

Biorazgradljivi polimeri in plastika

doc. dr. Andrej Kržan





Plastika je običajno sestavljena iz umetnih polimerov, katerih struktura je naravi nepoznana in zaradi tega ni biološko razgradljiva. Na osnovi sodobnega razumevanja korelacij med strukturo in lastnostmi polimerov ter poznavanjem delovanja naravnih procesov so bili razviti materiali, ki združujejo plastične lastnosti, omogočajo učinkovito predelavo ter uporabnost izdelkov in so hkrati biološko razgradljivi. V nadaljevanju so predstavljeni osnovni principi, uporabljeni pri tovrstnih materialih, glavne skupine materialov ter vidiki standardizacije in okoljskih učinkov.

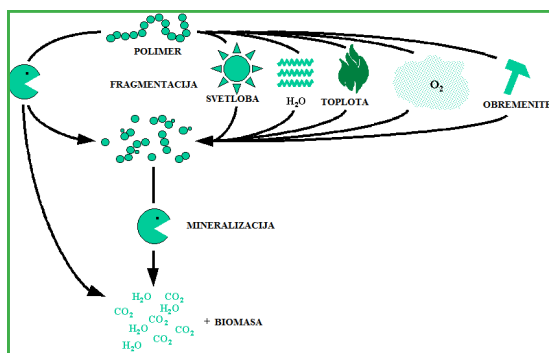
Polimer – snov z visoko molekulsko maso, narejena iz ponavljajočih se osnovnih gradnikov.

Plastika – material, katerega poglavitna sestavina so polimeri.

Biorazgradljiva plastika – plastika, ki se v odvisnosti od pogojev procesa aerobno ali anaerobno v celoti razgradi v ogljikov dioksid, metan, vodo, biomaso in anorganske snovi.

Biorazgradnja

Biološka razgradnja ali skrajšano biorazgradnja (angl. biodegradation) je specifična lastnost nekaterih plastičnih materialov oz. polimerov iz katerih so plastični materiali sestavljeni. Označuje proces degradacije polimernega materiala pod vplivom biotskih (živih) dejavnikov. Proces temelji na tem, da organizmi, v glavnem mikroorganizmi



(bakterije, glive, alge) polimer prepoznajo kot vir organskih gradnikov (npr: enostavni saharidi, aminokisliline itd.) in energije, ki jih potrebujejo za življenje. Poenostavljeno povedano predstavljajo biorazgradljivi polimeri za mikroorganizme hrano. Polimer pod vplivom celičnih ali izvenceličnih encimov (endo in exo encimi) kemijsko reagira, pri čemer se cepi polimerna veriga. Proces lahko poteka pod vplivom mnogih različnih encimov, postopoma pa vodi do vse manjših molekul. Te vstopajo v procese presnove, ki potekajo v notranjosti celic (npr. Krepsov cikel) in se ob oddajanju energije pretvorijo v vodo, ogljikov dioksid, biomaso in druge osnovne produkte biološke pretvorbe. Značilnost teh razgradnih produktov je, da so netoksični in v naravi, kot tudi v živih organizmih, nekaj običajnega. Umetni material – plastika se po tej poti torej pretvori v naravne sestavine. Proces pretvorbe organske snovi – polimera, v anorganske oblike – npr. ogljikov dioksid, se imenuje **mineralizacija**.

Zaradi kombinacije mnogih različnih struktur polimerov, velikega števila encimov, ki jih proizvajajo mikroorganizmi, in različnih reakcijskih pogojev, procesa biorazgradnje ni mogoče enoznačno opisati. V osnovi pa je reakcije mogoče razdeliti na tiste v katerih poteka

oksidacija in tiste v katerih poteka **hidroliza**. Reakcije lahko potekajo sočasno ali v zaporedju. V osnovi velja, da razgradnja kondenzacijskih polimerov (npr. poliestri in poliamidi) poteka s hidrolizo, medtem ko pri razgradnji polimerov z glavno verigo, ki vsebuje samo ogljikove atome (npr. polivinilalkohol, lignin) najprej poteka oksidacija, nastali produkti pa so dovzetni za hidrolizo, ki poteka v naslednji fazi.

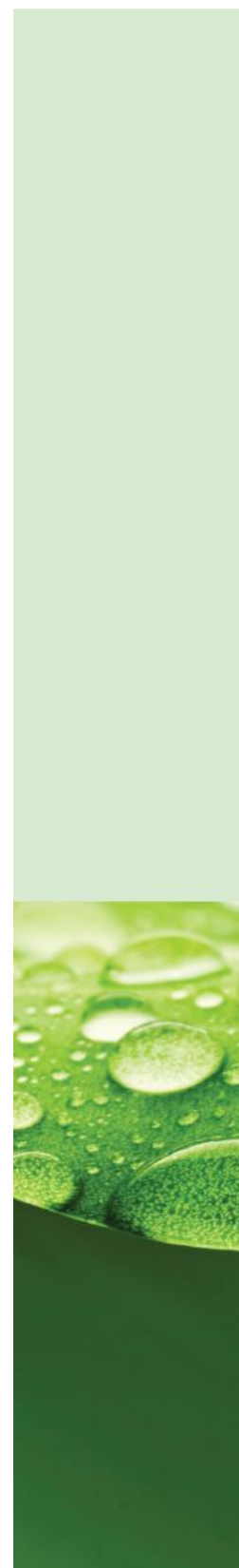
Biorazgradljive polimere mikroorganizmi prepoznajo kot hrano

Na makroskopskem nivoju se razgradnja kaže skozi spreminjanje in slabšanje ključnih lastnosti materiala. Te spremembe so predvsem posledica **krajšanja polimernih verig**, ki najbolj določajo lastnosti polimera oz. plastike. Analitsko lahko spremembam na molekularnem nivoju sledimo z merjenjem koncentracije funkcionalnih skupin, ki nastajajo v procesu razgradnje. Najbolj pogosto se s pomočjo infrardeče spektroskopije sledi nastanku karbonilnih skupin ($-(C=O)-$), ki so produkt oksidacije. Čeprav je njihov nastanek in koncentracija zgovoren podatek o procesu, ki poteka in o ireverzibilnih kemijskih spremembah na polimeru, ki postaja vedno bolj dovzeten za cepitev verige, pa z nastankom karbonilnih skupin še ne poteče cepitev polimernih verig, ki bistveno vpliva na mehanske lastnosti materiala. Cepitev verig analiziramo neposredno z merjenjem porazdelitve molskih mas. Določitev molskih mas je mogoče izvesti z merjenjem viskoznosti taline ali raztopine ali z izključitveno kromatografijo oz. za vse višje molske mase z masno spektrometrijo. Informacija, ki jo dobimo je porazdelitev molskih mas, ki so statistično porazdeljene. Ključna podatka sta povprečna molska masa (povprečna dolžina polimerne verige) ter širina porazdelitve, ki označuje razpon dolžin polimernih verig. Krajšanje polimernih verig se navzven kaže v izgubi mehanskih lastnosti kot so npr. natezna trdnost, žilavost ali upogibna trdnost. Za uporabnike je učinek razpada pri izgubi mehanskih lastnosti enostavno opazen z zmanjšanjem nosilnosti in hitrim oz. enostavnim razpadom materiala. Ta proces lahko poteka pod vplivom neživih (npr. ultravijolična svetloba, toplota, voda) kot tudi živih dejavnikov (encimski procesi).

V procesu razgradnje najprej poteče **fragmentacija**, med katero material pod vplivom živih ali neživih dejavnikov zaradi kemijskega razpada polimera mehansko razpade (fragmentira), produkti razpada pa v naslednji fazi pod vplivom mikroorganizmov mineralizirajo. Druga faza je nujen korak, da lahko govorimo o biorazgradnji, saj le tu pride do presnove delno degradiranih polimerov (fragmentov) v končne produkte. Znani so namreč tudi primeri materialov (okso-razgradljivi materiali), ki pod vplivom toplote in UV svetlobe hitro fragmentirajo, a je korak mineralizacije zelo počasen. V tem primeru torej dalj časa ostanejo prisotni relativno inertni mikrodenci plastike, ki so zelo slabo dovzetni za biorazgradnjo.

Spremljanje **končne stopnje biorazgradnje** temelji na ugotavljanju stopnje mineralizacije. Ker se v toku aerobne presnove organski ogljik pretvori v ogljikov dioksid, je najbolj razširjena metoda sledenja tej fazi ravno merjenje količine nastalega ogljikovega dioksida v zaprtem sistemu. Za pravilno delovanje je potrebno v zaprtem sistemu ohranjati

FRAGMENTACIJA
+
MINERALIZACIJA
=
BIORAZGRADNJA



Živo kulturo mikroorganizmov ter primerne pogoje (vlažnost, temperatura, pH, odsotnost toksičnih snovi) za njihov obstoj. V procesu iz znane mase dodanega polimera z znano sestavo ugotovimo delež oz. količino ogljika, ki ga le-ta vsebuje, potem pa z natančno meritvijo ugotavljamo koliko tega ogljika se je v procesu biorazgradnje pretvorilo v ogljikov dioksid. V osnovi je proces enak kot pri človeku, ki zaužije hrano. Iz nje pridobi energijo in izdiha ogljikov dioksid. Alternativno lahko istemu procesu sledimo tudi s porabo kisika (ki se vgradi v ogljikov dioksid) v sistemu. Najbolj razširjena metoda ugotavljanja končne biorazgradljivosti je postopek na osnovi merjenja sproščenega ogljikovega dioksida. Ker je ta metoda splošno sprejeti temelj ugotavljanja biorazgradljivosti, so danes na voljo avtomatizirane naprave, ki z veliko natančnostjo izmerijo biološko pretvorbo polimera. Še vedno pa je nujna kontrola mnogih parametrov, ter vitalne združbe mikroorganizmov, ki jih dobimo, denimo, v zrelem kompostu.

V aerobnem procesu se ogljik iz polimera pretvori v ogljikov dioksid.

Obstajajo mnogi mikroorganizmi, ki so sposobni biološko razgraditi polimere. Med seboj se močno razlikujejo, saj so aktivni pod zelo različnimi pogoji (vlaga, pH, temperatura, slanost, itd.) ter so bolj ali manj specializirani za razgradnjo različnih substratov. Slednje je povezano s tem, kakšne encimske sisteme uporabljajo, kar določa, kaj so sposobni razgraditi. Primer tovrstne specializacije so glive bele trohnobe, ki v naravi med drugim razgrajujejo tudi lignin in pri tem uporabljajo oksidaze – encime, ki katalizirajo oksidacijo. Pri testiranjih se praviloma uporablja mikroorganizme, ki jih najdemo v naravi oz. na določenih mestih, kjer je mikrobiološka aktivnost povečana (npr. kompost, kanalizacija, čistilne naprave) ali pa na mestih (npr. proizvodnja) kjer je prisoten material, ki ga želimo razgrajevati. Pričakuje se, da so na teh mestih mikroorganizmi, ki so se prilagodili novemu substratu in je tako prišlo do naravnega izbora. Delo z natančno izbranimi mikroorganizmi je omejeno le na laboratorijske raziskave, saj se sicer za praktične uporabe (npr. kompostiranje) predvideva delovanje naravnih in stabilnih združb.



Ob vsem tem se zastavlja pomembno vprašanje: **koliko časa poteka biorazgradnja?** Načeloma je moč predvideti, da bo vsak organski material in s tem tudi običajna plastika pod kombiniranim vplivom okolja in mikroorganizmov razpadel tako mehansko kot kemijsko. S praktičnega vidika pa je silno pomembno, da natančno poznamo hitrost razpada in mineralizacije. To je pomembno tako z vidika uporabnosti plastike, saj mora v skladu s svojim namenom zagotavljati določene lastnosti (npr. nosilnost, neprepustnost...), kot tudi če se razgradni produkti (npr. produkti fragmentacije) širijo v okolju. Primer, kjer je hitrost biorazgradnje pomembna in močno omejena, je plastika primerna za kompostiranje (**kompostirna plastika**). V nekajtedenskem kompostnem ciklu običajna plastika ostane nespremenjena. Takšno plastiko moramo odstraniti, sicer jo bomo s kompostom preneseli v naravo. Če plastika v tem

času fragmentira, a dobljeni delci niso dovzetni za mineralizacijo, bomo s kompostom v naravo vnesli mikroskopske delce umetne snovi za katere ni znano, kako bodo dolgoročno vplivali na živo in neživo naravo. To predstavlja tveganje, saj razpršenih delcev ne moremo več zbrati, a bodo v naravi prisotni daljši čas. Če kompostiramo plastiko namenjeno kompostiranju, bo v času kompostnega cikla fragmentirala, pričela se bo tudi mineralizacija, ki poteče v časovnem obdobju, potrebnem za razgradnjo organskih odpadkov biološkega izvora (npr. trava, gospodinjski odpadki). Le v slednjem primeru smo gotovi, da v okolje ne vnašamo umetnih snovi katerih poti in vplivov ne poznamo.

Razlika med opisanimi primeri je v hitrosti razpada in mineralizacije. Na splošno velja, da moramo poznati hitrost biorazgradnje, ker to vpliva na uporabo in nabor pravih načinov ravnanja z materialom, ko le-ta postane odpadek.

Biorazgradljivo ali kompostirno?

Kompostirna plastika je podskupina biorazgradljive plastike, ki se biološko razgradi pod pogoji in v relativno kratkem časovnem okviru kompostirnega procesa.

- ◇ **Kompostirno je vedno biorazgradljivo.**
- ◇ **Biorazgradljivo ni vedno kompostirno.**

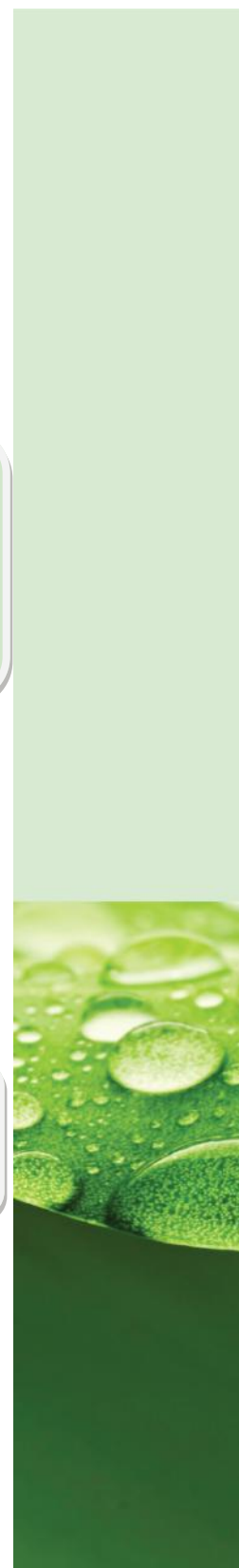
Najbolj razširjen kriterij za biorazgradnjo plastike je usklajenost s kompostnim ciklom, a biorazgradnja lahko poteka tudi v daljšem času. Obstajajo tudi metode za ugotavljanje biorazgradnje v daljšem časovnem obdobju, ki so npr. pomembne za uporabo biorazgradljivih plastik v kmetijstvu. Velja, da je kompostirna plastika biorazgradljiva, medtem ko ne velja vedno, da je biorazgradljiva plastika kompostirna (ker biorazgradnja lahko poteče tudi v daljšem času, kot se to zahteva za kompostiranje). Kompostirna plastika je torej podskupina biorazgradljive plastike.

Materiali

Dovzetnost polimera ali plastike za biorazgradnjo je odvisna izključno od kemijske strukture polimera. Zato za biorazgradljivost ni pomembno ali je polimer narejen iz obnovljivih virov (biomase) ali iz neobnovljivih (fosilnih) virov, temveč le kakšna je končna struktura. Tako poznamo biorazgradljive polimere narejene na osnovi obnovljivih kot tudi neobnovljivih virov.

Biorazgradljiva plastika je lahko narejena iz obnovljivih ali neobnovljivih virov

Pogosta zmotna je, da so vsi biorazgradljivi polimeri narejeni iz obnovljivih virov.



Tudi **proizvodnja biorazgradljivih polimerov** lahko teče po različnih poteh, kar ravno tako ne vpliva na biorazgradljivost. Postopki so lahko sintezni (kemijski) ali biotehnoški (pod vplivom encimov ali mikroorganizmov), najbolj pogosti pa so:

- priprava plastike na osnovi naravnega polimera, ki je mehansko ali kemijsko obdelan (npr. plastike na osnovi destrukuiranega škroba)
- kemijska sinteza polimera na osnovi monomera, ki ga pridobimo z biotehnoško pretvorbo obnovljivega vira (npr. uporaba mlečne kisline iz fermentacije sladkorjev za proizvodnjo polimlečne kisline (polylactide, PLA). V tem primeru je polimer narejen kemijsko na osnovi obnovljivega vira
- polimer, ki nastane v biotehnoškem postopku na osnovi obnovljivega vira (primer: fermentacija sladkorjev pri kateri naravni mikroorganizmi sintetizirajo termoplastične alifatske poliestre npr. polihidroksibutirat)
- kemijska sinteza polimera na osnovi gradnikov pridobljenih po (petro)kemijskem postopku iz neobnovljivih virov.

Danes komercialne biorazgradljive plastike na trgu ponuja vedno več proizvajalcev. Čeprav je na voljo mnogo različnih materialov, le-ti povečini sodijo v eno od naslednjih skupin:

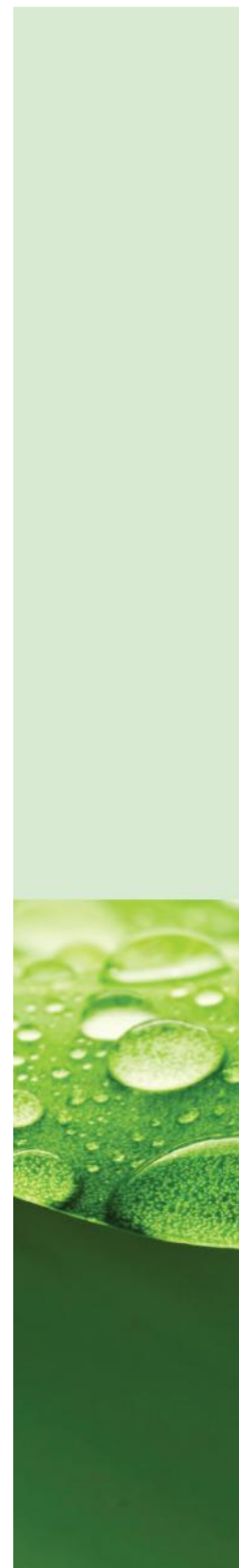
- Plastike na osnovi škroba (starch based plastics)
- Plastike na osnovi polimlečne kisline (polylactide, polylactic acid, PLA)
- Plastike na osnovi polihidroksialkanoatov (polyhydroxy alkanoates; PHB, PHBV etc)
- Plastike na osnovi alifatsko-aromatskih poliestrov
- Plastike na osnovi celuloze (celofan itd.)
- Plastike na osnovi lignina

**Vse sestavine materiala morajo biti
biorazgradljive**

Plastika poleg polimera vsebuje še druge materiale oz. dodatke, ki skupaj določajo možnosti predelave in končne lastnosti izdelka. To so lahko dodatki za stabilizacijo, lubrikanti,

pigmenti, različna polnila in drugo. Za biorazgradljive plastike je zelo pomembno, da so vse dodane komponente biorazgradljive. Standardi za kompostirno plastiko zahtevajo testiranje vseh primesi (kot tudi drugih sredstev, ki se jih uporabi na končnem izdelku; črnila in barvila za tisk), ki ne smejo negativno vplivati na nastali kompost.

Na voljo so tudi različni **kompoziti**, ki vsebujejo naravne komponente (pogosto imenovani biokompoziti). Kompozit je zmes osnovnega polimera oz. plastike ter polnila, ki izboljša kemijske ali mehanske lastnosti materiala ali ga poceni. V biokompozitih najbolj pogosto najdemo razna naravna vlakna (npr. konoplje) ali polnila kot je lesna moka. Kemijsko nespremenjena naravna polnila so biorazgradljiva po definiciji, biorazgradljiv pa mora biti tudi osnovni polimer (npr. z naravnimi vlakni polnjen polilaktid). Zmotno je mišljenje, da vsebnost naravnega polnila (npr. škrob ali lesna moka) ne biorazgradljiv material naredi biorazgradljiv. Anorganska polnila seveda niso biorazgradljiva zato zanje pogoj biorazgradljivosti ne velja.



Učinek biorazgradljive plastike

Uporaba biorazgradljive plastike ima dva poglobitna vidika, ki definirata zakaj se uporabniki odločajo za njeno uporabo: **ekonomsko-komercialni** vidik in **okoljski** vidik. Čeprav se oba prepletata – npr. uporaba okoljsko manj obremenjujočih materialov ima komercialne in trženjske prednosti in lahko omogoča doseganje višjih cen, ju lahko obravnavamo ločeno.

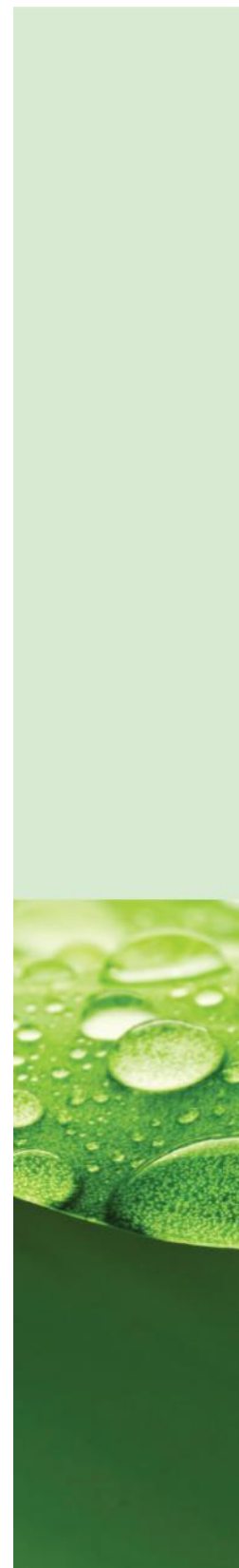
Poglobitna prednost biorazgradljive plastike je na okoljskem področju, predvsem z vidika ravnanja z **odpadno plastiko** ter usodo plastike v okolju. Ko se biorazgradljiva plastika biološko razgradi, za njo ostanejo naravne spojine, ki v okolju niso tujek. Čeprav običajna, nerazgradljiva plastika v okolje ne izpušča nevarnih snovi, je relativno trajna in predstavlja nevarnost, predvsem za živali, lahko pa povzroča tudi nevšečnosti, kot je zamašitev odtokov in kanalizacijskega sistema. Kljub temu, da se biorazgradljiva plastika v okolju razgradi hitreje, teh negativnih posledic v celoti ne odpravlja. Biorazgradljiva plastika torej kljub razgradljivosti ne dovoljuje, da plastiko odmetavamo v naravo, če pa tja zaide po napaki bo tam predstavljala manjšo nevarnost kot nerazgradljiva plastika.

Biorazgradljiva plastika ni namenjena odmetavanju v okolje!

Prednost biorazgradljive plastike je v tem, da omogoča biološko razgradnjo v naravne snovi, kar pomeni, da je ni potrebno ločeno zbirati, reciklirati, in ko postane iztrošena, poskrbeti za končno rešitev (odlaganje ali sežig), kot je to potrebno za nerazgradljivo plastiko.

Navedeni koraki sicer zmanjšujejo okoljsko obremenitev, ne morejo pa je odpraviti oz. preiti na nivo naravnih procesov, kar omogoča biorazgradljiva plastika, saj se v celoti razgradi po naravnem postopku in dovoljuje, da se umetni material vključi v naravno kroženje snovi. V naravi torej ne ostaja kot večni tujek, katerega vpliv lahko le zmanjšamo, ne moremo pa ga odstraniti. Kljub tem načelnim prednostim, je biorazgradljivo plastiko potrebno zbrati, običajno **skupaj z biološkimi odpadki**, in jo obdelati po aerobni ali anaerobni poti. Bolj običajna pot je aerobna obdelava s kompostiranjem. Kompostirna plastika je prirejena **industrijskemu kompostiranju**, ki se od domačega kompostiranja razlikuje po višji temperaturi (in torej hitrejši razgradnji) v kompostni kopici. Če biorazgradljive plastike ne zbiramo skupaj z organskimi odpadki in gre v obdelavo v toku mešanih odpadkov, teže izkoristimo biorazgradljivost. V postopku mehansko-biološke obdelave odpadkov v odvisnosti od zaporedja operacij sicer lahko pride do biološke obdelave (razgradnje), a je bolj verjetno, da se bo biorazgradljiva plastika znašla v frakciji, ki gre neposredno ali posredno v sežig. V tem primeru biorazgradljiva plastika zaradi biorazgradljivosti nima prednosti pred običajno nerazgradljivo plastiko. V primeru, da gre biorazgradljiva plastika na odlagališče, bo tam tako kot vsak drug organski material, razpadla do ogljikovega dioksida (oz. metana, ko v okolici zmanjka kisika), biomasa, ki nastane, pa zaradi izoliranosti odlagališča od narave ne vstopi v kroženje snovi v naravi. Izkoristek biorazgradljive plastike je torej tudi v tem primeru neoptimalen.

Biorazgradljiva plastika ima prednost pred drugimi vrstami plastike le, če pravilno izkoristimo njeno dodano prednost na način, da plastiko po zaključeni uporabi izpostavimo pogojem, pod katerimi se biološko razgradi, razgradni produkti pa so vključeni v narav-



ne snovne tokove. Kombinacija **biorazgradljivosti z uporabo obnovljivega vira** za pripravo biorazgradljive plastike prinaša revolucionarno možnost, da je celoten življenjski krog plastike usklajen z naravnim kroženjem snovi: **plastika nastane iz naravnega obnovljivega vira in se vanj tudi povrne**. Tega ne moremo doseči z nobeno drugo plastiko in je trenutno najboljši približek obnašanju naravnega materiala, kot je na primer list, ki jeseni pade z drevesa, že naslednjo pomlad pa je osnova iz katere raste nov poganjek. Pri plastiki je še vedno potrebno vmešavanje človeka, a se naravnemu idealu močno približujemo.

Slovar uporabljenih izrazov

Aerobna razgradnja – biološka razgradnja v prisotnosti kisika ali zraka, kjer se ogljik pretvori v ogljikov dioksid in biomaso.

Anaerobna razgradnja – biološka razgradnja v odsotnosti kisika ali zraka, kjer se ogljik pretvori v metan in biomaso.

Biološka razgradnja (= *biorazgradnja*) – razgradnja pod vplivom bioloških sistemov.

Biomasa (= *obnovljiv vir*) – snovi biološkega izvora, z izjemo tistih v geoloških formacijah in fosilizirane biološke snovi.

Bioplastika – plastika, ki je biorazgradljiva in/ali narejena na osnovi biomase. V medicini je možna tudi uporaba, ki pomeni biokompatibilnost – kompatibilnost plastike z človeškimi ali živalskimi tkivi.

Biorazgradljiva plastika – plastika, ki se v odvisnosti od pogojev procesa aerobno ali anaerobno v celoti razgradi v ogljikov dioksid, metan, vodo, biomaso in anorganske snovi.

Certifikat – pisna izjava, ki jo izda pooblaščen organizacija in potrjuje, da material ali izdelek ustreza določilom standarda. Certifikat vključuje dovoljenje za uporabo certifikacijske oznake (logo), ki uporabnikom sporoča ustreznost standardu.

Kompostiranje – postopek obdelave organskih odpadkov v katerem aerobni mikroorganizmi organski material biološko razgradijo.

Kompostirna plastika (= *Plastika primerna za kompostiranje*) – plastika, ki se pod pogoji kompostiranja biološko razgradi s hitrostjo primerljivo s kompostnim ciklom ter ustreza zahtevam ustreznih standardov.

Plastika – material, katerega poglobitna sestavina so polimeri.

Polimer – snov z visoko molekularno maso, narejena iz ponavljajočih se osnovnih gradnikov.

Dodatne informacije o trajnostnih vidikih plastike so na voljo na naslovu www.plastice.org.

Besedilo je bilo pripravljeno v sklopu projekta Inovativni razvoj vrednostne verige za trajnostne plastike v Srednji Evropi (PLASTiCE), ki je v sklopu programa Srednja Evropa (Central Europe) sofinanciran iz sredstev Evropskega sklada za regionalni razvoj (ESRR – ERDF).

Maj, 2012

