

# Lahvové testy kompostovatelnosti plastů

**Martina Kopčilová, Jaromír Hoffmann a Markéta Julinová**

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav  
Inženýrství ochrany životního prostředí, nám. TGM 275, 762 72 Zlín,  
e-mail: kopcilova.m@seznam.cz

## Souhrn

Cílem práce je návrh alternativní efektivní metodiky pro hodnocení biologické rozložitelnosti odpadních materiálů přírodního i syntetického původu v prostředí kompostu. Popsaný „lahvový“ test je navržen s přihlédnutím k experimentálních podmínkám standardního postupu ISO 14855, jako analytická koncovka (sledování produkce CO<sub>2</sub>, resp. spotřeby O<sub>2</sub>) je ale využita kapilární plynová chromatografie (CGC). Rozklad je realizován ve směsi kompost + inertní materiál perlit (1:2) při teplotě 58 °C. Vzorky pro CGC jsou odebírány podle potřeby v několikadenních intervalech (dány rychlostí rozkladu, obsahem kyslíku apod.) a výsledky vyjadřovány např. v procentech maximální teoretické produkce CO<sub>2</sub> nebo spotřeby O<sub>2</sub>. Pro popis průběhu rozkladu lze často využít rovnici chemické kinetiky 1. řádu. Výhodou navrženého postupu je při srovnání se standardním postupem jednoduché experimentální uspořádání, možný velký počet souběžných testů, malá spotřeba materiálů, menší pracnost. Může sloužit jako alternativa standardní metodiky.

**Klíčová slova:** kompost, biologická rozložitelnost, kompostovací testy, lahvové kompostovací testy, biodegradovatelné plasty

## Úvod

Otázka nakládání s odpadními plasty se za poslední roky dostala do popředí a význam biodegradabilních polymerních materiálů značně vzrostl. Jejich uplatnění je nejširší tam, kde jejich vlastnosti a cena jsou příznivé jak pro aplikaci, tak pro životní prostředí. K posouzení jejich biologické rozložitelnosti lze využít anaerobní a aerobní testy ve vodném prostředí, aerobní testy v prostředí půdy, kompostu a na inertních materiálech (např. minerál vermikulit). Kompostování se nabízí jako jeden z nejpřirozenějších způsobů zpracování plastových odpadů.

Kompostování je především biooxidativní proces, při kterém za střídavých, převážně aerobních podmínek dochází k přeměně organických látek na oxid uhličitý (CO<sub>2</sub>), vodu, minerální soli a sekundární humusové látky<sup>1</sup>. Přeměnu organické hmoty zajišťuje mnoho aerobních a anaerobních mikroorganismů a vyšších organismů.

Průběh kompostování určuje řada faktorů, jako jsou skladba kompostu, aktivita a druhy mikroorganismů, teplota, pH, vlhkost. Teplota vzniká v důsledku metabolické aktivity a teplota by se měla pohybovat v optimu pro termofilní aerobní mikroorganismy, což je 45 – 65 °C. Skladba kompostu, zejména poměr uhlík:dusík je důležitý pro rozvoj mikroorganismů. Hodnota poměru by měla být mezi 30 – 35<sup>2</sup>. Tento poměr se během správně prováděného kompostování snižuje, což souvisí s přeměnou organického uhlíku na CO<sub>2</sub>. pH obvykle v průběhu kompostování stoupá nad 8 a pak se opět postupně snižuje na cca 7. Důležitá je také velikost částic substrátu, jelikož určuje velikost povrchu přístupnou pro mikroorganismy a společně s vlhkostí má vliv na množství vzduchu v kompostu, a tím na zásobu kyslíku<sup>3</sup>. Doporučovaná vlhkost se pohybuje v rozmezí 50 – 60 %, zvýšená vlhkost je nežádoucí, protože voda zaplňuje póry, vytlačuje kyslík a zpomaluje tak aerobní proces.

Z důvodů hodnocení biologické rozložitelnosti nových polymerních materiálů roste význam a potřeba laboratorních testů. Z tohoto důvodu bylo navrženo několik standardních postupů, které odpovídají reálným podmínkám, ale jsou navrženy tak, aby je bylo možno provádět v laboratorních podmínkách<sup>4-7</sup>. Cílem práce bylo na základě norem, předchozích

prací a zkušeností vytvořit pracovně nenáročnou a efektivní metodiku k průběžnému a celkovému hodnocení biologické rozložitelnosti nových polymerních materiálů.

## Materiál a metody

### Materiál

Mikrokrytalická celulóza: Obchodní označení Avicel (R) PH-101 (velikost částic 50  $\mu\text{m}$ ), výrobce Sigma – Aldrich.

Kys. poly-3-hydroxymáselná (PHB): standardní, za podmínek kompostování dobře biologicky rozložitelná látka, obsah uhlíku 52,46 %,  $\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 1631 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , výrobce Biomer AG, BRD.

Poly- $\epsilon$ -kaprolakton (PCL): standardní, za podmínek kompostování údajně dobře biologicky rozložitelná látka, obsah uhlíku 64,34 %, výrobce Solvay Caprolactones, UK.

Polyethylen (PE): standardní špatně rozložitelná látka, obsah uhlíku 75 %, výrobce Solvay.

Směsný polymer TZ/1/6: polymerní směs na bázi PCL, PVAL a termoplastického škrobu (Tab. I) byla připravena v laboratorních podmínkách na dvoušnekovém vytlačovacím lisu (extrudéru). Granulát byl vyroben na Katedře plastů a kaučuku Fakulty chemické a potravinářské technologie Slovenskej technickej univerzity v Bratislavě.

Tabulka I: Složení směsného polymeru

vzorek	hm.% PCL	hm.% PVAL	hm.% M100	hm.% Glycerolu	hm.% Stearinu III
TZ/1/6	34,46	23,42	27,20	14,64	0,28

Pozn.: PCL ..... poly- $\epsilon$ -kaprolakton

PVAL .... poly(vinyl)alkohol – Mowiol 5-88

M100 .... Meritena 100 – přírodní kukuřičný škrob

### Kompost (Agro CS), použitý v kompostovacích testech

Pro kompostovací testy jsme použili použitý komerčně vyráběný kompost od firmy AGRO CS. Má vysoký podíl organických látek, je vyrobený zkompostováním surovin rostlinného původu s přidavkem dolomitického vápence. Část kompostu byla přeseta přes síto (7 mm) a dozrávána asi 6 týdnů při teplotě 58 °C, 50% vlhkosti za kontinuálního provzdušňování. U kompostu byly stanoveny následující základní charakteristiky (Tab.II.).

Tabulka II.: Charakteristika vyzrálého kompostu

pH	6,0 – 8,5
Těkavé pevné látky	49,47 % (45 %*)
Celkový dusík	0,51 % (0,6 %*)
Celkový uhlík	23,95 %
Celkový fosfor	0,4 %
Nerazložitelné příměsi	max. 2 %

\* hodnoty uváděné výrobcem

### Agroperlit (Agro CS), inertní materiál použitý v kompostovacích testech

Pro zvýšení pórovitosti a vzdušnosti směsi, určené pro kompostování, se používá inertní materiál s obchodním názvem AGROPERLIT (dále jen perlit). Podle charakteristiky firmy AGRO CS se jedná o expandovanou vulkanickou horninu.

Tabulka III.: Charakteristiky inertního materiálu perlit udávané výrobcem

Vlhkost	max. 2 %
pH	6 – 7,5
Obsah částic pod 0,3 mm [%]	max. 15 %
Obsah částic pod 1,4 mm [%]	max. 25 %
Obsah částic pod 1,4 - 4 mm [%]	max. 75 %
Sypná hmotnost	200 kg.m <sup>-3</sup>

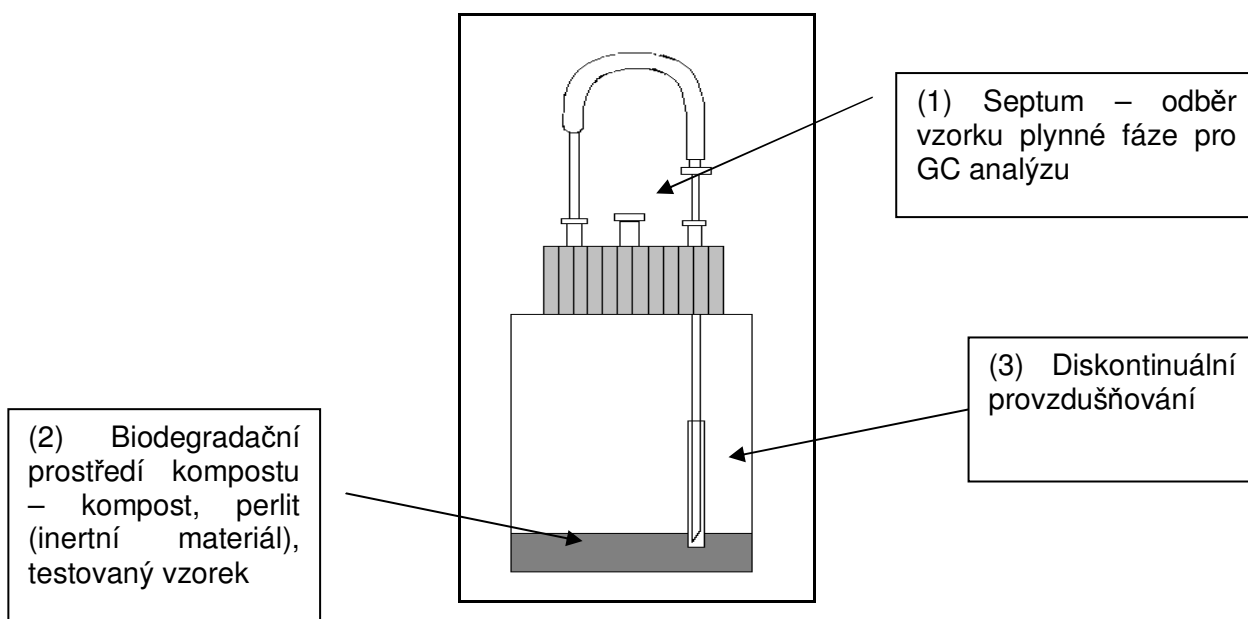
### Modifikovaný respirometrický kompostovací test (ISO 14855)

Biorozložitelnost polymerních směsí v prostředí kompostu se testuje za aerobních podmínek v reakčních lahvích<sup>4,8</sup>. Do reakční lahve (Obr.1) je nadávkováno inokulum (kompost), inertní materiál (perlit) a substrát (polymer). Dávkování substrátu je voleno tak, aby byl zachován poměr 1:6 (substrát : inokulum - vztaženo na aktuální obsah organického uhlíku v kompostu). Vlhkost je upravována přidáním minerálního média<sup>8</sup> na 60 %. Reakční lahve jsou temperovány při teplotě 58 °C.

Při každé sérii experimentů se nasazují reakční lahve se slepým pokusem, s referenční látkou a zkoušeným materiálem. Referenční látky se používají jako pozitivní kontroly testů a patří mezi ně celulóza, kyselina poly-3-hydroxymáselná (PHB) a poly-ε-kaprolakton (PCL).

V průběhu experimentu se sleduje mikrobiální produkce CO<sub>2</sub>. Současně je sledována spotřeba O<sub>2</sub> pro kontrolu zachování aerobních podmínek. Jako analytická koncovka je použita plynová chromatografie. Intervaly stanovení CO<sub>2</sub> a O<sub>2</sub> a následné provzdušnění jsou závislé na průběhu rozkladu a provádí se 1x až 2x týdně.

Reakční lahve (Obr. 1) jsou plynotěsně uzavřeny víčkem se třemi otvory. Prostřední otvor je vybaven septem (1) a je používán k odběru plynné složky v lahvi pro následnou plynově-chromatografickou analýzu. Druhý a třetí (3) otvor slouží k provzdušňování a k případnému udržování požadované vlhkosti uvnitř lahví (přídavkem destilované vody).



### Obrázek 1: Schéma testovací láhve pro stanovení biologické rozložitelnosti za podmínek kompostování (58±1 °C)

#### Analýza CO<sub>2</sub> a O<sub>2</sub> na plynovém chromatografu Agilent 7890A

Byly použity dvě skleněné náplňové kolony délky 1,829 m. Pro stanovení CO<sub>2</sub> byla použita náplň Porapak Q s velikostí částic 80/100 MESH, pro stanovení O<sub>2</sub> molekulové síto 5A s velikostí částic 60/80 MESH. K detekci se používá tepelně vodivostní detektor (TCD), vyhodnocení se provádí metodou přímé kalibrace pomocí standardních směsí programem GC ChemStation. Jako nosný plyn bylo použito helium (He) čistoty 4.6.

#### Analýza CO<sub>2</sub> a O<sub>2</sub> na plynovém chromatografu Chrom 5

Byly použity dvě skleněné náplňové kolony délky 3,6 m s vnitřním průměrem 3 mm. Pro stanovení CO<sub>2</sub> byla použita náplň Porapak R, pro stanovení O<sub>2</sub> molekulové síto 13X, velikost částic obou náplní 80/100 MESH. K detekci byl použit tepelně vodivostní detektor (TCD), vyhodnocení metodou přímé kalibrace pomocí standardních směsí. Signál byl vyhodnocován integrátorem HP 3396A, jako nosný plyn bylo použito helium (He) čistoty 4.6.

#### Zpracování naměřených dat<sup>2</sup>

- *Teoretická produkce CO<sub>2</sub>: ThCO<sub>2</sub> [mmol]*

$$ThCO_2 = \frac{m_{substr.} * \frac{TOC}{100}}{M_c} * 1000 \quad /1/$$

*m<sub>substr.</sub>* ..... navážka substrátu obsahující organický uhlík [g]

*TOC* ..... veškerý organický uhlík ve vzorku substrátu [%]

*M<sub>c</sub>* ..... atomová hmotnost uhlíku [g.mol<sup>-1</sup>]

- *Denní produkce CO<sub>2</sub>: n<sub>CO<sub>2</sub>-denní</sub>* [mmol]

$$n_{CO_2-denní} = \frac{V_g * Amt * 10^{-3}}{V_d * V_m} \quad /2/$$

*Amt* ..... množství CO<sub>2</sub> [μl]

*V<sub>g</sub>* ..... objem plynné fáze v láhvi [ml]

*V<sub>d</sub>* ..... dávkovaný objem plynu z láhve na chromatografickou analýzu [ml]

*V<sub>m</sub>* ..... normální molární objem; V<sub>m</sub> = 22,414 dm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>

- *Substrátová produkce CO<sub>2</sub>: n<sub>CO<sub>2</sub>-substr</sub>* [mmol]

$$n_{CO_2-substr.} = n_{kumul.} - (n_{kumul.})_{sl.p.} \quad /3/$$

*n<sub>kumul.</sub>* ..... kumulativní produkce CO<sub>2</sub> [mmol]

*(n<sub>kumul.</sub>)<sub>sl.p.</sub>* ..... průměrná hodnota (ze 4 stanovení) kumulativní produkce slepého pokusu [mmol]

- *Procentuální odstranění CO<sub>2</sub>: DCO<sub>2</sub> [%]*

$$DCO_2 = \frac{n_{CO_2-substr.}}{ThCO_2} * 100 \quad /4/$$

*CO<sub>2</sub>-substr.* ..... substrátová produkce CO<sub>2</sub> [mmol]

- *Popis průběhu degradace - Rovnice kinetiky 1.řádu*

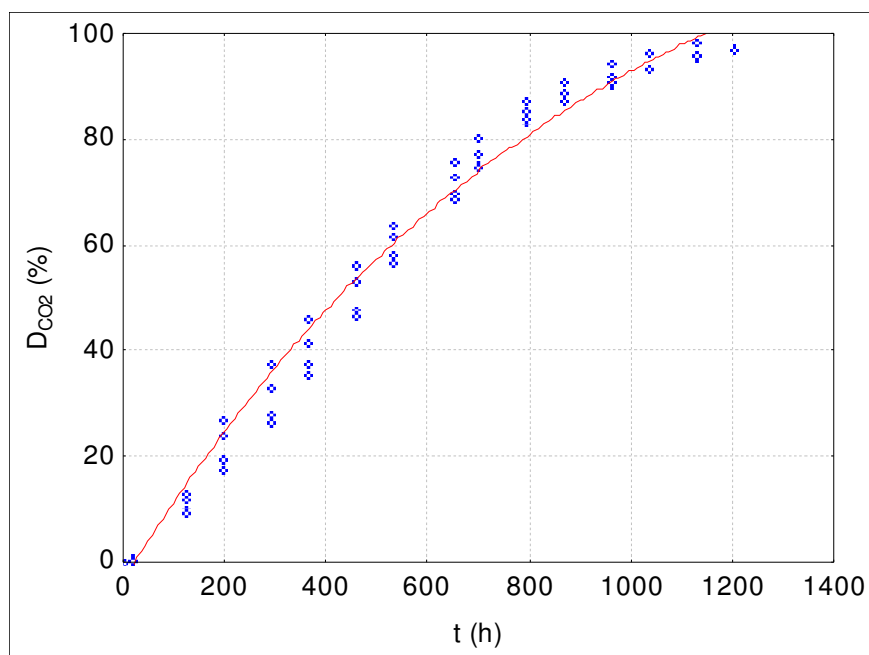
$$DCO_2 = a * (1 - \exp(-k * (t - c))) \quad /5/$$

$DCO_2$ .....	procentuální odstranění substrátu [%]
$a$ .....	maximální $DCO_2$ [%]
$k$ .....	rychlostní konstanta [ $h^{-1}$ ]
$c$ .....	lagová fáze
$t$ .....	čas [h]

## Výsledky a diskuze

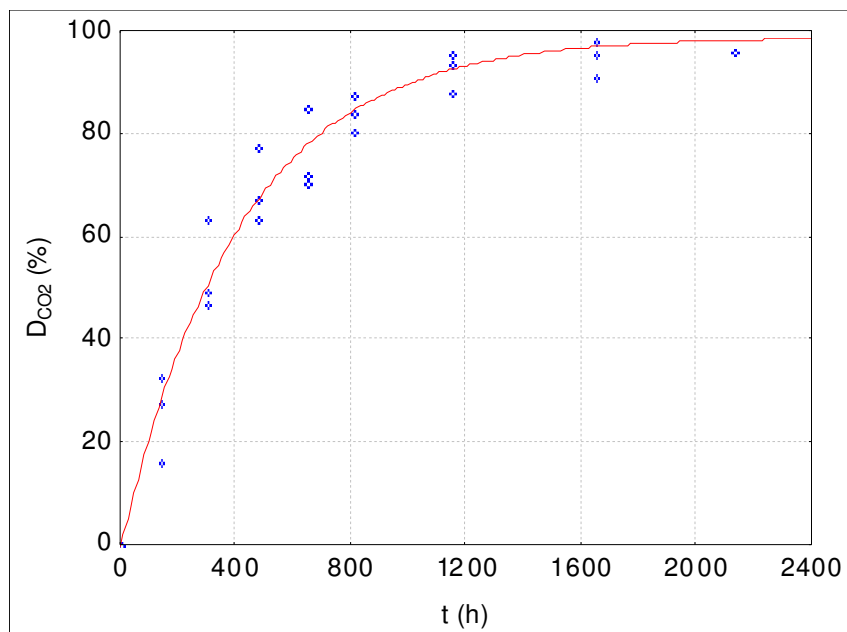
Byla ověřena metodika, která umožňuje s přijatelnou pracností a věrohodnými výsledky testování rozsáhlejších sérií vzorků. Velká pozornost byla věnována především popisu kompostovatelnosti polymerních materiálů, které byly a jsou předmětem naší výzkumné činnosti. Výsledky jsou prezentovány na příkladech rozkladu „modelových“ polymerů a některých směsí, ve vodě rozpustných i nerozpustných.

Ke sledování a hodnocení biologické rozložitelnosti byla z naměřených hodnot počítána denní a kumulativní produkce  $CO_2$  a procentuální odstranění substrátu  $DCO_2$ . Dále byla sledována i spotřeba  $O_2$  pro kontrolu aerobních podmínek v reakčních lahvích a jako doplňkový parametr pro hodnocení biologické rozložitelnosti. Pro pozitivní kontrolu testů byly použity dobře biologicky rozložitelné látky celuloza, PHB a PCL. Příklady jejich rozkladu lze vidět na Obr. 2 – 4.



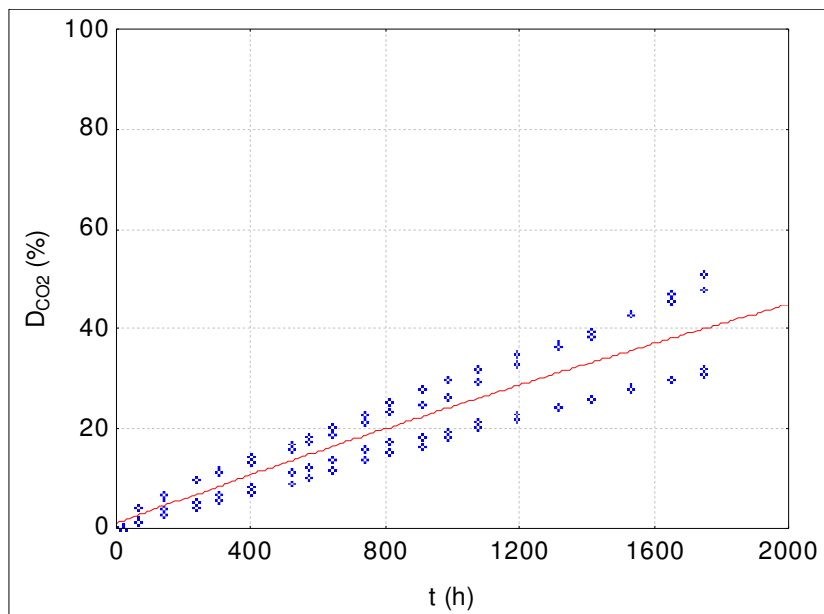
Obrázek 2: Procentuální odbourání celulózy podle  $DCO_{2max}$ .

Mikrokrytalická celuloza (Obr. 2) se za 1200 h rozložila podle  $DCO_{2max}$  z 98,93 % a rychlostní konstanta  $k$  jejího rozkladu, vypočítaná z rovnice /5/, byla  $1,1 \cdot 10^{-3}$  za hodinu. Biologický rozklad PHB (Obr. 3), byl podle  $DCO_{2max}$  98,9 % a rychlostní konstanta rozkladu  $k$  byla  $2,4 \cdot 10^{-3}$  za hodinu. Porovnáním průběhů a výsledných hodnot biologického rozkladu obou látek lze konstatovat, že mikrokrytalická celulóza se rozkládala rychleji než PHB.



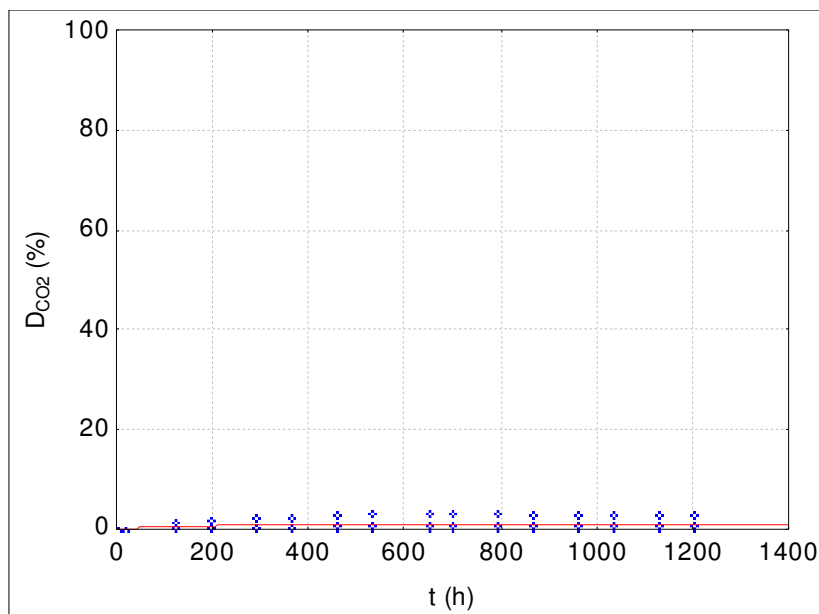
Obrázek 3: Procentuální odbourání PHB podle  $DCO_{2max}$ .

PCL je dle literárních údajů<sup>9</sup> považováno za snadno biologicky rozložitelné, čemuž ale neodpovídaly výsledky experimentu. Biologický rozklad PCL (Obr. 4) narozdíl od ostatních látek probíhal za srovnatelných podmínek mnohem pomaleji. Průběh rozkladu měl téměř lineární charakter a za dobu pokusu bylo dosaženo podle  $DCO_{2max}$  49 % rozložitelnosti. Nejednalo se o nahodilý výsledek, protože testy byly prováděny ve čtyřech laboratorních paralelách. Z průběhu a výsledné hodnoty biologické rozložitelnosti PCL lze vyvodit, že nebylo použito vyhovující inokulum.



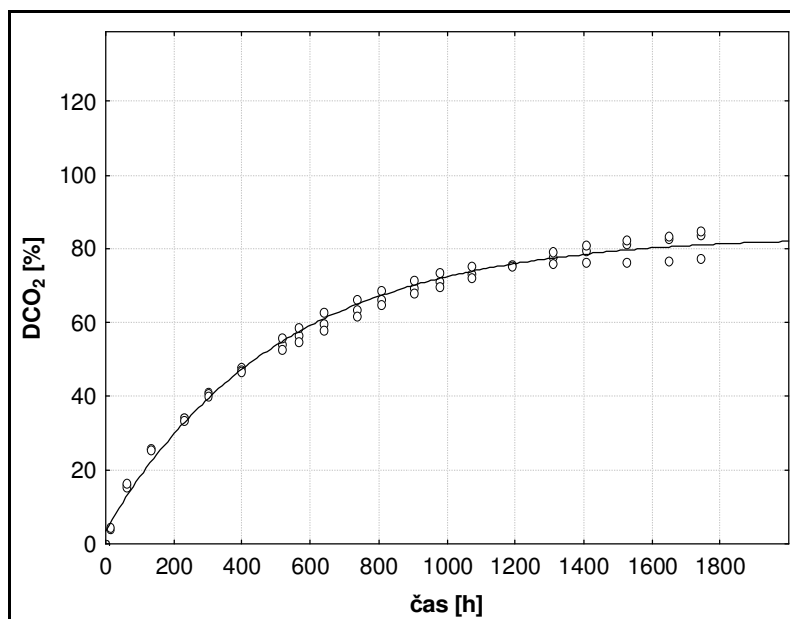
Obrázek 4: Procentuální odbourání PCL podle  $DCO_{2max}$ .

Mezi špatně rozložitelné materiály patří polyethylen (PE). Příklad průběhu biologického rozkladu PE lze vidět na Obr. 5. Během 1200 h se podle  $DCO_{2max}$  pouze z 1,2 %.



Obrázek 5: Procentuální odbourání PE podle  $DCO_{2max}$ .

Na závěr je prezentován příklad průběhu biologického rozkladu polymerní směsi na bázi PCL, PVAL a škrobu (Obr. 6).



Obrázek 6: Procentuální odbourání směsného polymeru TZ/1/6 podle  $DCO_{2max}$ .

Procentuálního odstranění směsného granulátu TZ/1/6 na základě limitní produkce  $CO_2$  ( $DCO_{2max}$ ) bylo 83,53 % a rychlost rozkladu podle  $k$  byla  $2.0 \cdot 10^{-3}$  za hodinu. Jelikož hodnoty biologické rozložitelnosti dosáhly více jak 50 %, lze konstatovat, že se jedná o dobře rozložitelný materiál v prostředí kompostu.

## Závěr

Cílem práce bylo navržení alternativního postupu pro hodnocení biologické rozložitelnosti polymerních směsí v prostředí kompostu, který by byl s porovnáním s normami méně pracný a více variabilní.

Experimenty probíhají za těchto podmínek:

- objem reakční lahve 1100 ml
- dávkování: 10 g sušiny kompostu, 20 g perlitu, 1,7 g substrátu a v závislosti na vlhkosti kompostu 30 ml biomedie pro nastavení vlhkosti reakční směsi 60 %
- kultivace v temnu při 58 °C
- plynově chromatografická analýza CO<sub>2</sub> a O<sub>2</sub>
- intervaly stanovení CO<sub>2</sub> a O<sub>2</sub> v závislosti na stupni rozkladu 1x až 2x týdně
- refresh (provzdušnění) v závislosti na objemu kyslíku v reakční lahvi, který by neměl klesnout pod 10 objemových %

Lahvové testy v porovnání se standardními postupy nabízejí možnost nasazení většího počtu testovacích pozic, malou spotřebu testovaného substrátu a menší pracnost. Mohou sloužit jako doplňková alternativa standardní metodiky.

## **Poděkování**

*Tato práce vznikla za podpory výzkumného záměru Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky, No. MSM 7088352101*

## **Literatura**

1. Garcia, C.; Hernandez, T.; Costa, F.: Environment Manag. 15, 433-439 (1991)
2. Daniel Lešinský: Dizertační práce, Technická univerzita vo Zvolene, (2003)
3. Mrzán A., Hemjinda S., Miertus S., Corti A., Chiellini E.: Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, 2819 – 2833 (2006).
4. ISO 14855 (1999)
5. ČSN EN 14046 (listopad 2003)
6. ISO 14855 Part 2 (2004)
7. ASTM D5338-98(2003)
8. Dřímál P., Hoffmann J., Družbík M.: Polymer Testing 26, 729-741 (2007)
9. Polycaprolactone, dostupný z <http://en.wikipedia.org/wiki/Polycaprolactone>

## **Flask tests of plastic material composting**

**Martina Kopčilová, Jaromír Hoffmann a Markéta Julinová**

*Department of environment protection engineering, University of Tomas Bata in Zlín  
e-mail: kopcilova.m@seznam.cz*

### **Summary**

*The aim of the study is suggestion of an alternative effective methodic for the biodegradability of nature and synthetic origin waste materials in the compost environment. Described "flask" test is designed taking account of experimental settings of standard method ISO 14855 but as an ending of analysis (CO<sub>2</sub> production or O<sub>2</sub> demand monitoring) the capillary gas chromatography (CGC) is used. The degradation is realized in the compost + inert material perlite (1:2) at the temperature of 58 °C. The samples for CGC are taken off as needed within several-day intervals (by virtue of degradation rate, oxygen content etc.) and the results expressed e.g. in the percentage of CO<sub>2</sub> maximal theoretical production or O<sub>2</sub> demand. For the description of the degradation process the kinetics equation of 1.degree can be often used.*

*The advantage of the designed process, comparing to the standard one, is simple experimental layout, big "capacity" of parallel tests number, little consumption of materials, lesser work difficulty. Can function as an standard methodics alternative.*

**Keywords:** *compost, biodegradability, composting test, flask test of composting, biodegradable plastics*