

Biodegradabilní obalové materiály

Petra Sixtová

Bakalářská práce
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Vložit oficiální zadání bakalářské práce

Chtěla bych poděkovat vedoucímu bakalářské práce Ing. Pavlovi Mokrejšovi Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a za pozornost, kterou mi věnoval při vypracování bakalářské práce.

Prohlašuji, že jsem na celé bakalářské práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně, 05. 06. 2005

.....

Petra Sixtová

RESUMÉ

Bakalářská práce se zabývá studií a popisem jednotlivých druhů biodegradabilních materiálů. Zaměřuje se na použití těchto materiálů pro průmyslová odvětví, hlavně pro jejich použití jako obalových materiálů. Nacházejí široké uplatnění v mnoha průmyslových oblastech, zejména v potravinářském průmyslu, farmaceutickém průmyslu a kosmetice.

Mezi biodegradabilní polymery se řadí polysacharidy a bílkoviny. Ze všech biodegradabilních materiálů patří mezi nejrozšířenějšími materiály kolagen, želatina, celulóza a škrob.

Klíčová slova: biodegradabilní polymery, biodegradace, vlastnosti, aplikace.

ABSTRACT

The bachelor thesis is dealing with study and description of individual kinds of biodegradable materials. This work specializes on use of these materials in the industries, above all as packaging materials. They are widely used in many industrial areas, especially in the food industry, pharmaceutical industry and in cosmetics.

Polysaccharides and proteins are among in biodegradable polymers. Collagen, gelatin, cellulose and starch are the most frequently used biodegradable materials.

Keywords: biodegradable polymers, biodegradation, properties, application.

OBSAH

ÚVOD.....	6
1 ZÁKLADY BIODEGRADABILNÍCH POLYMERŮ.....	7
1.1 Biodegradace.....	7
1.2 Biodegradabilní polymery.....	9
2 PŘÍRODNÍ BIODEGRADABILNÍ POLYMERY	11
2.1 Polysacharidy	11
2.1.1 Škrob	11
2.1.2 Celulosa	12
2.1.3 Chitin	15
2.2 Bílkoviny.....	16
2.2.1 Kolagen.....	16
2.2.2 Keratin	18
2.2.3 Kasein	20
2.2.4 Bílkovinné hydrolysáty	21
2.2.5 Želatina	22
2.3 Další v přírodě se vyskytující biodegradabilní polymery.....	25
2.3.1 Lignin	25
2.3.2 Lipidy	26
3 VLASTNOSTI BIODEGRADABILNÍCH OBALOVÝCH MATERIÁLŮ	28
3.1 Zkoušky biodegradability	28
3.2 Mechanické a termické vlastnosti	29
3.3 Modifikace vlastností.....	31
4 APLIKACE BIODEGRADABILNÍCH OBALOVÝCH MATERIÁLŮ.....	32
4.1 Potravinářský průmysl.....	32
4.1.1 Výroba kompostovacích sáčků.....	32
4.1.2 Výroba umělých střev na bázi kolagenu.....	33
4.2 Farmaceutický průmysl	34
4.3 Zemědělství.....	35
ZÁVĚR.....	36
SUMMARY	37
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	38
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	40
ČESKO – ANGLICKÝ SLOVNÍK.....	41
ANGLICKO – ČESKÝ SLOVNÍK.....	42
SEZNAM OBRÁZKŮ	43
SEZNAM PŘÍLOH.....	44

ÚVOD

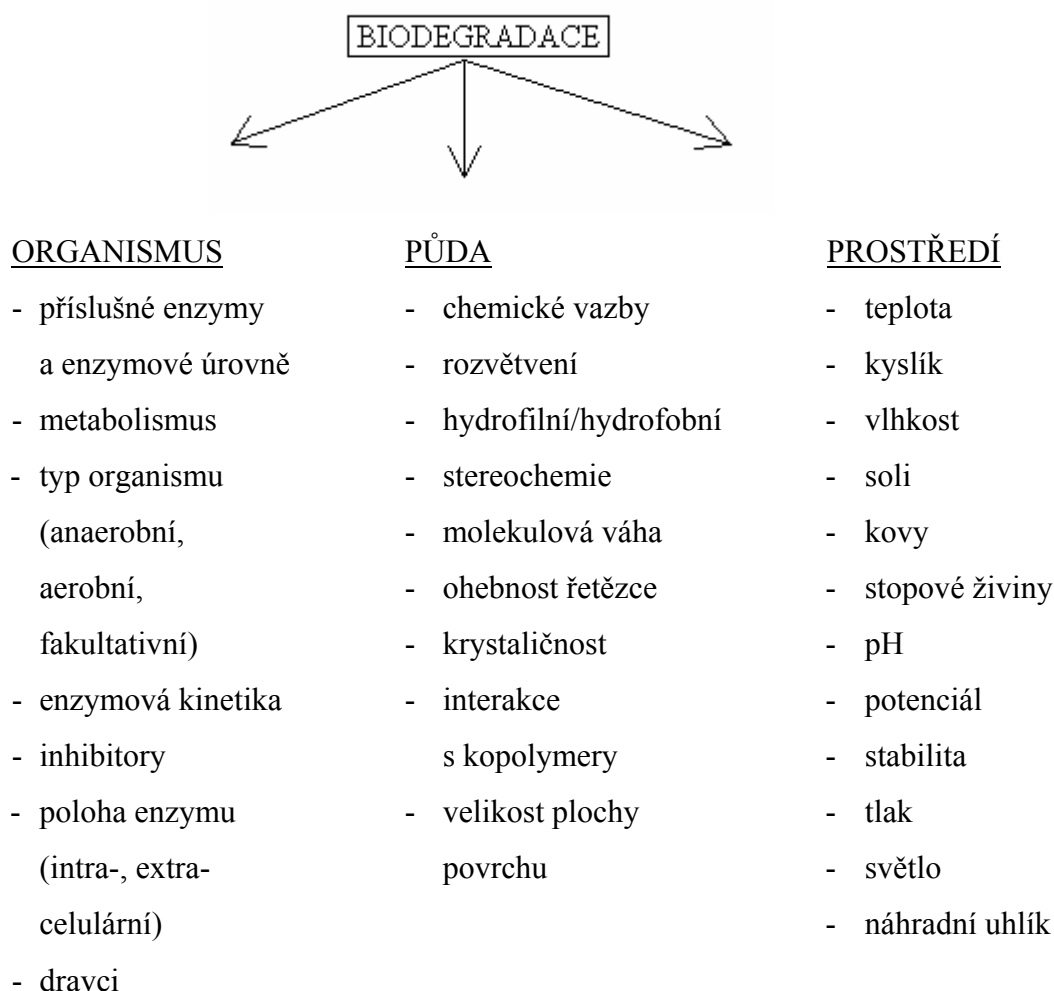
Biodegradabilní polymery jsou materiály produkované z přírodních látek. Mezi tyto polymery patří především polysacharidy a bílkoviny. V přírodě se vyskytují v hojném počtu. Doba potřebná k degradaci těchto materiálů je mnohem menší na rozdíl od látek synteticky vyrobených. Jejich schopnost degradace bez vzniku jakýchkoliv škodlivých zbytků představuje jejich hlavní výhodu.

V dnešní době se klade velký důraz na ochranu životního prostředí. Používáním biodegradabilních materiálů se může kvalita životního prostředí velkou měrou zlepšit. Nevýhodou je však cena výroby, biodegradabilní materiály jsou dražší než materiály synteticky vyrobené.

1 ZÁKLADY BIODEGRADABILNÍCH POLYMERŮ

1.1 Biodegradace

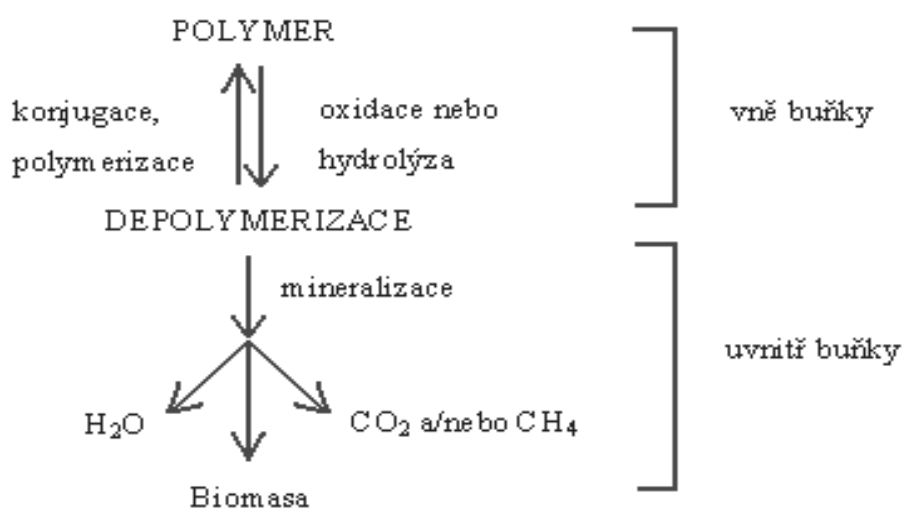
Biodegradace, nebo-li biologický rozklad, je speciálním případem degradace, při které dochází k rozkladu polymerů v důsledku působení biologických činitelů bez zanechání jakýchkoliv škodlivých zbytků. Obvyklá je degradace bakteriemi nebo plísněmi, ale také hlodavci a hmyzem. Biodegradační proces má v podstatě tři klíčové prvky: organismus, půda a prostředí (obr. 1) (1).



Obr. 1. Základní prvky procesu biodegradace

Pokud jeden z těchto prvků chybí, pak proces biodegradace nenastane. Příkladem významu přítomnosti těchto prvků lze ilustrovat na skládce odpadů, kde materiály schopné biodegradace (např. noviny a potravinové zbytky) jsou často považovány za biologicky nerozložitelné, protože jsou nalezeny prakticky v nezměněné podobě i po 40 a více letech. V tomto případě chybí jeden ze základních elementů - vlhkost. Biodegradaci podporují i další procesy, např. abiotická hydrolýza, fotodegradace, mechanické narušení apod (1).

Proces biodegradace polymerů (obr. 2) je dán dvěma základními kroky, depolymerizace a mineralizace (1).



Obr. 2. Základní schéma procesu biodegradace

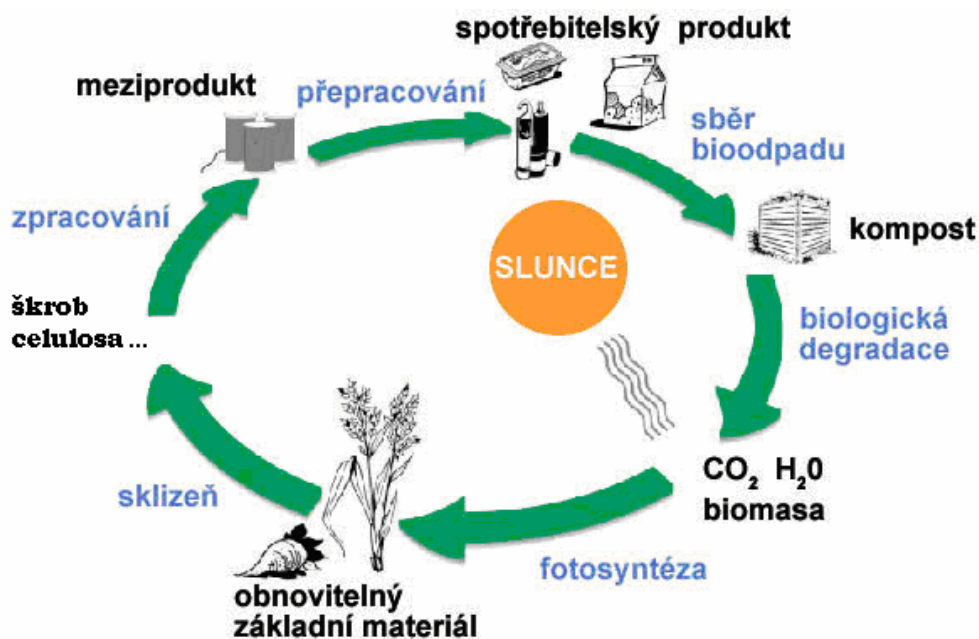
Depolymerizace pravidelně nastává vně organismu z důvodu velikosti polymerního řetězce a nerozpustné povahy mnoha polymerů. Za tento krok jsou odpovědné extracelulární enzymy, které jsou pro depolymerizace důležité. Dva hlavní mechanismy kterými enzymy degradují polymery jsou hydrolýza a oxidace. Jakmile jsou vytvořeny dostatečně malé oligomerní zlomky, jsou do buňky transportovány enzymy kde jsou mineralizovány. V tomto stadiu buňka obvykle odvádí metabolizovanou energii z mineralizačního procesu a produkty. Produkty, nehledě na ATP, jsou plyny (CO_2 , CH_4 , N_2), voda, soli a minerály a biomasa. V mnoha případech jsou první kroky procesu vratné a vytvoří se konjugované produkty (humusové materiály) (1).

Mineralizace je definována jako konverze polymeru v biomasu, minerály a soli, vodu a plyny jako CO_2 , CH_4 a N_2 . Předpoklad pro tento proces je dostatečná doba, vhodné podmínky prostředí a správný organismus současně. Za těchto předpokladů by 100 % z počátečního polymeru mělo být mineralizováno, v praxi však tento případ skoro nevyskytuje. Obvykle se používá označení, že polymer může být mineralizován a určitá míra z tohoto podílu může být vzata do okolí. Srovnáním může být příroda, kde jakýkoliv slučitelný polymer (škrob, celulóza) může být mineralizován, ale často je tento polymer před začleněním jen částečně zmineralizován (1).

Úplný biologický rozklad je stupeň rozkladu, kdy je zkoušená látka zcela mineralizována mikroorganismy za vzniku oxidu uhličitého, vody, minerálních látek a nové biomasy. Úplný biologický rozklad je hlavním kritériem pro hodnocení biologické rozložitelnosti dané látky. Vyjadřuje se obvykle v % DOC (dissolved organic carbon) (2).

1.2 Biodegradabilní polymery

Biodegradabilní polymery, nebo-li biopolymery, jsou plastické materiály produkované spíše z přírodních látek než z produktů založených na ropě. Biodegradabilita je specifickou vlastností každého materiálu a definuje jeho kompletní biologickou rozložitelnost. Ve své podstatě je skoro každý materiál biodegradabilní, jde však o to, za jak dlouhý časový úsek. Zatímco výrobky z biodegradabilních plastů (obr. 3) se rozkládají v řádu minut, týdnů nebo měsíců, tak například křídový papír se kompletně rozloží za cca 12 měsíců, hliník za cca 400 let a některé materiály jako například sklo nebo PET se rozloží až za miliony let (3).



Obr. 3. Životní cyklus biodegradabilních polymerů

O biodegradabilitě nerozhoduje základní materiál, ze kterého je hmota vyráběna, ale chemické složení hmoty. I plasty z ropy, které jsou k přírodě šetrnější než plasty konvenční, mohou biodegradovat velmi dobře. V tomto případě se ale nejedná o obnovitelný přírodní zdroj. Jestliže bude papír, či jiný odbouratelný materiál, obsahovat jakákoliv člověkem vyrobená plastová vlákna, bude odolný vůči biodegradaci, protože půdní organismy nebudou schopny rozložit silnější chemickou vazbu v syntetických materiálech (3).

Biodegradabilní plasty, které se v současnosti vyskytují na trhu, mohou již dnes pocházet kompletně z obnovitelných zdrojů. Dostupné materiály, které se již dnes pro výrobu biodegradabilních plastů používají, jsou na bázi škrobu, ropných produktů, celulózy, nebo různých směsí. Příkladem mohou uvést plastickou hmotu Mater-Bi, vyráběnou z kukuřičného a bramborového škrobu, jiným příkladem je polyester jako PLA a PHA (3, 4).

Výrobky z biodegradabilních materiálů nepodléhají degradaci a jsou plnohodnotnou plastickou hmotou dokud se nedostanou do prostředí bohatého na vlhkost a mikroorganismy. Biodegradabilní polymery jsou samozřejmě dražší, než třeba PE nebo PP, ale podstatným způsobem pomáhají zkvalitnit naše životní prostředí (4).

2 PŘÍRODNÍ BIODEGRADABILNÍ POLYMERY

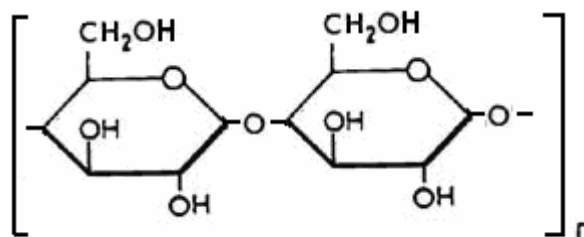
2.1 Polysacharidy

Polysacharidy, glykany, jsou vysokomolekulové látky složené z mnoha desítek až tisíců cukerných jednotek. Vznikají kondensací za vzniku glykosidových vazeb a vytváří různě dlouhé, lineární nebo větvené řetězce. Z obrovského počtu teoreticky možných kombinací existuje v přírodě omezený počet polysacharidů (asi 300). Mají stavební, zásobní a ochrannou funkci (5).

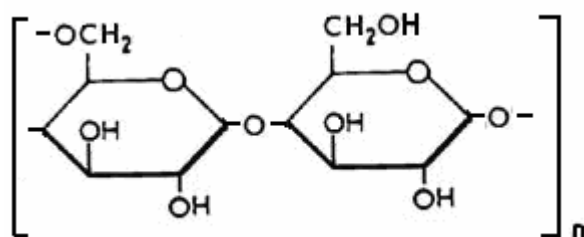
2.1.1 Škrob

Škroby jsou makromolekuly tvořené glukosou vázanou α -glykosidicky, přičemž tato glukosová jednotka se opakuje tisíckrát až desettisíckrát. Kromě těchto polysacharidických látek, obsahují jednotlivé škroby i malé množství průvodních látek, jakými jsou lipidy, proteiny a zhruba 10 až 20 % vody (6). Jsou tvořeny směsí dvou polysacharidů: amylosy (asi 20%) a amylopektinu (asi 80%). Jejich poměrné zastoupení může u škrobů z různých druhů rostlin značně kolísat (5).

Základní struktura amylosy (obr. 4) tvoří jednotky D-glukosy, navzájem vázané vazbou $\alpha(1,4)$ v dlouhé lineární řetězce. Tyto řetězce mají strukturu šroubovice. Dokáže na sebe vázat až 20 % jodu, což se využívá v analytické chemii při důkazech jodu. Amylopektin (obr. 5) je také tvořen D-glukosou vázanou vazbou $\alpha(1,4)$, ale na rozdíl od amylosy připadá na každých 20 – 30 glukosových jednotek jedno rozvětvení. Nový řetězec se váže způsobem $\alpha(1,6)$. Amylopektin se ve vodě nerozpouští, pouze silně bobtná. Při vyšší teplotě se koloidně rozpustí a takto připravený roztok ochlazením přechází do gelového stavu. Amylosa s vodou vytváří koloidní roztok, ale na rozdíl od amylopektinu nepřechází do gelového stavu (5, 6).



Obr. 4. Chemický vzorec amylosy

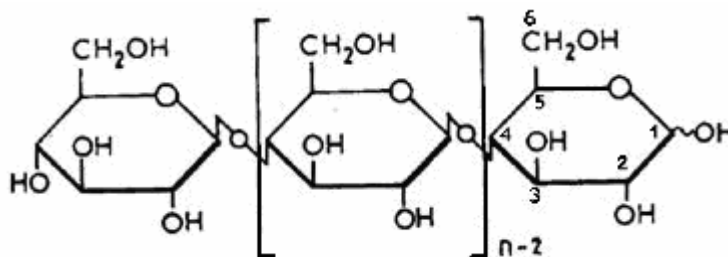


Obr. 5. Chemický vzorec amylopektinu

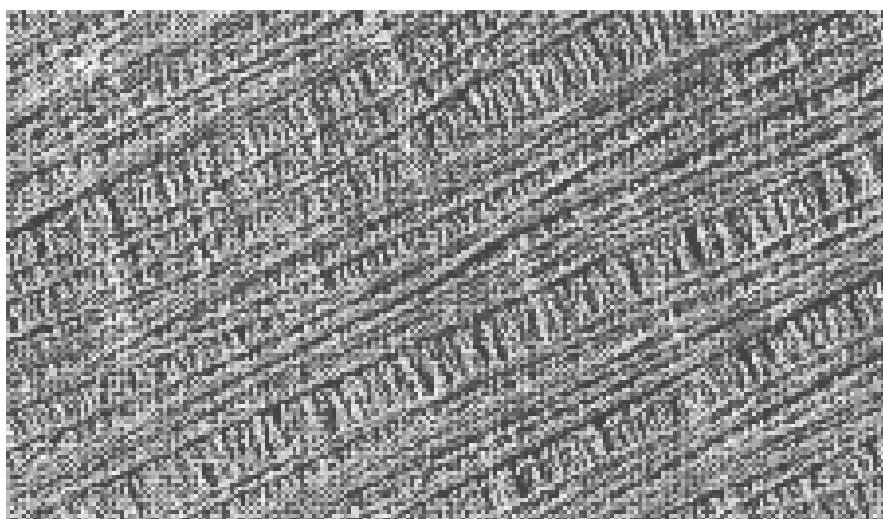
V přírodě se vyskytují v rostlinném materiálu, kde vytvářejí micelární strukturu škrobových zrn. Ty jsou uloženy v cytoplasmě buněk semen, kořenů, hlíz a listů. Škroby patří mezi fyziologicky, technologicky a ekonomicky nejvýznamnější polysacharidy. Nacházejí uplatnění v potravinářství, farmacii a jiných průmyslových oborech. Rozeznáváme škrob bramborový, kukuřičný, pšeničný, rýžový a jiné. Pokud tyto škroby pouze izolujeme a dále neupravujeme, nazýváme je nativními škroby. Pro použití v technických oborech se však částečně chemicky upravují z důvodu zlepšení jejich vlastností – stálost proti tepelným výkyvům, nabobtnávání a podobně (5, 6).

2.1.2 Celulosa

Celulosa (obr. 6) je glukosový polysacharid. Je tvořena přímými, nevětvícími se řetězci, které vznikají spojováním 1.400 až 10.000 zbytků D-glukosy $\beta(1,4)$ glykosidovými vazbami. V prostoru jsou její řetězce uspořádány rovnoběžně tak, že tvoří geometricky identické jednotky (obr. 7).

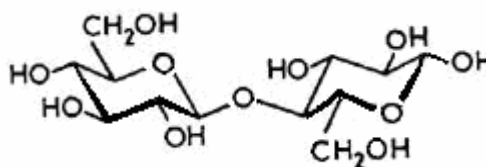


Obr. 6. Chemický vzorec celulosy



Obr. 7. Elektronový mikrosnímek ukazuje celulózní nitky v buněčné stěně zelené řasy

Její základní stavební jednotkou je celobiosa (obr. 8). Celulosa je nerozpustná ve vodě a v organických rozpouštědlech.



Obr. 8. Chemický vzorec celobiosy

V přírodě je nejrozšířenější organickou látkou, podílí se na stavbě stěn buněk rostlin a některých bakterií a je hlavní součástí podpůrných tkání rostlin. Stavební materiál rostlin vzniká spojením několika paralelně uspořádaných celulosových řetězců stabilizovaných vodíkovými vazbami. Tmel mezi nimi vytváří dřevné polysacharidy, tzv. hemicelulosa,

které obsahují různé kombinace pětiúhelníkových a šestiúhelníkových cyklických cukrů. Hemicelulosa přispívá ke zlepšení hustoty papírenského listu a zvyšuje pevnost papíru.

Celulosa je důležitou průmyslovou surovinou, nejvíce se využívá v papírenském průmyslu. Získává se ze dřeva ve formě buničiny nebo z bavlny, produktu bavlníku – *Gossypium* (obr. 9) (7). Bavlněná vlákna jsou téměř čistá celulosa, z nichž získáváme úpravou vatou.

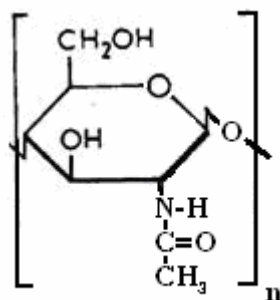


Obr. 9. Bavlník

Celulosa je důležitou surovinou i pro výrobu různých derivátů celulosy, které mají význam pro textilní a plastikářský průmysl. Nitrocelulosa, anorganický ester celulosy s kyselinou dusičnou, se používá v plastech, lacích, nátěrových hmotách a výbušninách. KMC je tuhá látka bílého zabarvení a používá se např. jako zahušťovadlo, přípravek do potravin, nátěrových barev a laků, v kosmetice, detergentech, jako papírenské klíždlo a zpěňovací přísada. Acetátů celulosy je několik typů lišících se Mr, rozpustností, vodo- vzdorností i zpracovatelností. Používají se pro hračky, psací potřeby a brýle (5, 8).

2.1.3 Chitin

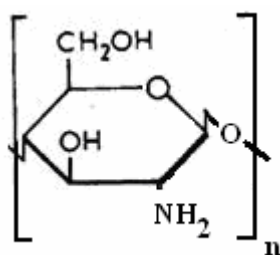
Chitin se svou chemickou strukturou podobá celulóze (obr. 10), ale místo hydroxylové skupiny má na C₂ acetylovanou aminoskupinu, vázané podobně jako glukosa v celulóze vazbou β(1,4) (6).



Obr. 10. Chemický vzorec chitinu

Chitin je stavebním materiálem v říši bezobratlovců, v buněčných stěnách některých mikroorganismů a v základním stavebním materiálu hub. Dodává např. pevnost krunýřům korýšů a želv a krovkám hmyzu. Získává se vařením korýšů nebo brouků s alkalickými hydroxidy až k odbarvení a následným promytím vodou, zředěnou kyselinou, alkoholem a éterem. Je to bezbarvá průhledná hmota. Při zahřátí netaje, ale za rozkladu uhelnatí (9).

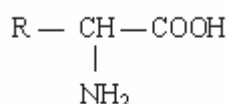
Zahříváním s koncentrovaným hydroxidem draselným na 180° C přechází za odštěpení kyseliny octové v chitosan (obr. 11). Chitosan je značně rozpustnější a je výborným tepelným izolátorem. Vlákna chitosanu jsou jemnější, lehčí a pevnější než vlákna lněná. Mezi jeho další přednost patří odolnost vůči chemickým činidlům (9).



Obr. 11. Chemický vzorec chitosanu

2.2 Bílkoviny

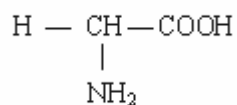
Bílkoviny jsou nejrozšířenější přírodní makromolekulární látky, nebo-li biopolymery. Patří mezi nesložitější organické dusíkaté sloučeniny. Vznikají polykondenzačními reakcemi mezi aminokyselinami, základními stavebními látkami bílkovin. Aminokyseliny můžeme definovat z hlediska chemické struktury jako α -aminokyseliny (obr. 12), které mají na uhlíku v α -poloze ke karboxylové skupině aminovou (iminovou) skupinu a na další vazbě uhlíku je vodíkový atom. Postranní řetězec R, který umožňuje bližší charakterizování jednotlivé aminokyseliny. Jejich vlastnosti jsou podmíněné chemickým složením, velikostí molekul, prostorovou strukturou a komplexními vlastnostmi. Dělíme je podle chemického hlediska na jednoduché a složené a podle tvaru molekul na globulární a vláknité (10).



Obr. 12. Základní skelet aminokyselin

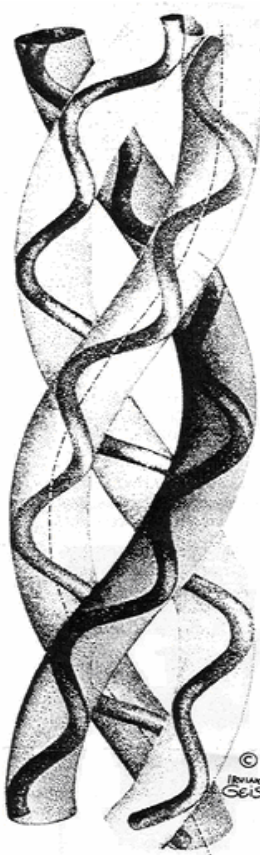
2.2.1 Kolagen

Kolagen je vláknitou bílkovinou a je jednou z hlavních složek pojivové tkáně kůže, kostí a podpurných struktur orgánů i organismů. Kromě toho je významnou složkou cévních stěn, bazálních membrán a rohovek. Kolagen má typické AMK složení a obsahuje zejména hydroxyprolin a prolin (až 25%), hydroxylysin (až 2%) a glycin (až 30%). Jednotlivé AMK jsou uspořádány v polypeptidovém řetězci v přesně stanoveném pořadí, přičemž každou třetí AMK je glycin (obr. 13). Polypeptidový řetězec se stáčí v levotočivou spirálu a tři spirály se skládají v pravotočivou šroubovici. Tato molekula je základním kamenem vyšších struktur a je označována jako tropokolagen. Relativní molekulová hmotnost kolagenu je přibližně 280.000 daltonů, délka jeho molekuly je 300 nm a šířka 1,5 nm (11).



Obr. 13. Chemický vzorec glycinu

Základní stavební jednotky - tropokolagen (obr. 14) - agregují a vytvářejí jemné struktury známé jako protofibrily. Vnitřní stabilita těchto struktur je zajištěna intra- a extramolekulárními příčnými vazbami mezi sousedními polypeptidovými řetězci. Počet příčných vazeb se úměrně s biologickým stárnutím organismu postupně zvyšuje, a tím nepříznivě ovlivňuje některé vlastnosti kolagenu. Na vzniku těchto vazeb se podílejí významně AMK lysin a hydroxylysin, vyskytující se, mimo jiné, také na obou koncích polypeptidového řetězce v tzv. telepeptidech, tj. oblastech, které nemají pro kolagen typické aminokyselinové složení. Tyto "neuspořádané" aminokyselinové oblasti mohou být různými proteolytickými enzymy odbourávány. Tím dojde k odstranění stabilizujících příčných vazeb a kolagen se stane nerozpustným (1, 11).



Obr. 14. Trojitá šroubovice kolagenu, kde jsou levotočivé polypeptidové šroubovice navzájem svinuty do pravotočivé struktury superhelixu

Z různých tkání živočichů byla izolována řada různých typů kolagenu a v současné době je prokázána existence více než 15 různých typů kolagenu. Jednotlivé typy kolagenu se liší svým AMK složením a na sekvenci AMK, tedy na primární struktuře. Kolagen typu I je nejrozšířenější a je obsažen v kůži a v kostech. Typ II je přítomný jen v chrupavkách a jeho hlavní charakteristikou je relativně vysoký obsah hydroxyloxylinu. Typ III se vyskytuje společně s typem I v kůži, kostech a hlavně ve svalech kolagen typu IV je přítomný v bazálních membránách.

Charakteristickou vlastností kolagenu je jeho pevnost, podmíněná trojřetězcovou šroubovicovou strukturou molekul, zpevněnou příčnými vazbami. Kolagenová vlákna se dají barvit, mají schopnost bobtnat, při teplotě 60°C vykazují náhlou kontrakci a při delším působení vody o teplotě 55 - 60°C kolagen zbobtná a přechází na kliš a želatinu. Konverze kolagenu na želatinu poskytuje množství technických produktů - kliš, fotoželatina, jedlá želatina apod.

Kolagen kůže představuje významnou surovinu pro kožedělný průmysl, v technologii kůže se zpracovává na useň. Nejsou bezvýznamné ani výrobky na bázi kolagenových odpadů, jako jsou chirurgické nitě, kolagenové membrány, filtry a obaly („střívka“) uzenin.

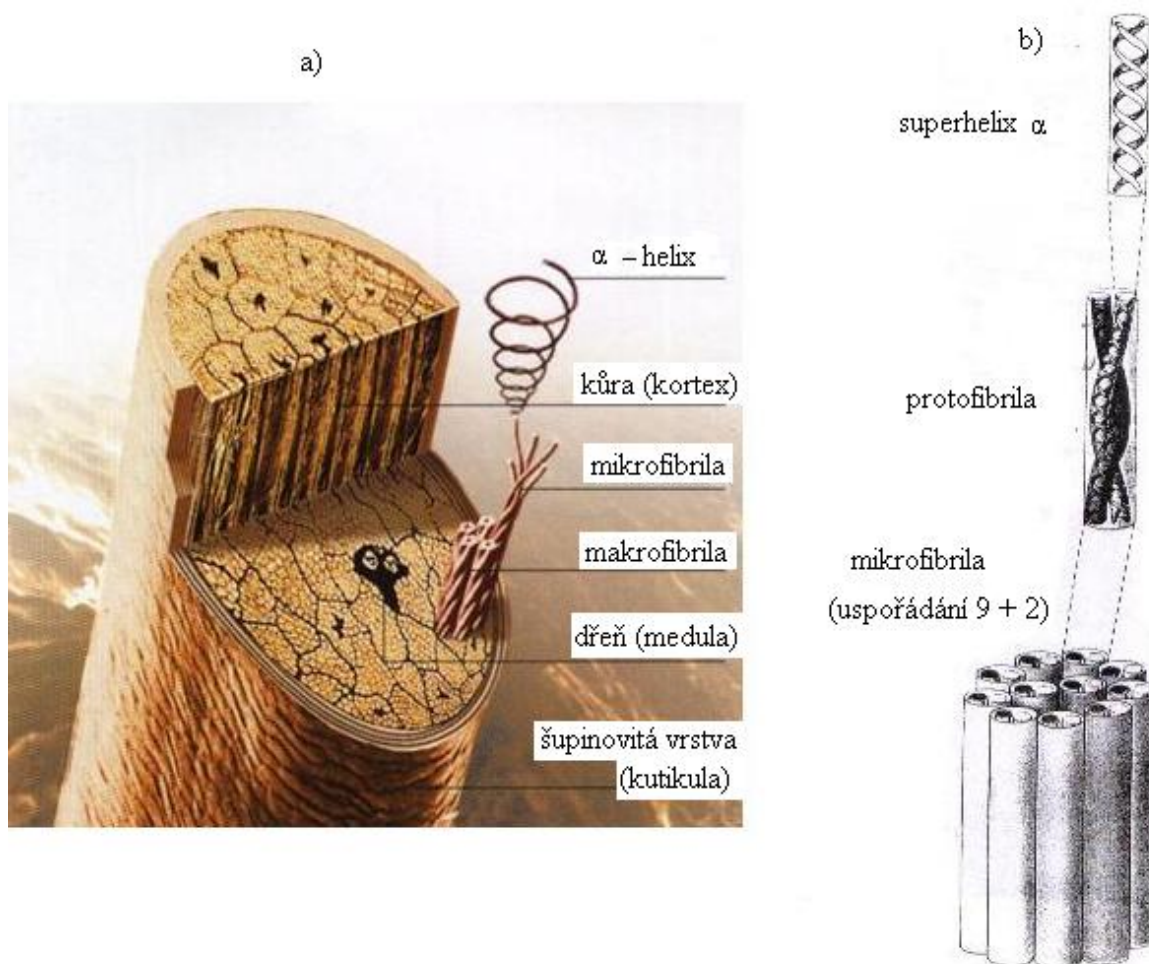
2.2.2 Keratin

Keratin se vyskytuje u všech obratlovců, kde je hlavní složkou jejich vnější rohovitě epidermální vrstvy a z ní vyrůstajících útvarů jako jsou vlasy, chlupy, rohovina, nehty, peří, kopyta atd. Je to chemicky odolná a málo reaktivní bílkovina. Rozděluje se na:

- a) α -keratiny – vyskytující se u savců
- b) β -keratiny – vyskytující se u ptáků a plazů

Vlasy se skládají především z α -keratinu. Typický vlas (obr. 15 a) má průměr 20 μm a je složen z mrtvých buněk, které obsahují svinuté makrofibrily o průměru 200 nm, které jsou orientovány souběžně s osou vlasu. Jsou složeny z mikrofibril (s průměrem 8 nm),

které jsou vzájemně spojeny amorfni proteinovou hmotou s vysokým obsahem síry. Mikrofibrily (obr. 15 b) se dále skládají z protofibril o průměru 2 nm. Protofibrily jsou tvořeny párem superhelixu α , přičemž devět protofibril je uspořádáno v kruhu po obvodě mikrofibrily a dvě tvoří jádro tohoto útvaru (1, 12).



Obr. 15. a) Makroskopická struktura vlasu; b) molekulová struktura vlasu

Keratin je bohatý na cysteinové zbytky, které spojují příčnými vazbami sousední řetězce. To má za následek jeho nerozpustnost a pevnost v ohybu. Celkový obsah síry bývá v rozmezí 2 až 5% na sušinu. V závislosti na obsahu síry dělíme keratiny na tvrdé (vysoký) a měkké (nízký). Disulfidické můstky lze štěpit buď oxidačním nebo redukčním způsobem. Oxidační štěpení používané dříve, je dnes většinou nahrazeno redukcí disulfidických příčných vazeb (1).

Keratin se získává jako druhotná surovina k dalšímu zpracování jako odpad z masného a koželužského průmyslu. Z keratinových odpadů se vyrábí knoflíky, hřebeny, ozdobné předměty, cigaretové špičky a řada dalších galanterních předmětů. Vnitřní obsah rohu, tzv. duše je výbornou surovinou pro výrobu želatin. Převážná část koželužské odpadní srsti je základní surovinou pro výrobu plsti a některých druhů se používá i pro výrobu tkanin. Nejlepší druhy chlupů z ovcí a koz jsou vhodné na výrobu příze a z ostatních druhů srsti se vyrábí plst pro obuvnické účely. Podřadné druhy chlupů smíchané z různých druhů, slouží pro účely čalounické, při výrobě hraček a sportovních potřeb. Ve válečných letech se z odtučněných chlupů připravovaly hydrolyzáty pro výrobu polévkového koření. Vlákna z peří má vzhledem k obsahu keratinu vysokou pevnost a je vhodná pro výrobu výkonných vzdušných filtrů a jako izolační materiál. V kombinaci s polymery vytváří pěnové hmoty, které mohou být užity ve stavebnictví.

2.2.3 Kasein

Kasein je hlavní složkou mléčných bílkovin. Z celkového obsahu 3,5% mléčných bílkovin tvoří 2,8%. V mléce se nachází v zbotnalém stavu. V suchém stavu je kasein bílá nebo nažloutlá amorfni hmota. Ve vodě je prakticky nerozpustný, pouze bobtná a přidavkem alkálií přejde na koloidní roztok. Nejčastěji se používá amoniak, triethylamin nebo tetraboritan sodný. V přebytku silnější kyseliny se částečně rozpouští a v koncentrované kyselině se rozpouští zcela. Z kaseinu se vyrábí kaseináty, které jsou na rozdíl kaseinu ve vodě rozpustné.

Průmyslová výroba kaseinu je založena na dvou postupech: kyselý postup, sířidlový postup nebo kombinace obou postupů. Při kyselém postupu se kasein vysráží okyselením kyselinou mléčnou do pH 4,6 a získáme tzv. kyselý kasein, který se používá pro výrobu čerstvých sýrů a kyselých sýrů. Při sířidlovém postupu se kasein vysráží tzv. sířidly, např. enzym chymosin z telecích žaludků. Vznikne tzv. sladký kasein vhodný pro výrobu sladkých sýrů (hlavně tvrdých sýrů, obr. 16) (13). Jako vedlejší produkt vysrážení kaseinu je syrovátka. Působením obou činidel v určitém poměru získáme kasein používaný pro výrobu ostatních sýrů.



Obr. 16. Tvrdé sýry vyrobené ze sladkého kaseinu

Kyselý kasein se používá jako pojídlo např. v koželužství při výrobě apretur. Vyrábí se též i kaseinová vlákna používána hlavně v kartáčnickém průmyslu. Z vytvrzeného kaseinu se vyrábějí hřebeny, knoflíky nebo umělá rohovina. Kasein a kaseináty se používají např. k obohacování pečiva, těstovin a nápojů bílkovinami. Dále k přípravě bílkovinných koncentrátů pro sportovce, ke stabilizaci emulzí v masových výrobcích a k přípravě šlehaných hmot. Působením kyselin se z kaseinu oddělí vápník a vysráží se tvaroh, který slouží k výrobě sýrů, tvarůžků, tvarohových pomazánek, krémů atd.

2.2.4 Bílkovinné hydrolyzáty

Uvedení bílkovinných hydrolyzátů sahá až k starověkým časům. První komerční produkce enzymatických hydrolyzátů bílkovin se konala v roce 1914 a byla určena pro nepotravinové použití. Zpočátku byla užívána hlavně jako fermentační médium. V roce 1973 Cooperman a Johnson uvedli, že hydrolyzáty želatiny mohou posílit vlasy. Tím se staly populární a byly aplikovány do šampónů a jiných přípravků pro péči o vlasy (14).

Enzymatické hydrolyzáty želatiny byly nejprve kombinovány s hydrolyzáty kaseinu a vytvořily výživný nápoj a později našly své použití i v odtučňovací stravě. Enzymatické hydrolyzáty želatin obsahují značné množství aminokyselin a proto představovaly potenciální potravinovou přísadu, želatina obsahující tyrozin, histidin, methionin a také vysoké množství železa a vápníku, proto vysoce čištěná želatina je s některými produkty spojována ke kompenzaci vápníkového deficitu během dětství a dospívání, v těhotenství a při kojení (14).

Na výrobu kolagenových hydrolyzátů lze použít všechny odpady obsahujících kolagen, hlavně:

- a) nativní (přírodní) – surové kůže, odřezky z jatečných zvířat, surové šlachy a další
- b) odpad z koželužen – kličovky, odřezky usní, postružiny a další
- c) odpad z druhovýroby – z obuvnické a galanterní výroby (tzv. manipulační odpad)

Hydrolyzáty z nativního kolagenu se získávají hydrolyzou, která může být prováděna tlakem páry nebo enzymaticky při určité teplotě a optimální hodnotě pH. Podle vedení procesu mohou hydrolyzáty mít definovanou distribuci molekulové hmotnosti. Mohou se čistit, filtrovat, sterilovat (radiačně), zahušťovat, práškovat atd. Působením H_2O_2 získávají hydrolyzáty světlejší barvu a jsou bez zápachu. Kvalitní kolagenní hydrolyzáty se mohou použít v potravinářství (např. výroba nápojů, jako zahušťovadlo, stabilizátor nebo jako látky uchovávající chuť a vůni) nebo v kosmetice.

2.2.5 Želatina

Želatina je používána v mnoha průmyslových odvětvích již velmi dlouho. První zmínky o obchodní výrobě živočišných želatin pocházejí z Holandska a Anglie z let 1690-1700. Ročně se vyrobí přes 200 000 tun želatiny, z toho asi 40% pro potravinářský průmysl, 25% pro farmaceutický průmysl.

Specifické vlastnosti želatiny, které podmiňují její praktické použití, jsou:

- schopnost upravovat viskozitu roztoku
- usnadňuje vznik emulzí a zvyšuje jejich stabilitu
- udržuje vlhkost materiálu
- reguluje difusi látek v různých systémech
- působí jako tlumivý roztok
- při vyšší teplotě se želatina snadno rozpustí ve vodě a při snížení teploty roztoku ztuhne na gel
- je nerozpustná v alkoholu a většině jiných organických rozpouštědlech

Na želatinu se zpracovávají klišodárné suroviny, tzn. suroviny které obsahují bílkovinu kolagen. Surovinami pro výrobu jsou:

- a) klišovky – všechny suroviny vhodné ke zpracování na želatinu (kůže savců, plazů, ryb, kosti, jateční odpady a odpady z koželužské výroby)
- b) kosti – pro výrobu želatin se vyžaduje nejkvalitnější kostní surovina

Nejvíce kolagenu obsahuje škára kůže, která mnohdy obsahuje až 95% tloušťky kůže. Kolagenová vlákna tvoří asi 90% veškeré hmoty ve škáře. Proto jsou pro výrobu klišů a želatiny nedůležitější a nekvalitnější klišovky, které obsahují maximální množství škáry.

Želatina se získává zahříváním vlhkého kolagenu, kdy při určité teplotě dochází k výrazné strukturní změně provázené zvýšeným bobtnáním a změnami fyzikálně chemickými vlastnostmi. Takto modifikovaný kolagen není odolný proti běžným proteasám a má mnohem nižší stupeň uspořádání. Tato změna kolagenu v želatinu nastává obvykle při teplotě 60 °C, závisí však na pH, iontové síle, složení roztoku a stupni kovalentního zesíťování kolagenu. Jde o přeměnu krystalické modifikace biopolymery na amorfni modifikaci. Tato přeměna je většinou nevratná, po ochlazení se již nevytváří krystalická kolagenová konformace (15).

Podle použitého výrobního procesu je želatina označovaná jako typ A (vyrobená kyselým způsobem z vepřových kůží) nebo typ B (vyrobená alkalickým způsobem z hovězích kůží). U želatin jsou sledované určité charakteristiky určující kvalitu želatin. Nejdůležitějším ukazatelem jakosti želatiny je hodnota Bloom (vyjadřuje pevnost gelu), která rovněž ovlivňuje cenu želatiny. Tato hodnota je definována jako síla, kterou je nutno vyvinout, aby váleček přesného rozměru pronikl připraveným želé do stanovené hloubky. Běžně se u tržních druhů potravinářské želatiny pohybuje tato hodnota mezi 80 – 300°Bloom. Tato hodnota je dána použitým technologickým způsobem. Další sledovanou hodnotou je pH želatin. U želatiny typu A se pH pohybuje mezi 4,7-5,2 a u želatin typu B mezi 7,5-9,3 (16).

Želatiny se dělí podle použití na:

1. Jedlé želatiny – pro potravinářský průmysl

Při výrobě jedlé želatiny se musí dodržovat čistota a hygienické předpisy. Nesplněním zdravotních a hygienických podmínek bývá hlavním důvodem přeřazení jedlých želin na technické želatiny. V konzervárnách se využívá želatinovací schopnost při přípravě ovocných a živočišných rosolů nebo rybích výrobků, aspiků, džemů a marmelád. Podobně se uplatňuje při výrobě tlačenek, játrových konzerv a uzenářských výrobků. Cukrářský a mléčný průmysl využívá rosolovacích schopností želatiny (obr. 17) (16) a roztoky želatiny jako stabilizátory a ochranné koloidy.



Obr. 17. Využívání želatiny při výrobě cukrářských výrobků

2. Fotografické želatiny

Fotochemický průmysl požaduje želatiny standardních fyzikálních a fotochemických vlastností, což je náročné. Ve fotografickém průmyslu se želatiny používá jako základní složky emulzí, kterými se polévají fotografické filmy, papíry a desky. Želatina působí jako ochranný koloid, který brání vysrážení halogenidu stříbra, regulují růst a velikost krystalů a ovlivňují tak citlivost fotografických vrstev papíru.

3. Technické želatiny

Vzniká jako vedlejší výrobek při výrobě jedlé a fotografické želatiny. Technické želatiny se rozdělují do několika druhů, které bývají žluté až hnědé barvy. Používají se k výrobě např. válcové hmoty pro nanášení barvy na písmena tiskařských strojů. Velké

množství se spotřebuje pro výrobu umělých květin a ovoce, ozdobných předmětů, umělé bižuterie a různých fólií.

4. Farmaceutické želatiny

Při výrobě a balení léků se používají želatiny které musí splňovat vysoké nároky, podobné jako u jedlé želatiny. Používají se pro výrobu jedlých želatinových tobolek na balení práškových léků. Úspěšně se používá jako prostředek k zastavení vnitřního krvácení po úrazech. Výrobky ze želatiny se používají jako doplňkové přípravky pro výživu nebo léčbu kloubních onemocnění. Ve veterinární praxi slouží její roztoky k uchování semene pro umělé oplodnění (17).

2.3 Další v přírodě se vyskytující biodegradabilní polymery

2.3.1 Lignin

Lignin tvoří podstatnou část dřeva, 30 % jeho hmotnosti, a je po celulóse nejhojněji se vyskytujícím organickým materiálem na zemi. Ligniny jsou velmi komplexně přirozené polymery s mnoha nepravidelnými vazbami a přesná chemická struktura není známa. Nevyskytuje se ve dřevě jako samostatná látka, ale tvoří s celulosou útvary zvané lignocelulosa, u kterých nelze přesně zjistit zda je celek držen mechanicky či chemickou vazbou. Lignin je hojně zastoupen v buněčných stěnách rostlin a v dřevěné tkáni, kde má hlavní funkci ztužovat a stářím jeho množství přibývá (9, 18).

Fyzikální a chemické vlastnosti ligninu se liší v závislosti na extrakční technologii. Např. lignosulfanáty jsou hydrofilní a kraft lignin je hydrofobní. Ligniny jsou netoxické a mají neobyčejně všestranné vlastnosti, které z nich dělají důležitý materiál pro průmyslové užití. Lignin je hlavním odpadním produktem při zpracování dřeva na celulosu a papír, kdy je oddělován při procesu chemického rozvláknování buničiny. Další technologie odstranění ligninu používají organická rozpouštědla nebo páru o vysokém tlaku (9, 18).

Průmysl začal poprvé používat lignin v roce 1880, kdy lignosulfonáty byly použity jako barvivo do koupele a při vydělávání kůží. Od té doby našel uplatnění i v potravinářských produktech, slouží jako emulgátor pro zvířecí krmivo a jako surovina při výrobě vanilinu, který se široce užívá jako přísada pro potravinové příchutě, při výrobě léků nebo jako příjemná vůně v parfémtech. Dále se používá jako zahušťovadlo adhezivo v keramickém a papírnickém průmyslu, nebo jako disperzní a stabilizační činidlo v chemickém průmyslu (9, 18).

2.3.2 Lipidy

Lipidy jsou obsáhlou skupinou přírodních látek, které jsou hojně rozšířeny v rostlinné i živočišné říši. Jsou to estery vyšších karboxylových kyselin a alkoholů nebo jejich derivátů. Lipidy dělíme na jednoduché a složené. Mezi jednoduché lipidy patří acylglyceroly, vosky a mezi složené fosfolipidy, lipoproteiny nebo glykolipidy. Jsou to látky ve vodě nerozpustné ale dobře rozpustné v nepolárních rozpouštědlech (5).

Jsou důležitou součástí buněk a důležitou skupinou živin. V organismu plní řadu funkcí, jsou to zejména (5):

- a) zdroj a rezerva energie – nejpočetnější skupina acylglyceroly mají relativně nejvyšší obsah vodíku z živin, jsou tedy energeticky nejbohatší potravou
- b) strukturní funkce – polární lipidy vytvářejí strukturní jádro biomembrán a jsou nezbytné pro přenos podnětů
- c) ochranné funkce – izolační bariéra, ochrana před mechanickým poškozením

Nejpočetnější skupinou lipidů jsou acylglyceroly, mono-, di- a hlavně triacylglyceroly. Tvoří až 90 % tukových zásob živočichů a rostlin. Živočišné tuky jsou uloženy v podkožní tkáni a přestěře a v oblasti ledvin. U rostlin se tuk nejvíce vyskytuje v semenech a některých plodech. Živočišné a rostlinné tuky a oleje se především používají jako potraviny, dále pak k výrobě mastných kyselin, glycerolu, mýdel, mastí, svíček

a mazadel. Pro výrobu lak, textilních barviv nebo pro malířství se uplatňují schnoucí oleje (5).

Dalšími jednoduchými lipidy jsou vosky. Jejich funkce je ochranná, tvoří hydrofobní voděvzdornou vrstvu na vnějších částech rostlin, listech a plodech. Zabraňuje ztrátám vody, chrání před napadením mikroorganismy a brání nadměrnému smáčení povrchu. Přírodní vosky se široce uplatňují v průmyslu, hlavně při výrobě svíček, krémů, mýdel a různých náplastí. Z živočišných vosku se v praxi využívá především včelí a spermacetový vosk z lebeční dutiny vorvaně a lanolin, vosk z ovčí vlny. Z rostlinných vosků je nejvíce používán tzv. karnaubský vosk, vylučovaný na listech palmy *Copernicia cerifera* (5).

Fosfolipidy jsou základními stavebními prvky všech biomembrán a některé se účastní přenosu vzruchu v nervové tkáni, umožňují transport tuku v organismu. Fosfolipidy dále můžeme rozdělit na:

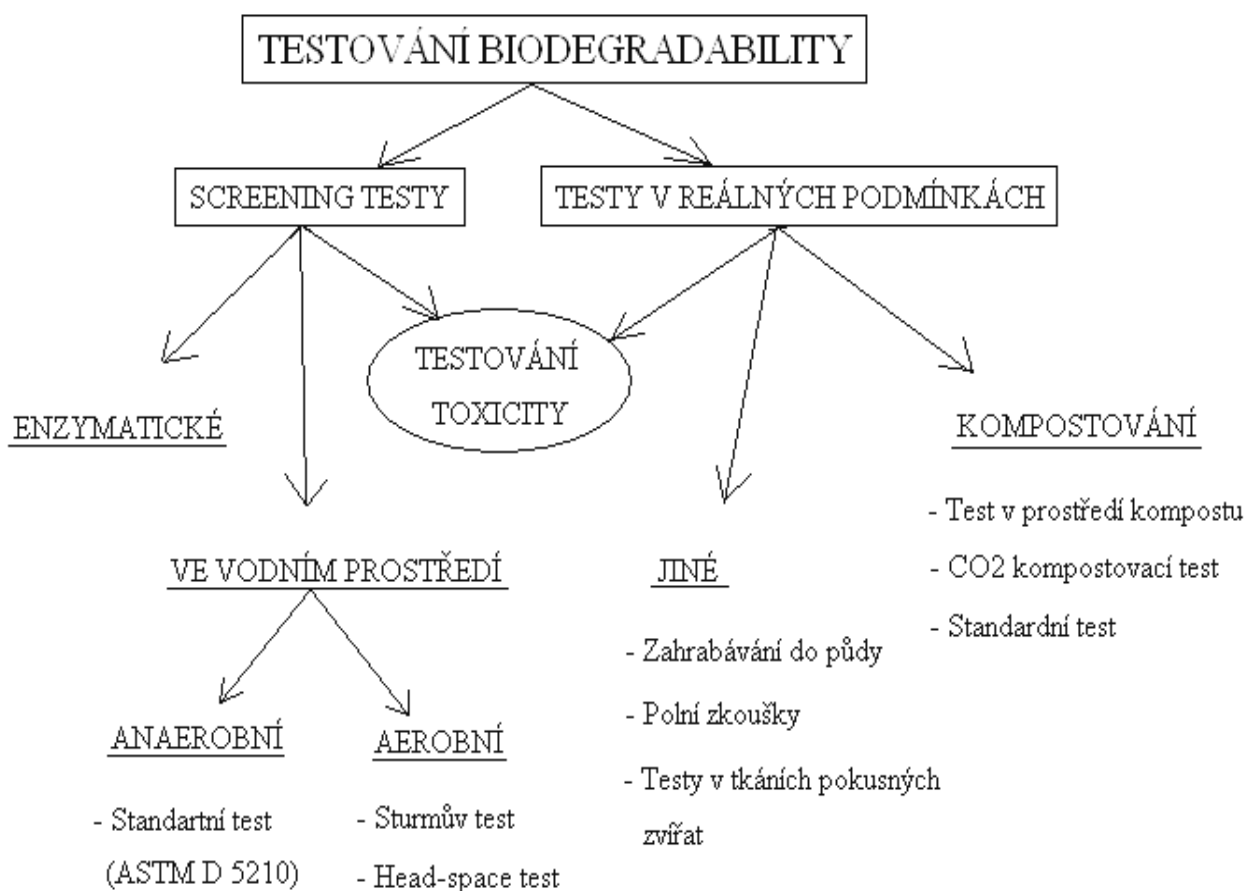
- a) fosfoacylglyceroly – základní molekulou je glycerol
- b) sfingomyeliny – základní molekulou je dlouhý nenasycený aminoalkohol sfingosin

K nejpočetnější skupině fosfoacylglycerolu patří lecithiny. Jsou bezbarvé, na vzduchu hnědnoucí krystalické látky. Jsou přítomny v každé buňce, zejména jsou součástí biomembrán, vyskytují se v mozkové a nervové tkáni a vaječném žloutku. Uplatňují se jako emulgátory v potravinářském a farmaceutickém průmyslu (5).

3 VLASTNOSTI BIODEGRADABILNÍCH OBALOVÝCH MATERIÁLŮ

3.1 Zkoušky biodegradability

Při testování biodegradability by podmínky prostředí měly být udržovány co možná nejstandardněji a nejkonstantněji, aby byla zajištěna spolehlivost a reprodukovatelnost výsledků. Aby bylo vyhověno všem požadavkům na testování biorozložitelnosti plastů, byla vyvinuta řada metodik pokrývajících téměř celé spektrum prostředí ve kterých plasty po jejich upotřebení končí. Některé z nich jsou zakresleny na obrázku 18 (4).



Obr. 18. Testování biodegradability

Testy ve vodním prostředí simulují aerobní i anaerobní podmínky na skládce domovních odpadů, ale jsou také použitelné jako screening testy. Jejich hlavními výhodami jsou nízká cena a možnost zkoušet najednou více polymerů. Konečné produkty biodegradace, které se stanovují v těchto testech jsou u aerobní degradace CO_2 a H_2O a u anaerobní CH_4 , CO_2 a H_2O . Nulová biodegradabilita plastu zjištěná při testech ve vodním prostředí neznamena, že se tyto plasty nebudou rozkládat v jiných podmínkách, např. při kompostování. V půdě a na kompostech se většinou jedná o kombinaci aerobní a anaerobní degradace (4).

Enzymatické testy mohou být použity jako screening testy tehdy, když je známa struktura polymeru a enzymy specifické pro daný polymer jsou dostupné. U materiálů na bázi škrobu, které byly studovány enzymatickými testy, bylo dosaženo srovnatelných výsledků jako u jiných metodik (4).

Kompostování je biooxidativní proces, ve kterém jsou organické látky postupně rozloženy až na CO_2 , vodu, minerální soli a humus. Průběh kompostování je určován aktivitou a druhy mikroorganismů. Způsobnost mikroorganismů degradovat organické materiály je závislá na intenzitě s jakou produkují pro daný substrát specifické extracelulární enzymy. Vliv na rychlost rozkladu má také přístupnost materiálu pro enzymy (velikost vnitřních povrchů), chemické složení, struktura a konformace makromolekul apod. Kompostování je doporučováno jako nejvhodnější způsob využití biodegradabilních obalových materiálů a polymerů. Předpovězení postupu rozkladu polymeru v přirozeném prostředí je obtížné a proto se používají testy v kompostech, polní pokusy, zahrabávání do země atd. (4).

3.2 Mechanické a termické vlastnosti

Biologické tkáně považujeme za viskoelastické materiály. Mechanické vlastnosti biomateriálů jsou do značné míry dány stavbou a uspořádáním tkáně. Elastin se vyznačuje značnou schopností pružných deformací (až 150%), kolagen naopak značnou tuhostí a pevností v tahu. Míra zastoupení jednotlivých vláken a jejich prostorové uspořádání

výrazně určují výsledné mechanické vlastnosti, které jsou navíc ovlivněny množstvím amorfní mezibuněčné hmoty – především tekutiny a např. u kosti přítomností minerálních látek (19).

Jedná se především o tuhost, tj. schopnost odolávat deformacím. Pevnost neboli mez pevnosti je mezní zatížení, které pokud je překročeno způsobí destrukci materiálu. Elasticita (pružnost) je schopnost materiálu vrátit se po odeznění vnější zátěže do původního tvaru. Plasticita (tvárnost) naopak schopnost materiálu uchovat deformace i po vymizení vnější zátěže. Biologická pevnost je hraniční napjatost, která působí-li po určitou dobu či opakovaně, způsobí spontánní snižování mechanických vlastností a resorpci biologického materiálu (19).

Podle (20) a (21) byly jedlé želatinové filmy připraveny z 1 g želatiny na 100 ml vody; s přidavkem 15–65 g sorbitu na 100 g želatiny a v přirozeném prostředí pH. Vzorky byly kondicionovány v prostředí s 58% relativní vlhkostí vzduchu a teplotě 22°C 4 dny před testováním. Teplotní vlastnosti dehydrovaného želatinového filmu byly studovány diferenční skeningovou kalorimetrií (DSC) a termomechanickou analýzou (TMA). Byly získány dvě hodnoty teploty skelného přechodu, ve 120°C a v 180–190°C. Za nízké teploty dochází k odskelnění bloků bohatých na alfa-aminokyseliny, zatímco při vysoké teplotě k odskelnění bloků bohatých na imino kyseliny. Zesíťovaná želatina postupně odskelňuje v rozsahu teplot 100–200°C. Mechanické vlastnosti vzorku byly určeny testem vpichu a propustnosti vodních par gravimetrickou metodou při teplotě 22°C. Vzorky (asi 10 mg) byly zahřívány rychlostí 5°C.min⁻¹, v teplotním intervalu -150 až 150°C (DSC TA 2010). Sledovanými parametry byly pevnost °Bloom a propustnost pro vodní páry. Podle předpokladů, se zvyšujícím se obsahem sorbitolu se síla vpichu (pevnost °Bloom) snížila a propustnost pro vodní páry se zvýšila. Bylo zjištěno, že přidavek sorbitolu v množství nad 25g na 100g želatiny významně ovlivňuje sledované ukazatele. DSC záznam vzorků s 15–35 g sorbitu na 100 g želatin, ukázal dobře viditelné skelné přechody následované přechodem sol–gel. Se zvýšením koncentrace sorbitu, se oblast skelného přechodu rozšířila.

3.3 Modifikace vlastností

Modifikací obvykle označujeme úpravu struktury, složení a následně funkčních vlastností materiálů během fyzikální, chemické a biologické úpravy. Hlavní nedostatky biologicky odbouratelných polymerů získaných z obnovitelných zdrojů jsou z jejich dominantního hydrofilního charakteru, vysoká rychlost degradace a v některých případech neuspokojivé mechanické vlastnosti ve vlhkém prostředí. Možné řešení tohoto problému je redukovat schopnost příjmu vody těchto materiálů a zvětšit příslušné mechanické chování chemickou modifikací. Chemická modifikace je jedna z mnoha dosažitelných metod jak vytvořit potravinové a farmaceutické přísady se zlepšenými funkčními vlastnostmi (14, 22).

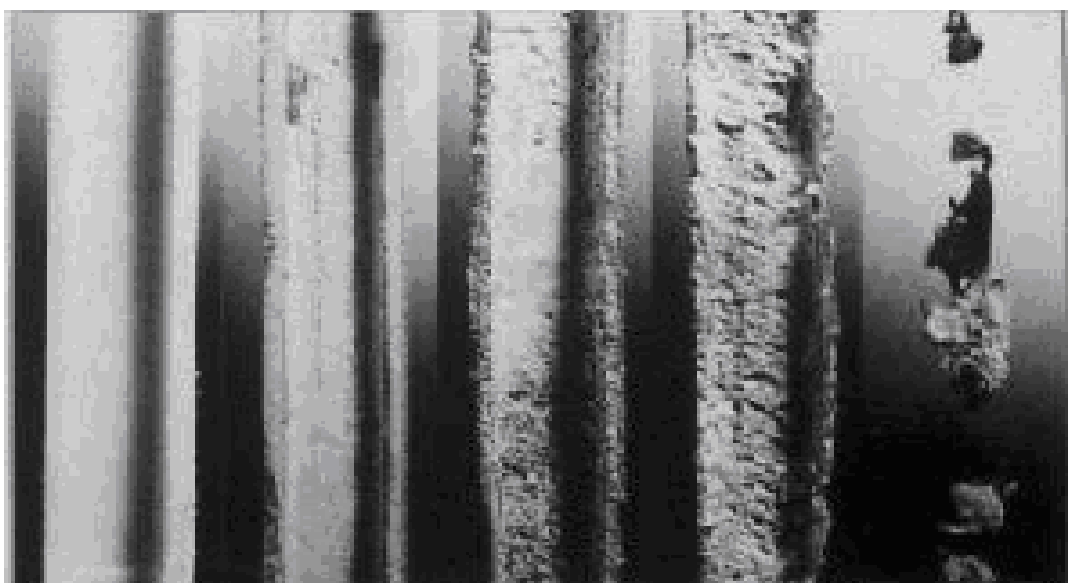
Byly uskutečněny výzkumy na modifikaci mnoha rostlinných a zvířecích zdrojů bílkovin s různými chemickými činidly. Mezi mnoha technikami chemických modifikací je nejvíce studována acylace anhydridy kyselin u bílkovin z mnoha zdrojů. Použití anhydridu kyseliny jantarové jako modifikující činidlo při studiu bílkoviny první popsal Habeeb a od té doby, byla technika zhodnocená a diskutovaná mnoha dalšími vědci. Anhydrid kyseliny jantarové reaguje s volnými amino-skupinami, tyrosyl hydroxyl skupiny a sulfhydryl skupiny v bílkovinách. Dochází k formování v příslušné amid ester a thioester vazbě, které jsou samovolně hydrolyzované ve vodním prostředí. Anhydrid kyseliny octové má stejné účinky na bílkoviny jako anhydrid kyseliny jantarové. Další chemické látky používané k modifikaci bílkovin jsou guanidin hydrochlorid a benzonyl chlorid. Při jejich použití se ukázalo rozsáhlé zvýšení vnitřní viskozity a snížení sedimentační konstanty modifikované bílkoviny. Bohužel, žádná z těchto chemických modifikačních metod nemůže zlepšit emulgační vlastnosti želatiny, které jsou závažným problémem u tohoto proteinu. Ačkoli chemicky upravené bílkoviny, s výjimkou několika případů, fungují lépe než původní bílkovina, potravinové aplikace z upravených bílkovin by potřebovaly jasné regulační a bezpečnostní směrnice. Navíc, chemicky upravené bílkoviny mohou snížit svou výživovou hodnotu kvůli možnému formování svazků, které by nesly hydrolyzovat žaludečními a pankreatickými proteázami (14).

4 APLIKACE BIODEGRADABILNÍCH OBALOVÝCH MATERIÁLŮ

4.1 Potravinářský průmysl

4.1.1 Výroba kompostovacích sáčků

V ČR se výrobou kompostovacích sáčků z hmoty Mater-Bi se např. zabývá firma HBABio, která hojně využívá zkušeností ze zahraničí, zejména z Rakouska a Itálie. Plastická hmota Mater-Bi je vyráběna z kukuřičného a bramborového škrobu. Tento biodegradabilní plast je používán nejen pro výrobu kompostovatelných sáčků. Podstatnou výhodou těchto materiálů je skutečnost, že použité sáčky a pytle není nutno již dále separovat, ale jsou zapojeny do vlastního rozkladného procesu. Rychlost rozkladu sáčku je závislá na prostředí ve kterém biodegradace probíhá. Průběh rozkladného procesu je znázorněn na obrázku 19 (23).



A	B	C	D	E
start testu	za 10 dní	za 20 dní	za 30 dní	za 40 dní
Mater-Bi	ztráta hmotnosti	ztráta hmotnosti	ztráta hmotnosti	ztráta hmotnosti
vzorek	32,10%	55,70%	69%	90%

Obr. 19. Průběh rozkladu kompostovacích sáčků

Kompostovací sáčky (obr. 20) z kompostovatelného plastu Mater-Bi jsou určeny ke sběru bioodpadu (slupky, skořápky, nať ze zeleniny a další drobný zahradní a kuchyňský odpad). Sáček je zkompostován i s biologickým odpadem. Domácí kompostování velmi efektivně přispívá ke snižování obsahu organických hmot v komunálním odpadu. Organický odpad se zpracovává přímo v domácnostech, pro města a obce jsou náklady na jeho vytřídění a zpracování nulové. Podpora domácího kompostování je tak určitě jednou z cest, jak snížit množství bioodpadu ve směsném komunálním odpadu (24).



Obr. 20. Kompostovací sáček

4.1.2 Výroba umělých střev na bázi kolagenu

Výroba umělých střev z rozvlákněné hmoty je známa už dlouho. Zuzitkování odpadů kůže na umělá střeva je velmi výhodné. Velmi důležitou a prakticky jedinou surovinou pro výrobu jedlých umělých střev je hovězinová štípenková klihovka, tedy hovězinová štípenka a štípenkové odřezky. Na výrobu umělých klihovkových střev smí být použito jen té části štípenky, která pochází pouze z kůží jatečných zvířat. V dnešní době se kladou velké nároky na čistotu dané suroviny. Nesmí být znečištěna přímíseninami jiných druhů klihovek a mechanickými nečistotami jako jsou dřevo, papír, písek, pryž nebo hadry. Střeva musí být vyrobena tak, aby byla po celé délce stejně tlustá a pevná. Umělá klihovková střeva mají některé přednosti např. čistotu při výrobě, jsou bez zápachu, bez

zárodků, bez tuku, mají stejný tvar a nekazí se. Prováděly se i pokusy použít při výrobě uzenin plasty (PA, PES) a hydráty celulosy, ale jejich nevýhodou byla jejich nestravitelnost, proto se používají jako některé obaly na výrobky (17).

4.2 Farmaceutický průmysl

Želatina pro farmaceutický průmysl musí splňovat vysoké nároky, podobné jako u jedlé želatiny. Používá se pro výrobu jedlých želatinových tobolek (obr. 21) na balení léků. Některá léčiva lze navázat na funkční skupiny kolagenu. U takových léčiv se po požití postupně léčivo uvolňuje. Např. tetracyklin ve vazbě na kolagen poskytuje po dobu 14 dní konstantní koncentraci, když se tetracyklin aplikuje v injekcích, klesá jeho koncentrace pod laboratorně měřitelnou hranici již po 20 hodinách.



Obr. 21. Želatinové kapsle pro balení léků

4.3 Zemědělství

Výsevní pásy osiv zeleniny, kde jednotlivá semena jsou nalepena na papírovou pásku. Jsou používány zahrádkáři, kteří nemají k dispozici sazečky pro přesný výsev. Jsou z netoxické, vodo-rozpustné, ekologicky i zdravotně absolutně nezávadné fólie, která je v půdě zcela biologicky odbouratelná. Na páscích jsou v pravidelných vzdálenostech rozmístěna semena, ty jsou obaleny startovací dávkou hnojiva (25).

Mezi výhody výsevných pásků patří především (25):

- lehká a jednoduchá manipulace
- úspora času a osiva
- optimální rozmístění semen v půdě
- snadné dodržení optimální hloubky setí

ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývá studií biodegradabilních polymerů. Popisuje jednotlivé biodegradabilní materiály, jejich vlastnostmi a využití v průmyslovém odvětví. Tyto materiály se v dnešní době používají v mnoha oblastech a nacházejí stále nová uplatnění.

Jako obalový materiál snad největší využití našly v průmyslovém odvětví škrob a kolagen. Využití plastické hmoty vyráběné z kukuřičného a bramborového škrobu, která se využívá jako sáčky pro biologický odpad. Tyto sáčky se rozkládají v řádu několika dnů bez vzniku škodlivých látek.

Kolagen již dlouho nachází uplatnění v mnoha oblastech. Jako obalový materiál se používá při výrobě umělých střev. Široké uplatnění nachází i hydrolyzáty kolagenu. Nejznámější je želatina, která má v průmyslových odvětvích velké využití. Ve farmaceutickém průmyslu se jedlá želatina používá pro výrobu tobolek na balení léků.

V zemědělství našla uplatnění celulóza, která se používá při výrobě výsevních pásků. Tyto folie představují velké výhody pro zahrádkaře a nijak nezatěžují životní prostředí.

V dnešní době je kladen důraz na ochranu životního prostředí. Zlepšení životního prostředí záleží na mnoha faktorech. Jedním z nich je i snížení množství bioodpadu, které mají dlouhou dobu rozkladu. Používáním biodegradabilních materiálů se může kvalita životního prostředí velkou mírou zlepšit jelikož tyto materiály se snadno rozkládají bez vzniku škodlivých látek. Přesto tyto látky mají velkou nevýhodu, kterou je v této době cena jejich výroby. Výroba je obvykle dražší než výroba syntetických materiálů, které zatím jako obalový materiál převažují.

SUMMARY

The bachelor thesis is dealing with study of biodegradable polymers. The work describes individual biodegradable materials, their properties and use in industrial branch. Nowadays, these materials are used in many areas and they still find new applications.

Starch and collagen are probably the most frequently used like package materials in the industries branch. Using plastic masses manufacture from maize and potato starch, which is using like a bags for biological waste. These bags decompose during several days without producing harmful matter.

Collagen has been used in many areas for a long time. As packaging material, collagen is used for production of artificial bowels. Collagen hydrolyzates also find wide use. The best known one is gelatine, which is widely used in industrial branches. The pharmaceutical industry uses edible gelatine for production of capsules for packing medical drugs.

Cellulose is used in agriculture, for production of sowing rate tapes. These foils are very helpful for gardeners and do not armful environment at all.

Nowadays is giving emphasis on antipollution measures. Environment improvement depends on many factors. One of them is lowering the quantity of biological waste that needs a long time for decomposition. Use of these biodegradable polymers can improve the environment quality very much, because these materials decompose easily without producing harmful matters. Nevertheless these matters have a big disadvantage at present their production price. Their production is usually more expensive than production of synthetic materials that have been predominating as packaging material so far.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- (1) Voet D., Voetová Judith G., *Biochemie*. 1. vyd. Praha: Victoria Publishing, 1995, ISBN: 80-85605-44-9
- (2) Národní program označování ekologicky šetrných výrobků: směrnice č. 17 - 2003 [online]. [cit. 2004-10-15]. Dostupný z URL: <<http://www.ekoznacka.cz/smernice/>>
- (3) HBABio [online]. [cit. 2004-10-18]. Dostupný z URL: <<http://www.hbabio.cz/>>
- (4) Časopis Biom: články a sborníky [online]. [cit. 2004-10-15]. Dostupný z URL: <http://stary.biom.cz/clen/as/biodegr_test.html>
- (5) VODRÁŽKA, Z. *Biochemie* 2. 1. vyd. Praha: Academia, 1992. 135 s. ISBN: 80-200-0441-6.
- (6) Biotox.cz: projekty věnované přírodním látkám [online]. [cit. 2005-01-02]. Dostupný z URL: <<http://www.biotox.cz/naturstoff/chemie/ch-sach-poly.html>>
- (7) Gossypium: bavlník [online]. [cit. 2005-01-08]. Dostupný z URL: <<http://faf.vfu.cz/html>>
- (8) Maturita.cz [online]. [cit. 2005-01-02]. Dostupný z URL: <<http://www.inex.cz/referaty>>
- (9) Encyklopedie Universum [online]. [cit. 2004-02-19]. Dostupný z URL: <<http://coto.je/>>
- (10) VODRÁŽKA, Z. *Bioorganická chemie*. Praha: SNTL, 1991. 480 s. ISBN: 80-03-00547-7.
- (11) Medicol [online]. [cit. 2004-10-15]. Dostupný z URL: <<http://www.volny.cz/medicol/>>
- (12) Amadeus [online]. [cit. 2004-10-18]. Dostupný z URL: <<http://www.studioamadeus.cz/>>
- (13) Sýry [online]. [cit. 2005-03-22]. Dostupný z URL: <<http://jaknato.webpark.cz>>
- (14) Djagny, Kodjo B. et al. *Gelatin: A valuable protein for food and pharmaceutical industries: Review*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2001, vol. 41, Iss. 6, s. 481-493. ISSN: 10408398

- (15) BLAŽEK, A. a kol. *Technologie kůže a kožešin*. 1. vyd. Praha: SNTL/ALFA, 1984. 451 s.
- (16) Remi M. B. [online]. [cit. 2004-10-15]. Dostupný z URL: <<http://www.remimb.cz/>>
- (17) MLÁDEK, M. a kol. *Zpracování odpadů kožedělného průmyslu*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1971. 321 s.
- (18) Lignins: product with many uses [online]. [cit. 2004-02-19]. Dostupný z URL: <<http://www.lignin.info/whatis.html>>
- (19) Kompendium: patobiomechanika a patokinesiologie [online]. [cit. 2004-10-15]. Dostupný z URL: <<http://biomech.ftvs.cuni.cz/pbpk/kompendium/biomechanika/>>
- (20) FRAGA, A. N., Williams, J. J. R., *Thermal properties of gelatin films*. Polymer, January 1985, vol. 26, Iss. 1, s. 113–118. ISSN: 0032–3861.
- (21) SOBRAL, P. J. A., et al. *Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films*. Food Hydrocolloids, July 2001, vol. 15, Iss. 4-6, s. 423–432. ISSN: 0268-005X.
- (22) DEMIRGÖZ, Döne. *Chemical modification of starch based biodegradable polymeric blends: effects on water uptake, degradation behavior and mechanical properties*. Polymer Degradation and Stability, vol. 70, Iss. 2, 2000. s. 161–170. ISSN 0141-3910.
- (23) Enviweb [online]. [cit. 2004-10-15]. Dostupný z URL: <<http://www.enviweb.cz/>>
- (24) Multimarket bioproduktů [online]. [cit. 2004-10-15]. Dostupný z URL: <<http://bio.multimarket.cz/>>
- (25) Nohelgarden: výsevní pásy [online]. [cit. 2005-05-12]. Dostupný z URL: <<http://www.nohelgarden.cz/files/pasky.pdf>>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AMK	aminokyselina	
ATP	adenozín-trifosfát	
CH ₄	methan	
CO ₂	oxid uhličitý	
DOC	dissolved organic karbon	rozpuštěný organický uhlík
DSC	differential scanning kalorimetry	diferenční skeningová kalorimetrie
H ₂ O	voda	
H ₂ O ₂	peroxid vodíku	
KMC	karboxymethyl celulosa	
Mr	molární hmotnost	
N ₂	plynný dusík	
PA	polyamid	
PE	polyethylen	
PES	polyester	
PET	polyethyilentetraftalát	
PHA	polyhydroxyalkanoates	
PLA	polylactic acid	
PP	polypropylen	
TMA	thermomechanical analysis	termomechanická analýza

ČESKO – ANGLICKÝ SLOVNÍK

aplikace	applications
bílkoviny	protein
biodegradabilní polymery	biodegradable polymers
biodegradace	biodegradation
celulosa	cellulose
diferenční skenovací kalorimetrie	differential scanning calorimetry
kasein	casein
kolagen	collagen
mechanické vlastnosti	mechanical properties
modifikace	modification
obal	package
polysacharidy	polysaccharide
škrob	starch
termické vlastnosti	thermal properties
termomechanická analýza	thermo mechanical analysis
želatina	gelatin

ANGLICKO – ČESKÝ SLOVNÍK

applications	aplikace
biodegradable polymers	biodegradabilní polymery
biodegradation	biodegradace
casein	kasein
cellulose	celulosa
collagen	kolagen
differential scanning calorimetry	diferenční skeningová kalorimetrie
mechanical properties	mechanické vlastnosti
modification	modifikace
package	obal
polysaccharide	polysacharidy
protein	bílkoviny
starch	škrob
thermal properties	termické vlastnosti
thermo mechanical analysis	termomechanická analýza
gelatin	želatina

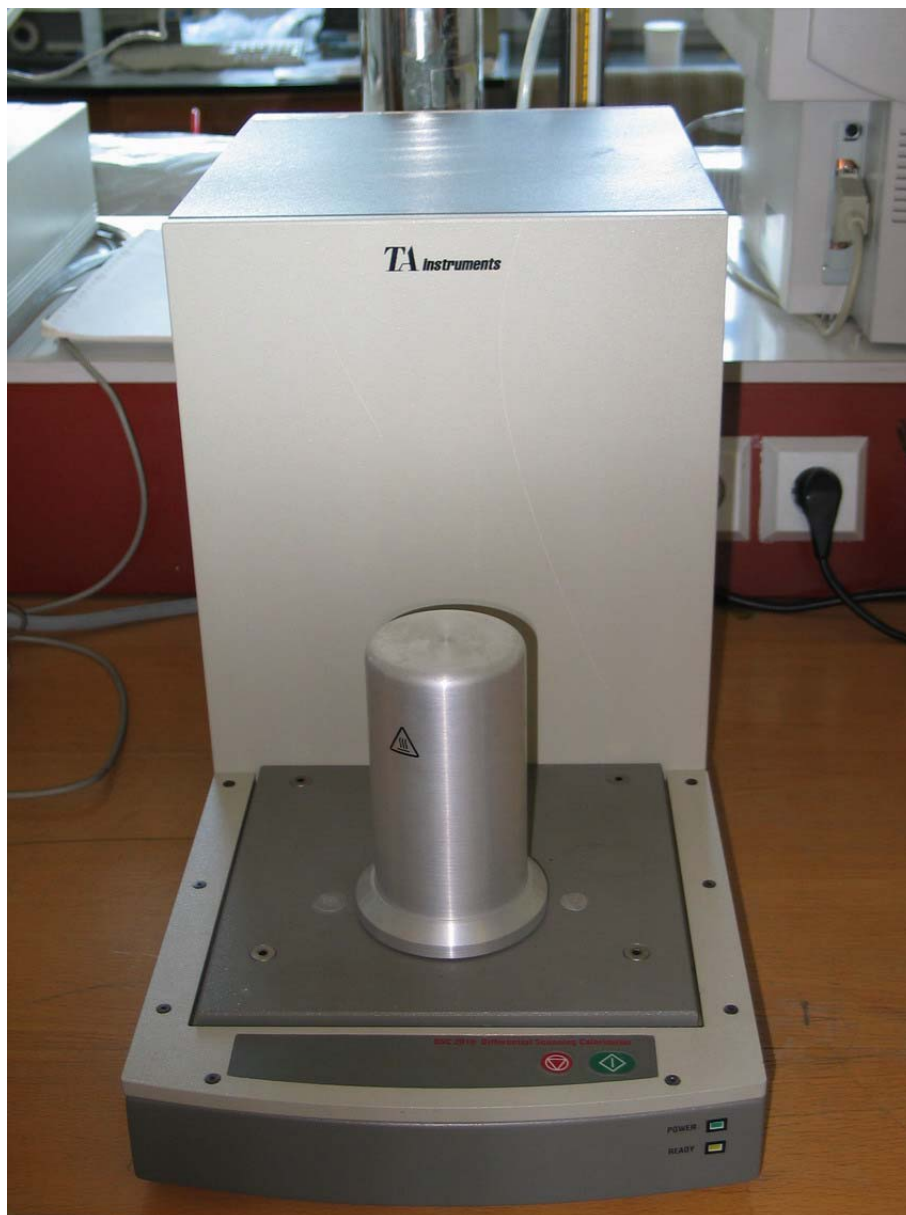
SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Základní prvky procesu biodegradace	7
Obr. 2. Základní schéma procesu biodegradace	8
Obr. 3. Životní cyklus biodegradabilních polymerů	10
Obr. 4. Chemický vzorec amylosy	12
Obr. 5. Chemický vzorec amylopektinu	12
Obr. 6. Chemický vzorec celulosy	13
Obr. 7. Elektronový mikrosnímek ukazuje celulózní nitky v buněčné stěně zelené řasy ...	13
Obr. 8. Chemický vzorec celobiosy	13
Obr. 9. Bavlník	14
Obr. 10. Chemický vzorec chitinu	15
Obr. 11. Chemický vzorec chitosanu	15
Obr. 12. Základní skelet aminokyselin	16
Obr. 13. Chemický vzorec glycinu	17
Obr. 14. Trojitá šroubovice kolagenu, kde jsou levotočivé polypeptidové šroubovice navzájem svinuty do pravotočivé struktury superhelixu	17
Obr. 15. a) Makroskopická struktura vlasu; b) molekulová struktura vlasu	19
Obr. 16. Tvrdé sýry vyrobené ze sladkého kaseinu	21
Obr. 17. Využívání želatiny při výrobě cukrářských výrobků	24
Obr. 18. Testování biodegradability	28
Obr. 19. Průběh rozkladu kompostovacího sáčku	32
Obr. 20. Kompostovací sáček	33
Obr. 21. Kapsle pro balení léků	34

SEZNAM PŘÍLOH

- P 1 : Diferenciální skenovací kalorimetr
- P 2 : Přístroj na měření pevnosti gelu
- P 3 : Sturmův test
- P 4 : Head-space test
- P 5 : Anaerobní degradace (ASTM D 5210)

P 1 : Diferenciální skeningový kalorimetr
 (TA Instruments DSC 2010, New Castle, USA)



P 2 : Přístroj na měření pevnosti gelu

Stevens LFRA Texture Analyse, typ 1000 (Hertfordshire, England)



P 3 : Sturmův test

Sturmův test je velmi vhodná metoda pro měření biodegradability ve vodě rozpustných i nerozpustných sloučenin ve vodním prostředí. Kontinuální aerace zabezpečuje dostatek kyslíku uvnitř bioreaktoru. Měření v průběhu degradace uvolňovaného CO_2 zprostředkovává okamžitou informaci o biokonverzi uhlíkatého řetězce polymeru na konečné metabolické produkty a to lépe než testy založené na určování spotřeby kyslíku, jelikož kyslík je využíván také při nitrifikaci (van Ginkel a Stroo 1992) nebo chemické oxidaci. Oxid uhličitý je zachycován v roztoku hydroxidu barnatého, který je pak titrován jako funkce času. Pracnost metody byla hlavní příčinou pro vyvinutí automatického zařízení pro stanovování CO_2 (Itävaara a Vikman 1996). Testování biodegradability v tomto automatickém přístroji je založeno na měření změn elektrické vodivosti základního roztoku. Vodivost je kalibrována tak, aby výstupní hodnoty znázorňovaly množství uvolňovaného CO_2 . K přístroji může být simultánně připojeno 24 a v případě nutnosti až 80 bioreaktorů. Před započítím testu je třeba zadat do počítače teoretické množství CO_2 , které může být ze vzorku vyprodukováno. Počítač pak během testu kreslí kumulativní křivku uvolněného CO_2 jako procento maximálního teoretického množství (4).

P 4 : Head-space test

Když je z důvodu statistického zpracování potřeba testovat najednou velké množství stejných vzorků, pak je vhodné použít některý ze screening testů založených na stanovení CO_2 v uzavřených baňkách s aerovaným médiem obsahujícím minerální živiny a inokulum mikroorganismů např. head-space test, který je založen na stanovení oxidu uhličitého v plynné a kapalné fázi. Dále je možno stanovit biomasu mikroorganismů (do které bývá naasimilováno dle Raghavana et al. (1993) významné, zatímco podle Itävaary (1995) zanedbatelné množství CO_2) například pomocí určení dehydrogenasové aktivity (Lopez et al. 1986), ATP (Holm-Hansen 1973), DNA (Hund et al. 1994), fosfolipidů (Frostegård et al. 1991), ergosterolu (Gardner et al. 1993), intracelulárních proteinů (Itävaara a Vikman 1995), sušiny mikroorganismů (Itävaara a Vikman 1995) apod. Při provádění obdobných experimentů je nutné dodržovat velmi pečlivě standardní podmínky, jelikož mikroorganismy většinou velmi citlivě reagují na změny nutričních či jiných fyziologických podmínek (4).

P 5 : Anaerobní degradace (ASTM D 5210)

V průběhu této biodegradace nejprve acidogenní bakterie štěpí organické látky na nižší metabolické intermediáty, jako jsou alkoholy a nižší mastné kyseliny. Tyto sloučeniny jsou dále degradovány acetogenickými bakteriemi na acetát, CO_2 a H_2 . Po dokončení anaerobního rozkladu zůstávají jako konečné produkty CH_4 a CO_2 , které jsou využity pro určení stupně degradace polymeru (Pagga a Beimborn 1993). Na kompletní biodegradaci polymeru je apotřebí smíšená kultura mikroorganismů (4).