E od jeho koncentrácie vo vodnom prostredí skúmanej na dafniách druhu *Daphnia magna*.





# Ekotoxická na vyšších rastlinách



Vzorka (colagén v %)	Tvorba biomasy (g)	Inibícia (%)	Vzorka (colagen v %)	Tvorba biomasy (g)	Inibícia (%)
1A-HK76/199(0)	4,4	No	1B-HK76/199(0)	7,3	No
2A-HK92/260(12,5)	4,3	No	2B-HK92/260(12,5)	6,5	4,4
3A-HK70/193(16,8)	1,4	22,2	3B-HK70/193(16,8)	6,1	10,3
4A- celulóza	2,1	No	4B-celulóza	5,5	19,1
5A-slepí pokus	1,8	-	5B-slepí pous	6,8	-

Analýza ekotoxicity „podegradačných“ vzoriek kompostu prostredníctvom vyšších rastlín (*Lepidium sativum*) A: podiel neutrálneho substrátu – 50% a podegradačného kompostu danej vzorky – 50%; B: neutrál. substr. – 75% a podegradačný kompost vzorky – 25%; No – nebola zistená žiadna inhibícia ani stimulácia



# Experimentálny záver



**Možno z výsledkov realizovaných experimentov konštatovať, že skúmaný materiál – PVA/CH nemôže byť za daných podmienok považovaný za biodegradovateľný.**

Kedže norma **EN 13 432** o biodegradovateľných materiáloch hovorí, že:

- pomletá vzorka BDP zmiešaná s kompostom musí v definovanom prostredí (pri 58° C,...) zdegradovať **minimálne na 90%** (oproti referenčnej vzorke) do **6 mesiacov**, degradácia meraná produkovaným **CO<sub>2</sub>**.