

# Ověření anaerobního rozkladu vybraných druhů pytlů na odpad

*Ing. Markéta Bouchalová, Ph.D., Ing. Jiří Rusín, Ph.D.*

*VŠB-TU Ostrava – Centrum energetickým a environmentálních technologií,*

*Institut environmentálních technologií*

*e-mail: [marketa.bouchalova@vsb.cz](mailto:marketa.bouchalova@vsb.cz), [jiri.rusin@vsb.cz](mailto:jiri.rusin@vsb.cz)*

**Souhrn** *Plastické hmoty v odpadech v přírodě podléhají pouze velmi pomalému rozkladu. V posledních letech jsou klasické polymery ropného původu jako je například polyethylén nejen v obalových materiálech alespoň částečně nahrazovány biodegradabilními příměsemi. Bioplasty jako kyselina polymléčná spolu s plnidly například na bázi škrobu mohou tvořit 50 až 100 % hmoty plastového výrobku. Pokud se jedná o sáčky nebo pytle určené k oddělenému sběru bioodpadů, jsou tyto bio-plasty testovány na biodegradabilitu a některé získávají i certifikát kompostovatelnosti. Je tedy známa rychlost rozkladu bioplastu v aerobních podmínkách průmyslové kompostárny, nebo v zahradním kompostéru. Odpadářské či komunální bioplynové stanice často získávají bioodpady zabalené v různých pytlech. V některých případech jsou plné pytle sypány do příjmových zařízení, drceny a v kusech různých velikostí vystaveny prostředí míchané anaerobní kalové suspenze. Poruchy drtičů, míchadel, ventilů a separátorů vlivem nerozložených plastových fólií jsou časté. Předložený příspěvek diskutuje výsledky anaerobního testu rozkladu tří druhů pytlů na odpad po dobu 100 dnů. Testován byl materiál pytle s certifikátem OK Compost i pytle, u které se žádný certifikát dohledat nepodařilo.*

**Klíčová slova:** *obalový materiál, bioplast, kompostovatelnost, anaerobní rozklad, BMP test*

## Úvod

Bioplasty mohou obsahovat širokou škálu materiálů, ať už se jedná o biodegradabilní materiály na biologické bázi, či materiály nebiodegradabilní a na fosilní bázi [1]. Kyselina polymléčná (PLA), škrob, celulósová buničina a polyhydroxyalkanoáty (PHA) jsou hlavními biopolymery používanými pro jednorázovou výrobu bioplastových obalových výrobků, jako jsou sáčky, pytle, brčka, misky apod. Přestože biodegradabilní plasty (BDP) tvoří v současné době stále poměrně malou část v porovnání s ostatními materiály, zájem o tyto plasty v posledních letech stále roste. Biodegradace bioplastů běžně zahrnuje biotické a abiotické faktory, které v určitém časovém období vedou k úplné degradaci materiálu. Abiotické faktory, např. teplota, vlhkost a sluneční záření, vedou k počátečnímu štěpení řetězce v bioplastickém polymeru, čímž vznikají kratší oligomery, které mohou procházet buněčnými stěnami mikroorganismů. Mikrobiální procesy poté dokončují biodegradaci kratších jednotek na jednodušší sloučeniny v závislosti na metabolické dráze mikroorganismu – aerobní, či anaerobní. Vlhké půdní prostředí obsahuje velké množství mikroorganismů, které umožňují snazší degradaci v porovnání s degradací na vzduchu nebo ve vodě [2]. Využití biodegradabilních materiálů je na první pohled velmi atraktivní a zdá se, že tento relativně nový trend, představuje řešení velkého problému nakládání s jednorázovými plasty. Bohužel se zde nachází několik problémů, na které nesmíme zapomenout. Výrobky z BDP jsou na první pohled nerozlišitelné od plastu na fosilní bázi, běžný uživatel tedy musí prostudovat obal, aby zjistil, zda se jedná o BDP, či nikoli. Požadavky na obaly odstranitelné procesem kompostování nebo jinou biodegradací charakterizuje norma ČSN EN 13432 [3]. Ne všude jsou také například sáčky a pytle z BDP k dostání, což může být pro spotřebitele matoucí. Mnoho spotřebitelů také vyhazuje bioodpad do běžných plastových pytlů v domnění, že se jedná právě o BDP. Při zpracování na kompostárnách se BDP zachycují na šnekové překopávače, rotační síta apod., a ty je nutné často čistit. Podobný problém se vyskytuje na bioplynových stanicích, kde vlivem plastových kusů fólií dochází k poruchám drtičů, míchadel, ventilů, separátorů apod. [4].

## Testované druhy pytlů, inokulum, parametry

Jako substrát pro test anaerobního rozkladu s produkcí bioplynu byly použity tři druhy pytlů na (bio)odpad, viz obrázek 1. Pytel č. 1 byl šedé barvy o síle materiálu 50  $\mu\text{m}$  z materiálu obsahujícího především LDPE/R. U tohoto pytle nebyla nalezena informace o tom, že by se jednalo o certifikovaný biodegradabilní či kompostovatelný materiál. Pytel č. 2 byl tenčí, síla materiálu byla 31  $\mu\text{m}$  a vyroben z biodegradabilního materiálu neupřesněného složení, pravděpodobně na bázi kyseliny polymléčné se škrobovým plnidlem, s nezávadným potiskem se zelenými a oranžovými kostičkami, v provedení "Industrial", dle výrobce 100% kompostovatelný dle ČSN EN 13432 a mající evropský certifikát OK Compost. Pytel č. 3 se vyznačoval silou materiálu 13  $\mu\text{m}$  a taktéž byl vyroben z biodegradabilního materiálu neupřesněného složení, bez potisku, světle zelené barvy, provedení "Home". Stejně jako pytel č. 2 byl i pytel č. 3 dle výrobce 100% kompostovatelný s certifikátem OK Compost.

Inokulem byl digestát, přesněji řečeno fermentující anaerobní suspenze z 1. fermentoru odpadové bioplynové stanice (BPS) Klokočov. Vstupními surovinami této BPS jsou především hovězí kejda, slamnatý hnůj, travní hmota a výpalky z lihovarské výroby, ale denně jsou zpracovávány také bioodpady například z potravinářského nebo dřevozpracujícího a papírenského průmyslu. Digestát byl odebrán ráno v den začátku laboratorního testu, při teplotě 30 °C homogenizován šnekovým mlýnkem přes matici s otvory  $\varnothing$  2 mm, bez filtrace a jiné úpravy. Vstupní parametry inokula a substrátů jsou uvedeny v tabulce č. 1.



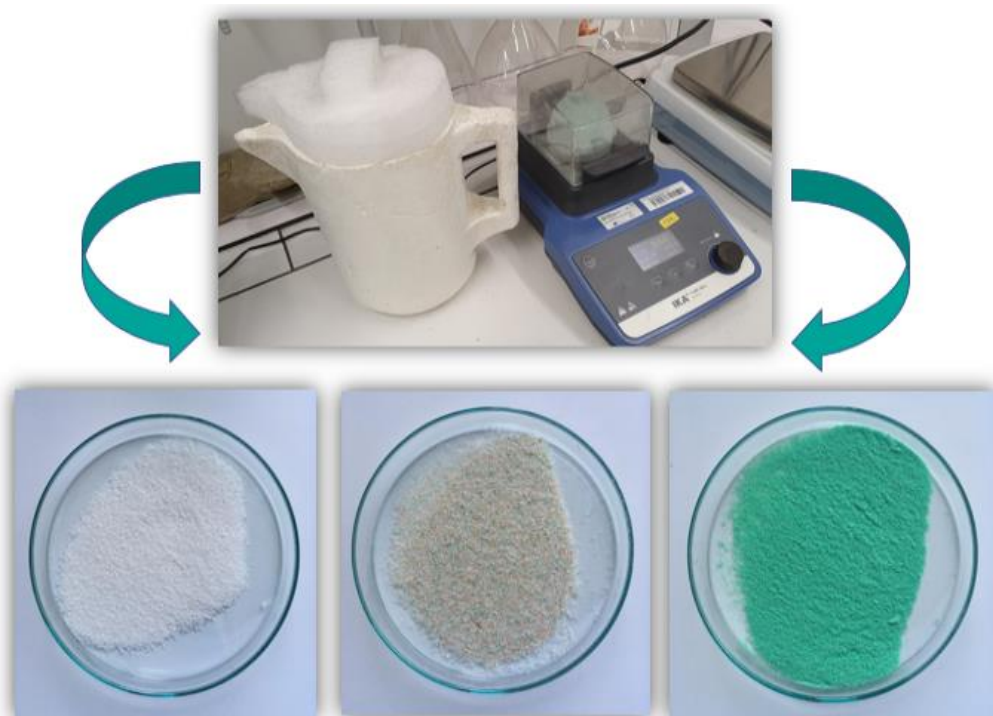
Obrázek 1 Testované pytle na odpad - pytel 1, 2 a 3

Tabulka 1 Parametry inokula a testovaných pytlů

Materiál	pH	TS	VS	VS <sub>TS</sub>	$\rho_{TS}$	$\rho$	C <sub>TS</sub>	H <sub>TS</sub>	N <sub>TS</sub>	S <sub>TS</sub>	O <sub>TS</sub>	C: N
	-	%	%	% <sub>TS</sub>	kg m <sub>TS</sub> <sup>-3</sup>	kg m <sup>-3</sup>	% <sub>TS</sub>	% <sub>TS</sub>	% <sub>TS</sub>	% <sub>TS</sub>	% <sub>TS</sub>	-
Inokulum	8,20	7,36	4,64	63,0	1730	1054	34,54	4,57	3,06	0,19	21,01	11
Pytel 1	7,47	99,35	77,14	77,64	1483	1480	44,37	4,74	0,009	0,04	29,55	491
Pytel 2	4,89	99,52	94,62	95,08	1251	1250	56,07	6,31	0,16	0,04	32,69	349
Pytel 3	4,73	96,97	96,40	99,41	1331	1321	55,23	6,98	0,18	0,07	36,92	315

## Úprava pytlů před testem

Pytle byly předupraveny rozstříháním na kousky do 20 x 20 mm a následně pomlety na práškový vzorek o frakci < 1 mm. K mletí byl použit laboratorní nožový mlýnek IKA Tube Mill Control s jednorázovou mlecí plastovou hlavicí. Mletí v hlavici bylo nezbytné provést kryogenně - spolu s tekutým dusíkem (viz obrázek č. 2.), aby se předešlo spékání prachových částic.



**Obrázek 2 Kryogenní mletí pytlů na prášek < 1 mm**

### Testy produkce bioplynu a methanu

Anaerobní test biochemického methanového potenciálu (BMP) je diskontinuálně provedený test mezofilní anaerobní digesce s cílem určení produkce bioplynu a methanu v průběhu degradace vzorku substrátu v přítomnosti anaerobního inokula. Test byl proveden ve skleněných reaktorech, každý o celkovém objemu 1,0 dm<sup>3</sup>, uzavřených plynoměrnými byretami (objem byrety 1,3 dm<sup>3</sup>). Postup experimentu vycházel z normy ČSN ISO 11734 [6] ale volumetrické měření produkce plynné fáze odpovídá normě VDI 4630 [7]. Reaktory byly umístěny ve vodní lázni při teplotě 40 °C ± 0,5 °C, plynoměrné byrety byly umístěny v digestoři při teplotě laboratoře, patřičně byl také upraven přepočítávací objemový koeficient. Do každého reaktoru bylo naváženo 800 g inokula a přidáno 10 g substrátu. Pro stanovení endogenní produkce bioplynu a methanu (produkce z inokula) byly použity 2 bioreaktory a pro přidávky substrátu byly použity vždy další 2 bioreaktory, celkem se tedy jednalo o 8 paralelně běžících reaktorů. Míchání reaktorů nebylo prováděno.

V pracovních dnech byla po dobu 100 dnů vždy 1x denně ráno kontrolována teplota jak vodní lázně (teplota vsázky), tak zapisována okolní teplota (teplota bioplynu), dále barometrický tlak v laboratoři a přírůstek objemu bioplynu. Při dostatečném množství bioplynu v byretě, zhruba nad 150 ml, bylo také možno měřit složení bioplynu. K měření byl použit analyzátor bioplynu Geotechnical Instruments (UK) Ltd. "Biogas5000" s duálními infračervenými sensory CH<sub>4</sub> (0-70% ± 0,5%) a CO<sub>2</sub> (0-60% ± 0,5%) a elektrochemickými sensory O<sub>2</sub> (0-25% ± 1,0%), H<sub>2</sub> (0-2000 ppm ± 2,0% FS) a H<sub>2</sub>S (0-5000 ppm ± 2,0% FS). Obsah CH<sub>4</sub> byl korigován dle zbytkového zavzdušnění bioplynu. Lineárně interpolovány byly chybějící denní údaje o objemu bioplynu a methanu. Obsah H<sub>2</sub> byl měřen pouze pro doložení nízké míry zatížení inokula a obsah H<sub>2</sub>S pro odhalení možné inhibice. Parametry pH, TS a VS<sub>TS</sub> byly stanoveny v inokulu, v substrátu, i ve zpracované vsázce (digestátu po ukončení testu). Hodnota pH byla stanovena přístrojem WTW 340i se sondou SenTix41 potenciometricky [8]. Dále bylo odebráno 5 podvzorků o hmotnosti cca 10 g pro stanovení obsahu celkové sušiny (TS), sušením v atmosféře O<sub>2</sub> při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti při 2,0 % RSD. K sušení byl použit analyzátor vlhkosti KERN DLB 160 3A s halogenovou lampou [9]. Další 5 podvzorků, o hmotnosti 1-2 g, bylo použito pro stanovení obsahu organických látek – ztráty žiháním sušiny (VS), žiháním při teplotě 550 °C v atmosféře O<sub>2</sub> do konstantní hmotnosti při 5,0 % RSD. Použit byl termogravimetrický analyzátor LECO TGA 701 [10]. Hustota sušiny v práškovém stavu byla stanovena poloautomatickým plynovým pyknometrem

Thermo Fisher Scientific Pycnomatic ATC s heliem při tlaku 50 kPa [11, 12]. Prvkové složení sušiny (CHNSO) bylo stanoveno elementárním analyzátelem LECO Truspec CHN 628 + S 628 [13]. Aparaturu pro BMP test a analytické přístroje lze vidět na obrázku 3.



**Obrázek 3** Aparatura pro BMP test, analyzátory bioplynu, TS, VS a CHNS

Teoretické produkce bioplynu a methanu byly vypočteny na základě prvkového složení celkové sušiny (Total Solids, TS) dle Buswellovy formule modifikované Richardsem [5]. Teoretické a prakticky dosažené substrátové produkce jsou uvedeny v tabulce 2. Nejvyššího výtěžku methanu ve 100 dnech testu (32,9 %) bylo dosaženo při rozkladu pytle 3. Nejnižší výtěžek methanu (13,6 %) byl zjištěn při rozkladu pytle 1.

**Tabulka 2** Teoretické a prakticky dosažené substrátové produkce vztahované na celkovou sušinu

Substrát	Produkce bioplynu			Obsah CH <sub>4</sub>		Produkce CH <sub>4</sub>		
	Teorie	Test	Výtěžek	Teorie	Test	Teorie	Test	Výtěžek
	m <sub>N</sub> <sup>3</sup> kg <sub>TS</sub> <sup>-1</sup>		%	% obj.		m <sub>N</sub> <sup>3</sup> kg <sub>TS</sub> <sup>-1</sup>		%
Inokulum	1,0340	<b>0,1007</b>	9,7	55,5	<b>70,2</b>	0,5736	<b>0,0707</b>	12,3
Pytel 1	1,0778	<b>0,1113</b>	10,3	53,5	<b>70,5</b>	0,5762	<b>0,0785</b>	13,6
Pytel 2	1,1123	<b>0,2599</b>	23,4	55,9	<b>68,5</b>	0,6212	<b>0,1782</b>	28,7
Pytel 3	1,0478	<b>0,3182</b>	30,4	56,3	<b>61,0</b>	0,5898	<b>0,1941</b>	32,9

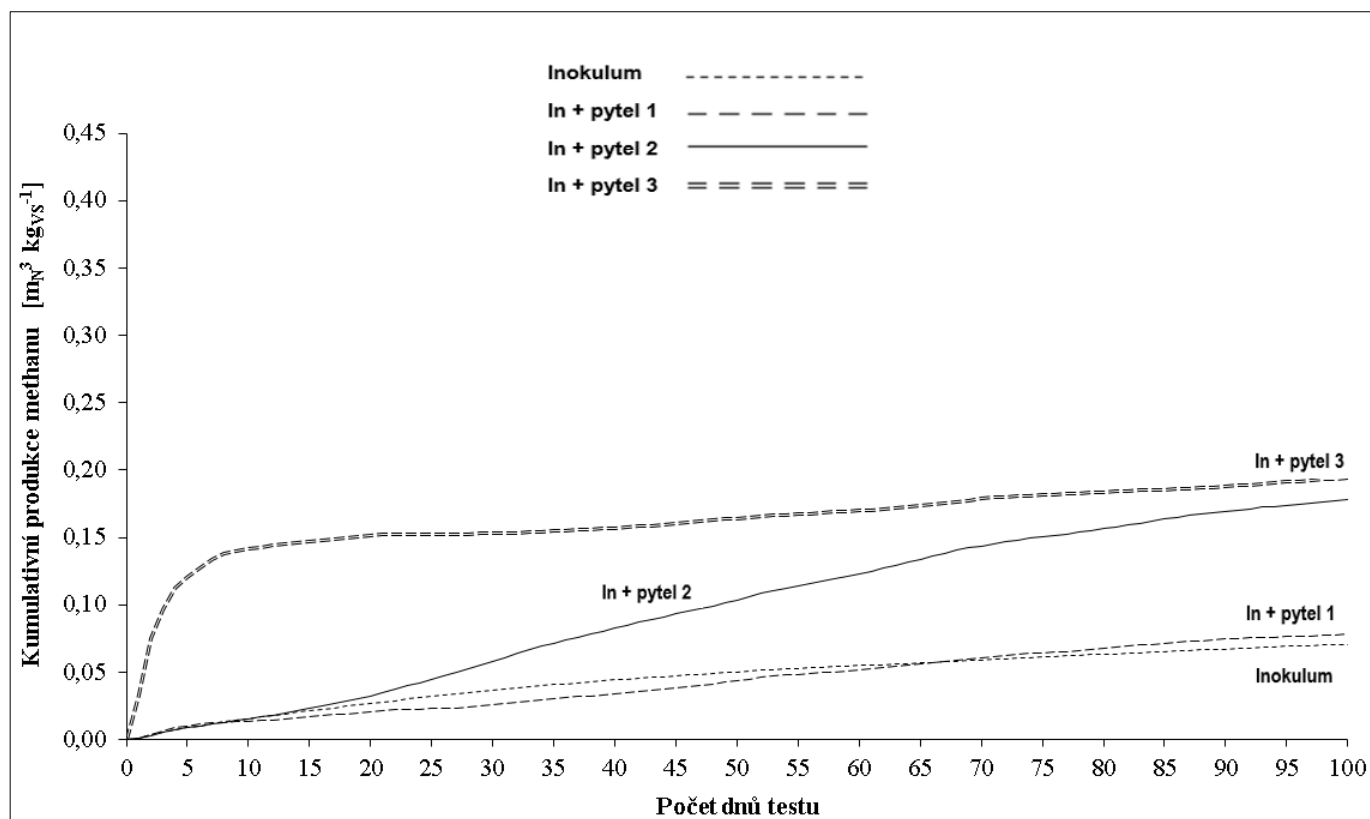


## Výsledky a diskuze

Porovnáme-li produkce bioplynu z jednotlivých bioreaktorů v objemovém měřítku ( $m_N^3$  bioplynu, viz tabulka 3.), lze konstatovat, že nejvyšší míry anaerobního rozkladu za 100 dnů v prostředí suspenze z odpadářské bioplynové stanice bylo dosaženo u vzorku suspenze obsahující pytel 3. Získáno bylo o 82 % více bioplynu než z inokula. Po přepočtu na celkovou sušinu pocházející pouze z pytle 3 činí 100denní produkce  $CH_4$   $0,1929 m_N^3 kg_{TS}^{-1}$ . Kumulativní produkci methanu za 100 dnů znázorňuje graf na obrázku 4, kde se suspenze s obsahem substrátů vyznačovaly vyšší produkcí  $CH_4$  nežli inokulum.

**Tabulka 3 Porovnání naměřených produkcí suchého plynu v objemovém měřítku za 100 dnů**

Reaktor	Materiál	Bioplyn		Relativní výše %	Methan		Relativní výše %
		$m_N^3$			$m_N^3$		
1	Inokulum	0,00365	0,00374	100	0,00256	0,00263	100
2		0,00382			0,00270		
3	Inokulum + pytel 1	0,00447	0,00460	123	0,00314	0,00324	123
4		0,00472			0,00334		
5	Inokulum + pytel 2	0,00619	0,00620	166	0,00425	0,00425	162
6		0,00620			0,00426		
7	Inokulum + pytel 3	0,00692	0,00679	182	0,00452	0,00443	169
8		0,00667			0,00435		



**Obrázek 4 Kumulativní produkce methanu ze směsí**

## Závěr

Rozklad tří druhů pytlů na odpad převedených na práškový vzorek byl sledován v prostředí fermentující mezofilní anaerobní suspenze z odpadářské bioplynové stanice. Rozklad byl doložen produkcí bioplynu a methanu během 100 dnů. Nejvyšší míra rozkladu byla zaznamenána u vzorku pytle, který měl certifikát OK Compost a byl zároveň nejjemnější, o síle 13  $\mu\text{m}$ . Naproti tomu pytel 1 bez tohoto certifikátu a s nejvyšší tloušťkou 50  $\mu\text{m}$  se i v práškovém stavu rozkládal zanedbatelně, s produkcí plynu jen mírně převyšující produkci z kontrolního reaktoru. Díky 100denní produkci methanu  $0,1929 \text{ m}_N^3 \text{ kg}_{\text{TS}}^{-1}$  lze u pytle 3 hovořit o tom, že se jedná o substrát poskytující bioplynové stanici stále ještě relativně zajímavé množství energie. Test nebyl ukončen a předpokládá se nové vyhodnocení po celkem 300 dnech rozkladu.

## Poděkování

*Tato práce vznikla za podpory projektu Institut environmentálních technologií - excelentní výzkum reg. č.: CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000853 financovaného z EFRR. „Experimentální výsledky byly získány s využitím velké výzkumné infrastruktury ENREGAT podporované MŠMT, č. projektu LM2018098.“*  
*Práce vznikla i za podpory projektu OP VVV „SPOLUPRÁCE“, registrační číslo CZ.02.1.01/0.0/0.0/17\_049/0008419.*

## Použitá literatura

- [1] Cucina, M., De Nisi, P., Trombino, L., Tambone, L., Adani, F. 2021. Degradation of bioplastics in organic waste by mesophilic anaerobic digestion, composting and soil incubation. Waste Management 134. 67-77. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.08.016>.
- [2] Ciriminna, R., Pagliaro, M. 2020. Biodegradable and compostable plastics: A critical perspective on the down of their global adoption. ChemistryOpen 9, 8-13. <https://doi:10.1002/open.201900272>.
- [3] ČSN EN 13432 Obaly – Požadavky na obaly využitelné ke kompostování a biodegradaci – Zkušební schéma a kritéria pro konečné přijetí obalu.
- [4] TVRDÍKOVÁ, A.: Bioplasty a kompostování. *Biom.cz* [online]. 2021-12-15 [cit. 2022-07-07]. Dostupné z WWW: <<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/bioplasty-a-kompostovani>>. ISSN: 1801-2655.
- [5] Richards, B. K., Cummings, R. J., White, T.E., Jewell W. J., 1991 Methods for Kinetic Analysis of Methane Fermentation in High Solids Biomass Digesters. Biomass and Bioenergy. 1(2), p- 65-73.
- [6] ČSN EN ISO 11734 Jakost vod - Hodnocení úplné anaerobní biologické rozložitelnosti organických látek kalem z anaerobní stabilizace - Metoda stanovení produkce bioplynu.
- [7] VDI 4630: Vergärung organischer Stoffe – Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gäversuche.
- [8] ČSN EN 15933 Kaly, upravený bioodpad a půdy – Stanovení pH.
- [9] ČSN EN 15934 Kaly, upravený bioodpad, půdy a odpady – Výpočet podílu sušiny po stanovení zbytku po sušení nebo obsahu vody.
- [10] ČSN EN 15935 Kaly, upravený bioodpad, půdy a odpady – Stanovení ztráty žiháním.
- [11] ISO 12154:2014 Determination of density by volumetric displacement – Skeleton density by gas pycnometry.
- [12] ČSN EN ISO 18753 Jemná keramika (speciální keramika, speciální technická keramika) – Pycnometrické stanovení hustoty keramických prášků.
- [13] ASTM D5373-16 Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke.