

Biodegradace termoplastifikovaného škrobu modifikovaného různými typy plniv

Dana Rouchalová

Bakalářská práce
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Dana Rouchalová**
Osobní číslo: **T12786**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Biodegradace termoplastifikovaného škrobu modifikovaného různými typy plniv**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma.
2. Realizujte testy biologického rozkladu.
3. Naměřená a vypočtená data zpracujte a dosažené výsledky kriticky zhodnoťte.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Markéta Julinová, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

2. února 2016

Termín odevzdání bakalářské práce:

20. května 2016

Ve Zlíně dne 2. února 2016



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: ROUČHALOVÁ DANA

Obor: 102P

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 18.5.2016

Roučhalová

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložil, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá biologickou rozložitelností termoplastifikovaného škrobu (TPS) modifikovaného anorganickými a organickými plnivy v půdním prostředí. Biodegradace probíhala za aerobních podmínek. Jako anorganická plniva byly použity jílové minerály, organickými plnivy byly odpadní celulóza a bambusová vlákna. Pouze dva vzorky byly hydrofobizovány fermeží. Nejprve byl prováděn pohřbívací test, u kterého byl sledován hmotnostní úbytek substrátu. U testovaných vzorků byly před a během biodegradace měřena infračervená spektra. V dalších částech práce byly prováděny respirometrické testy, kde hlavním kritériem úplného biologického rozkladu bylo měření spotřeby kyslíku na přístroji respirometr BI 2000. Bylo zjištěno, že anorganická plniva neměla na biodegradaci negativní vliv. Vzorek obsahující organická plniva byl velmi dobře biodegradovatelný, avšak vzorky hydrofobizované fermeží se rozkládaly nejméně ochotně – vzorek obsahující odpadní celulózu se rozložil z 27,48 %, vzorek plněný odpadní celulózu a bambusovými vlákny se rozložil z 34,74 % za dobu expozice 58 dnů.

Klíčová slova: biodegradace, termoplastifikovaný škrob, anorganická a organická plniva, půda

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with biodegradability of thermoplastic starch (TPS) modified by organic and inorganic fillers in the soil environment. Biodegradation was carried out under aerobic conditions. Clay minerals were used as inorganic fillers. Cellulose waste and bamboo fibres were used as organic fillers. Only two samples were hydrophobized using varnish. First, we performed a bury test in which a weight loss of substrate was monitored. In the tested samples the infrared spectra were measured before as well as during the biodegradation. In other parts of this work a respirometry test was performed, where the main criterion for the complete biodegradation was the measurement of oxygen consumption per unit using a respirometer BI 2000. It has been found that the inorganic filler had no effect on biodegradation process. A sample containing the organic filler had a very good biodegradability, but the samples hydrophobic by varnish were decomposed readily at least – a sample containing cellulose waste was decomposed from 27.5 %, a sample filled waste cellulose and bamboo fibres were unfolded from 34.7 % in a 58-day exposure period.

Keywords: biodegradation, thermoplastic starch, organic and inorganic fillers, soil

Chtěla bych velmi poděkovat své vedoucí bakalářské práce Ing. Markétě Julinové PhD za její ochotu, vstřícnost a odborné rady při vypracování bakalářské práce. Rovněž chci poděkovat konzultantce Ing. Martině Vyoralové za její cenné rady a pomoc při práci v laboratoři. Mé nejsrdečnější poděkování patří mým rodičům Daně a Lubomírovi Rouchalovým, kteří mě podporovali během celého mého studia. Děkuji.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 BIOPOLYMERY	11
2 BIODEGRADACE	13
2.1 PŮDA.....	15
3 TERMOPLASTIFIKOVANÝ ŠKROB	16
3.1 VÝROBA TERMOPLASTIFIKOVANÉHO ŠKROBU	17
3.2 VLASTNOSTI.....	18
3.3 SMĚSI ŠKROBU, JEJICH VLASTNOSTI A BIODEGRADACE.....	20
4 NÁVAZNOST A CÍL BAKALÁŘSKÉ PRÁCE	22
II PRAKTICKÁ ČÁST	23
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
5.1 TESTOVANÉ VZORKY	24
5.2 CHEMIKÁLIE A ROZTOKY	25
5.3 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ	26
5.4 BIOLOGICKÝ MATERIÁL	26
5.5 LABORATORNÍ ANALÝZY A POSTUPY.....	27
5.6 POHŘBÍVACÍ TEST – SOIL BURIAL TEST	27
5.6.1 Měření IČ spekter.....	28
5.7 RESPIROMETRICKÉ TESTY	29
5.7.1 Respirometr BI 2000	29
5.7.2 Princip měření	30
5.7.3 Příprava elektrolytu pro respirometr BI 2000	31
5.7.4 Příprava pokusu a výpočet biologické rozložitelnosti	31
5.8 MIKROBIOLOGICKÝ ROZBOR PŮDY	32
6 VÝSLEDKOVÁ A DISKUZNÍ ČÁST	33
6.1 POHŘBÍVACÍ TEST – SOIL BURIAL TEST	33
6.2 RESPIROMETRICKÉ TESTY	37
6.2.1 První série vzorků	37
6.2.2 Druhá série vzorků	39
ZÁVĚR	43
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	44
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	47
SEZNAM OBRÁZKŮ	49
SEZNAM TABULEK	50
SEZNAM PŘÍLOH	51

ÚVOD

V 21. století si lidstvo nedokáže představit svět bez polymerů, jejichž základní surovinou pro výrobu je ropa a zemní plyn. Celosvětová výroba plastů byla v roce 1950 odhadnuta na 1,5 mil. tun, už v roce 2008 produkce činila enormních 245 mil. tun [1].

Plasty jsou vyráběny a používány v tak velkém měřítku, převážně kvůli svým ceněným vlastnostem – vysoká pevnost, malá hmotnost, biologická rezistentnost, trvanlivost, nekorozivost a především nízké výrobní náklady. Jsou široce využívány od výrobků v domácnosti až po letecký průmysl, jejich likvidace je však velkým problémem. V přírodě by degradace komerčních polymerů trvala tisíce až miliony let. Při jejich spalování vznikají toxické látky, proto je ve spalovacích zařízeních kladen důraz na dostatečné čistící technologie. V opačném případě se nebezpečné látky mohou dostávat do atmosféry a následným spadem mohou znečistit vodu či narušit biologickou rovnováhu v půdním prostředí. Další možností vedoucí k menší produkci polymerních odpadů je jejich následná recyklace. V České republice je recyklováno stále jen malé množství plastů (asi 20 %). Zbytek končí na skládkách [1, 2].

Je velmi podstatné se zabývat vývojem biopolymerů, abychom snížili závislost na ropných zdrojích a chránili přírodu kolem nás. Po celém světě je spousta míst kontaminována plasty a převážně moře jsou toho smutným důkazem. Jednou z možností je využití škrobu pro výrobu bioplastů. Jeho největšími nevýhodami jsou nedostatečné mechanické vlastnosti a nízká odolnost vůči vodě. Proto je aktuální výzkum zaměřen na jeho modifikaci a vytváření směsí s jinými termoplastickými polymery [1].

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BIOPOLYMERY

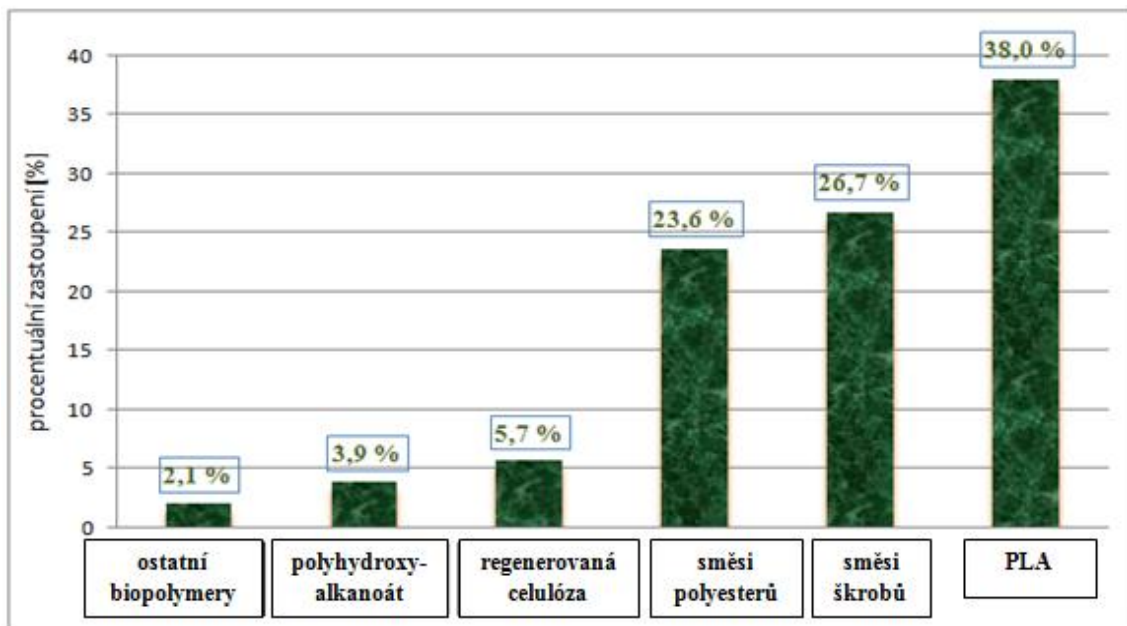
Termín „biopolymer“ je používán nejen pro biopolymery využívajících obnovitelných surovin (brambory, obiloviny), ale také slouží pro označení biodegradovatelných polymerů na bázi ropy. Kolem 10 % bioplastů je získáváno právě z ropy. Stručný přehled některých typů biopolymerů je uveden v tab. 1 [3, 4].

Tab. 1. Příklady biopolymerů na základě jejich vzniku [3]

Rostlinného původu ➤ škroby a jejich deriváty ➤ celulóza a její deriváty ➤ lignin....	Z petrochemických surovin ➤ polykaprolakton ➤ polyvinylalkohol (PVA)	Ze směsi ➤ směsi škrobů ➤ směsi polyesterů
Živočišného původu ➤ chitin ➤ kasein ➤ hedvábí....	➤ kopolyester ➤ polyesteramidy	➤ směsi polymléčné kyseliny (PLA)
Produkty mikrobiálního původu ➤ kyselina polyhydroxymáselná (PHB) ➤ kyselina polyhydroxyvalerová (PHV) ➤ polylaktid....		

Největší nevýhodou biopolymerů jsou jejich nedostatečné technicko-uživatelské vlastnosti, které tak snižují jejich využití pro technické aplikace. Proto jsou fyzikálně nebo chemicky modifikovány – a to v celém objemu nebo povrchovou úpravou. Čím více je biopolymer modifikován, tím hůře poté dochází k jeho biologickému odbourávání. Lepších mechanických vlastností je dosaženo přídatnými látkami. Ty mohou tvořit až polovinu objemu biopolymeru. Z hlediska výrobků jsou bioplasty využívány pro obaly potravin a také ve farmaceutickém a medicínském průmyslu. Jsou ale také využívány pro specifické účely – na výrobu mobilních telefonů, oblečení, obuvi nebo autodílů [2, 4].

Podle organizace European Bioplastics se každým rokem zvýší trh s bioplasty o 20 %. European Bioplastics uvádí, že v Evropě jsou využity 2 až 4 hektary půdy na tunu vyrobeného biopolymeru (plocha o rozloze asi 75 000 hektarů). Organizace European Bioplastics se v roce 2012 zabývala produkcí jednotlivých biopolymerů z celkové výroby 491 187,6 tun (obr. 2). Nejvíce byl zastoupen PLA, jehož spotřeba zaujímala 38 % z celku. Dále byly nejvíce produkovány směsné škroby a směsi polyesterů [4].



Obr. 1. Celosvětová produkce biopolymerů podle průzkumu European Bioplastics z roku 2012 [3]

Výroba bioplastů závisí převážně na jejich vlastnostech tzv. „ušitých na míru“ za použití nových látek a katalyzátorů. Výzkum se dnes zabývá především optimalizací zpracování, bioplasty vyztuženými vlákny a bioplastovými pěny. Experti předpokládají, že bioplasty by mohly v budoucnu nahradit až 90 % plastů, které jsou syntetizovány z ropy. Výrobní cena bioplastů závisí z velké části na surovině, ze které jsou získávány. Bohužel výroba většiny z nich je stále moc drahá a to dva až čtyřikrát vyšší než u klasických plastů [4, 5].

2 BIODEGRADACE

Biodegradaci můžeme definovat jako odstraňování organických látek následkem biologických pochodů. V případě aerobních organismů jsou organické látky využívány jako zdroj energie (disimilace), pro syntézu nových buněk (asimilace) a pro syntézu zásobních látek. I poté, co proběhne biodegradace organických látek, zůstává určité množství tzv. zbytkových látek. Ty jsou za daných podmínek biochemicky rezistentní. Nikdy nedochází ke sto procentnímu rozkladu organických látek [6]. Při biodegradaci je polymer rozkládán působením biologických činitelů, mezi které patří nejen mikroorganismy (plísňe, aktinomycéty), ale také houby, žížaly. K biodegradaci dochází následujícími způsoby:

1. působení tepla, chladu, světelného záření, chemických látek či mikroorganismů na povrch polymeru
2. rozrušování povrchu polymeru a pozvolné pronikání prostředí dovnitř polymeru
3. reakce polymeru s okolním prostředím
4. difúze produktů reakce na povrch polymeru
5. pozvolné šíření produktů reakce z povrchu polymeru do okolního prostředí
6. degradace polymeru [2, 7].

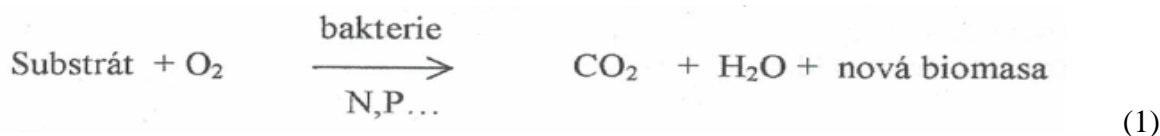
Biodegradace polymeru nesouvisí s tím, jestli vznikl v přírodě nebo v chemickém reaktoru, ale závisí na jeho chemické struktuře – na schopnosti podléhat hydrolytickému nebo oxidačnímu štěpení. I syntetické polymery jsou biodegradovatelné jako například polykaprolakton (PCL), polyoxyethylen (POE), PLA, PVA, alifatické polyestery na bázi dikarboxylových kyselin a diolů nebo polyestery [2].

Bylo zjištěno, že během biodegradace podléhají polymery různým chemickým reakcím:

1. polymery dehydrogenují, dochází k adici vody, vznikají alkoholy, které následně oxidují na mastné kyseliny
2. bakterie dokážou štěpit esterové a amidové vazby, aktinomycéty způsobují redukci dvojnásobné vazby
3. dochází k adici volného kyslíku, vzniká hydroxyperoxid, jeho rozpadem vznikají produkty, jejichž reakcí jsou produkovány alkoholy a další sloučeniny, které se odbourávají na propionovou nebo octovou kyselinu

4. do dikarboxylového cyklu vstupují termoplasty nebo celulóza přes pyruvát a acetylkoenzym-A, produktem jsou kyseliny jablečná, citronová, jantarová nebo fumarová [7].

Biologický rozklad v aerobním prostředí můžeme vyjádřit následujícím schématem:



Biodegradaci můžeme posuzovat sledováním následujících parametrů:

- a) pomocí úbytku substrátu
- b) měření spotřeby kyslíku
- c) měření oxidu uhličitého (konečný produkt degradace)
- d) pomocí vzrůstajícího počtu mikroorganismů, případně jejich hmotnosti.

V praxi se obvykle kombinují dané varianty a u prováděných testů se sleduje více kritérií [6].

Podmínky ovlivňující rychlost biologického rozkladu

Jak už bylo uvedeno, mezi nejvýznamnější faktory ovlivňující biodegradaci patří chemická struktura testované látky. Jedná se o délku řetězce, druh a umístění substituentů, počet vícenásobných vazeb a stereoisomerii. Biodegradace také závisí na počtu mikroorganismů (koncentrace inokula), adaptaci inokula a charakteru prostředí (pH, teplota, koncentrace kyslíku, přítomnost toxických látek, koncentrace biogenních prvků). Pro správnou koncentraci biogenních prvků je aplikováno minerální médium. Je nutné dodržovat optimální poměr (např. pro C : N : P = 100 : 10 : 1). Nízká teplota biodegradaci zpomaluje téměř na minimum. Vlhkost prostředí podporuje hydrolytickou degradaci, provzdušnění naopak degradaci oxidativní [6, 8].

Hydrofobilita (schopnost přijímat vodu) nebo rozpustnost ve vodě zdatelně zvyšuje rychlost biodegradace (např. POE a PVA), ale omezuje využití daných biopolymerů. Nutná hydrofobizace na druhé straně rozložitelnost snižuje. V praxi je nutné najít kompromis [2].

2.1 Půda

Půdu můžeme charakterizovat jako stále se vytvářející, dynamický, přírodní útvar, který vzniká zvětráváním zemské kůry a organických látek vlivem okolního prostředí (změny teplot, vítr, sluneční záření, voda). Na vývoj půdy mají velký vliv i rostlinné a živočišné organismy (půdotvorní činitelé). Bylo zjištěno, že 1 cm půdy se vytváří desítky až stovky let. V půdě jsou zastoupeny 3 fáze: tuhá (obsahuje minerály – jíly, oxidy, hydroxidy, organické látky), kapalná a plynná. Půdní vzduch je větší zásobárnou oxidu uhličitého než kyslíku. Jeho dostatečné množství zaručuje velkou biologickou aktivitu. Kapalná fáze obsahuje vodu s rozpuštěnými látkami – kationty K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} a H^+ a anionty NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , $H_2PO_4^-$. Z organických látek se v ní nachází organické kyseliny, aminokyseliny, cukry a humusové látky.

Nejvýznamnější organismy nacházející se v půdě jsou bakterie, houby a žížaly. Bakterie patří do skupiny saprofágy. Tyto organismy dokážou uvolňovat organické látky do půdy. Přeměňují mnoho chemických látek:

- bílkoviny (organicky vázaný dusík) – (*Bacillus putrificus*, *Bacterium vulgare*, *B. subtilis*)
- vodík – (*Bacillus hydrogenes*),
- pektiny – (*Bacillus substilis*, *Bacillus felsineus*),
- celulózu – (*Bacterium cellulosa*),
- chitin – (*Bacterium chitinovorum*) atd.

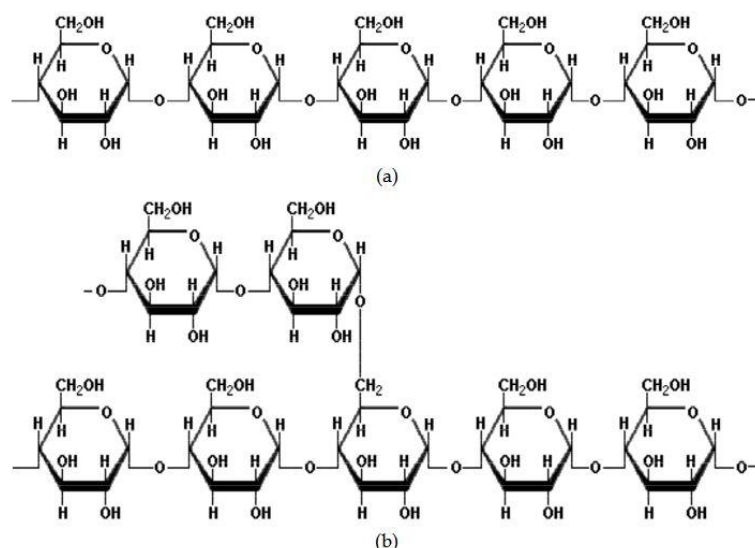
Některé druhy hub řadíme mezi organismy parazitující na rostlinách nebo jiných houbách. Další kategorií jsou saprofágní organismy, které se živí rozkládajícími se organickými látkami. Do skupiny hub také řadíme různé kvasinky, plísňe nebo aktinomycéty. Enzymy, které dokážou houby uvolnit do okolního prostředí, se mohou podílet na rozložení dlouhých uhlovodíkových řetězců. Biodegradaci plastů znatelně způsobují právě plísňe, podmínkou je vysoká vzdušná vlhkost. Plísňe a bakterie vytváří metabolity, které mohou mít za následek degradaci polymeru [7, 9].

Mezi nejdůležitější živočišnou součást půd patří žížaly, převážně kvůli přeměně organických sloučenin na jednodušší formy a vytváření humusu. Významně se podílejí na provzdušňování, rozměňování nebo přenos rostlinných částí. Pesticidy nebo čpavek mají na žížaly toxické účinky [9].

3 TERMOPLASTIFIKOVANÝ ŠKROB

Škrob patří mezi nejméně nákladnou surovinu pro výrobu bioplastů. Tvoří asi 80 % trhu. Je získáván z kukuřice, pšenice nebo brambor a je zpracováván na TPS. Výroba je prováděna mísením škrobových zrn a změkčovadla (voda, glycerol) za teploty, která musí být dostatečně nízká, aby nedocházelo k rozkladu příměsí. Vzniká látka skládající se z propletených polysacharidových řetězců - termoplastický škrob [1, 4].

Škrob je hlavním rezervním polysacharidem řady rostlin. Při zkoumání jeho chemické struktury bylo zjištěno, že molekuly škrobu jsou přítomny ve formě škrobových zrn ve dvou formách: jako větvená molekula amylopektin nebo jako amyulóza, lineární polysacharid (obr. 3). Pokud je molekula škrobu lineární, má tvar šroubovice [10].



Obr. 2. Struktura škrobu: a) amyulóza a b) amylopektin [11]

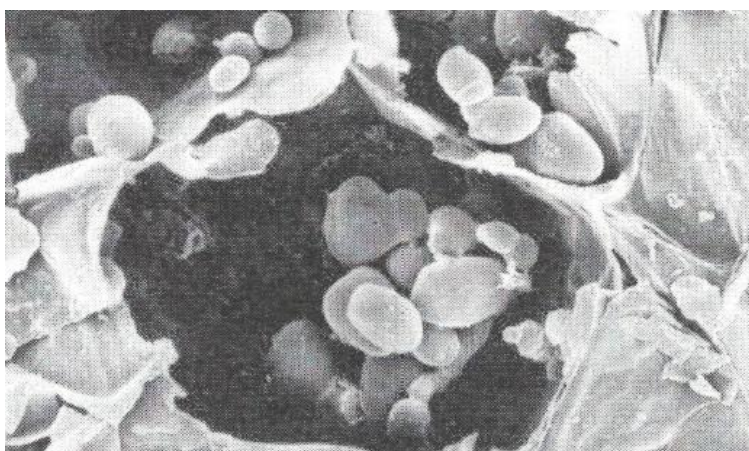
TPS je využíván v mnoha aplikacích, převážně v zemědělství a agrochemii k výrobě zemědělských fólií či kontejnerů. V poslední době bývá využíván jako náhrada pěnového PS [12].

Aby se zvýšilo aplikační využití škrobu, je důležité se zabývat jeho modifikacemi ve výzkumných pracovištích. Organizace BioPotato Network sdružuje veřejné a soukromé průmyslové organizace. Ty se zabývají alternativním využitím brambor, mimo jiné pro průmyslové bioplasty nebo biopesticidy. Výbor sdružující 12 organizací a více než 30 vědců, obdržel 5,3 milionu dolarů na realizaci svých projektů. Dr. Qiang Liu z výzkumné organizace AAFC (Agriculture and Agri-Food Canada) se zabývá vývojem plastů z TPS. Vy-

hlídky nových aplikačních možností hodnotí velmi kladně, problém podle něj spočívá právě ve financování, což je díky BioPotato Network zajištěno [13].

3.1 Výroba termoplastifikovaného škrobu

V nativním škrobu se vyskytují molekuly škrobu ve formě granulovitých zrn (zobrazeno pomocí skenovacího elektronového mikroskopu SEM obr. 4). Po přidání změkčovadla (glycerol) a působení smykové síly je směs přetvářena do homogenní, plastické formy, která se dobře zpracovává. Transformace probíhá při 90-180 °C a dochází ke znatelné změně struktury [14].



Obr. 3. Škrobová zrna uvnitř rostlinných buněk, SEM [8]

Největším problémem TPS jsou jeho mechanické vlastnosti – křehkost a retrogradace. Právě kvůli těmto vlastnostem je přidávána viskózní látka, podmínkou je její hydrofilní charakter. Tím je dosaženo menšího tření molekul a poklesu teploty skelného přechodu (teplota mezi křehkým a tvárným stavem materiálu). Jako změkčovadla jsou používány vícesytné alkoholy – glycerol nebo sorbitol. Nejvíce používaný je právě glycerol [12].

Výrobní postupy TPS mají svá stanovená pravidla. Je podstatné, aby během procesu docházelo k absolutnímu porušení škrobových zrn, z tohoto důvodu musí mechanická energie přesáhnout 300 kJ/g. Dále je nezbytné, aby teplota tání nebyla vyšší než 1000 °C. V opačném případě by docházelo ke ztrátám vody během tvarování. Po přípravě materiálu a jeho následném uložení v místnostech s nízkou teplotou, by mohlo docházet k jeho křehnutí, proto teplota skelného přechodu během výroby nesmí být nikterak vysoká.

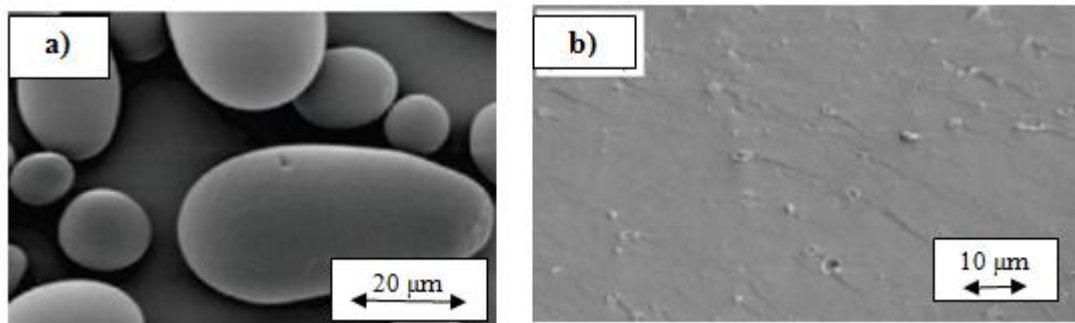
Aby vznikl výrobek z TPS, je nejprve míchán škrob a polyol, čímž získáme pelety TPS a ty jsou následně zpracovávány na hotový výrobek. Velmi podstatný faktor při výrobě TPS je jeho obsah vody, který může být během výroby redukován. Větší obsah vody má za ná-

sledek snadnější zpracovatelnost, bohužel způsobuje menší viskozitu a nedochází kvůli němu k želatinizaci v celém objemu. Experimentálně bylo zjištěno, že nejlepší výsledky vykazoval TPS s poměrem obsahu škrobu a glycerolu 80 : 20 a 6 % vody. S tím je spojen problém TPS výrobků, které přijímají vlhkost z okolního prostředí. Čím větší je povrch výrobku, tím ztelněji se projevuje adsorpce vody převážně u obalového materiálu [12, 14].

3.2 Vlastnosti

Morfologie

Nativní škrob a TPS mají zcela odlišnou strukturu. Pomocí snímku SEM (skenovací elektronový mikroskop) bylo zjištěno, že nativní škrob existuje ve formě oválných, hladkých, zrn bez výskytu pórů, což je zobrazeno na obr. 5 a). Při výrobě TPS dochází k narušení vodíkových vazeb u molekul škrobu a mezi škrobem a plastifikátorem dochází k tvorbě vazeb nových. Tím je získaná stejnorodá struktura TPS, která je zobrazena pomocí SEM na obrázku č. 5. b) [1].



Obr. 4. Zobrazeno pomocí SEM: a) škrobová zrna brambor [15], b) TPS film [1]

Struktura

Pomocí rentgenové difrakční analýzy bylo zjištěno, že nativní škrob má semikrystalickou strukturu. U TPS je zbytková krystalinita způsobena destrukcí během přeměny, s rostoucím obsahem glycerolu dochází ke snížení procenta krystalického podílu od 14 do 11%.

Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti TPS závisí na zastoupení amylozy a amylopektinu v nativním škrobu. Z tahových zkoušek bylo zjištěno, že větší podíl amylopektinu má za následek tažné

vlastnosti, naopak větší zastoupení amylopektinu způsobuje křehkost TPS.

Přidání změkčovadla zvyšuje ohebnost materiálu, protože snižuje vzájemné působení mezi molekulami škrobu a tím dochází ke snazší mobilitě škrobových molekul při tahové zátěži. Stárnutím materiálu se snižuje obsah vody a mění se krystalinita, což má za důsledek jeho oslabení.

Teplotní stabilita

Hodnota aktivační energie nativního škrobu ($223 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) je vyšší než u TPS ($90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), rozdíl je dán změnou poměrů krystalické a amorfni fáze. Vytlačováním vzniklé filmy mají větší podíl amorfni fáze, proto je potřebná menší energie na jejich degradaci [1].

Materiály na bázi TPS se vykazují 2 nedostačujícími vlastnosti – nízkou pevností a absorpcí vlhkosti [14]. Aby bylo docíleno lepších mechanických vlastností, jsou modifikovány anorganickými a organickými plnivy nebo aditivy. Pro zamezení přijímání vlhkosti z okolního prostředí, dochází k jejich hydrofobizaci v celém objemu nebo povrchovou úpravou. Materiály z TPS jsou utvářeny odléváním, vytlačováním nebo vstřikováním. Srovnání mechanických a teplotních charakteristik jednotlivých typů biopolymerů se škrobem je uvedeno v tab. 2. [8, 16].

Tab. 2. Fyzikální a mechanické parametry škrobu v porovnání s dalšími biodegradovatelnými polymery [8]

polymer	teplota skelného přechodu [°C]	teplota tání [°C]	mez pevnosti v tahu [MPa]	modul pružnosti v tahu [MPa]	prodloužení při lomu [%]
škrob	-	110 - 115	35 - 80	600 - 850	580 - 820
celulóza	-	-	55 - 120	3000 - 5000	18 - 55
PLA	40 - 70	130 - 180	48 - 53	3500	30 - 240
PHB	0	140 - 180	25 - 40	3500	5 - 8
PHA	-30 - 10	70 - 170	18 - 24	700 - 1800	3 - 25
PHB-PHV	0 - 30	100 - 190	25 - 30	600 - 1000	7 - 15
PVA	58 - 85	180 - 230	28 - 46	380 - 530	100 - 200

3.3 Směsi škrobu, jejich vlastnosti a biodegradace

Škrob je cenově výhodnou, velmi dostupnou surovinou, která je biologicky odbouratelná. Proto je využíván v řadě směsí s jinými polymery, které jsou prodávány např. pod názvem Mater-Bi [2, 14].

Mater-Bi materiály se vyrábějí ve třech kategoriích označených písmeny (A, Z a V). Jedná se o degradovatelné materiály, kategorie Z a V jsou kompostovatelné. Jejich velkou výhodou je možnost potisku a odolnost vůči působení kyslíku. TPS je zcela degradovatelný, ale při mísení s jinými polymery může docházet k prodloužení doby biodegradace až na 10 měsíců. Dlouhá doba rozkladu je zapříčiněna strukturou, kdy enzymy obtížně iniciují biodegradaci škrobového podílu směsi. Příkladem je Mater-Bi AFO5H, u tohoto materiálu jsou škrobová zrna dispergována v matrici polymeru (PVA) a stávají se špatně dostupná pro mikroorganismy. Při rozkladu podobných směsí je nejprve enzymy odbouráván škrob (α -amyláza, glykoamyláza) a poté dochází k postupnému rozkladu syntetického podílu. Proto jsou dané směsi vyráběny tak, aby byl při následné biodegradaci škrob pro mikroorganismy snadno přístupný [16].

Další společnost vyrábí jiné směsi škrobu s PVA, které jsou termoplastické a je možné je zpracovávat běžnými metodami. Vzniklé směsi přijímají určitý podíl vlhkosti, ale ve vodě jsou zcela nerozpustitelné a to bez ohledu na její teplotu. Mechanické vlastnosti směsí jsou srovnatelné s PE při relativní vlhkosti 55 %. Pro rozpustnost dané směsi je nejvíce rozhodující procentuální zastoupení PVA ve směsi a jeho molekulové hmotnosti, mohou tak být získány i materiály ve vodě zcela rozpustné. Ty jsou využívány pro výrobu pytlů, do kterých je ukládáno prádlo z nemocnic. Směs se rozpustí během praní a její rozklad se dokončí v odpadních vodách [8].

Vytvářením směsí škrobu s PCL nebo aceto-butyrátem celulózy (CAB) vznikají biologicky degradovatelné materiály, kdy procentuální zastoupení škrobu zřetelně ovlivňuje houževnatost a prodloužení při přetržení. Důležitou složkou ve směsi je převážně CAB, který působí jako kompatibilizátor ostatních dvou biopolymerů. Poměr škrobu, PCL a CAB výrazně ovlivňuje rychlost biodegradace, čímž se ve své práci zabývali Salah Ali a kol. [17]. Předpokládali, že filmy budou vykazovat dobrou biodegradovatelnost, ačkoli CAB tento proces zpomalí. Po provedených experimentech došli k závěru, že použití CAB jako kompatibilizátoru škrobu a PCL způsobilo zlepšení požadovaných vlastností a nedocházelo ke

snížení biodegradace. Tento materiál je šetrný k životnímu prostředí a jeho cena je nižší než u samotného PCL.

V práci H. Yavuze a C. Babaca [18] byla sledována změna vlastností a rozklad tří různých filmů. První byl složen ze 100 % PCL, druhý obsahoval 50 % modifikovaného škrobu a 50% PCL a třetí se lišil pouze nemodifikovanou formou škrobu. Výsledky ukázaly, že u vzorků s obsahem škrobu poklesla pevnost v tahu. Byl zkoumán rozklad vzorků působením mikroorganismů v kompostu a bylo zjištěno, že k jejich degradaci došlo v průběhu 15 dnů. Dále bylo testováno, zda se bakterie *Pseudomonas putida* podílejí na rozkladu testovaných vzorků, což se v expozici 90 dnů neprokázalo. Vzorek obsahující modifikovaný škrob se rozkládal méně ochotně než vzorek bez modifikace.

Řada výzkumů se zabývá také přípravou biopolymerů ze směsí škrobu a proteinů. Např. Elisângela Corradinia a kol. [14] se zabývali přípravou směsi TPS a zeinu s vysokým podílem alaninu a leucinu. Zein je kukuřičný protein, který postrádá aminokyseliny glycin a lysin a má nízký obsah cystinu. Je získáván z kukuřice a má hydrofobní charakter. Použití zeinu v kompozici s TPS mělo za následek snížení citlivosti materiálu vůči vodě a snížení viskozity taveniny. Obě složky mohou být plastifikovány pomocí glycerolu, což je skvělý předpoklad pro vytváření biopolymerů na bázi škrob/zein.

V práci M. T. Taghizadeha a kol. [19] byla sledována změna mechanických vlastností a rychlosti biodegradace v materiálu na bázi škrob/PVA/karboxymethylcelulózy s přidavkem montmorillonitu - MMT (obsahujícího sodný iont) a bez něj. Bylo zjištěno, že přidání jílového minerálu mělo za následek zlepšení fyzikálních vlastností – zvýšila se pevnost v tahu. Materiál hůře přijímal vodu z okolního prostředí, ale v konečném důsledku nedocházelo k výrazné změně procentuálního rozkladu daných filmů. Proto by bylo vhodnější používat materiál s přidavkem MMT obsahujícího sodný iont.

4 NÁVAZNOST A CÍL BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Materiály na bázi škrobu se vyznačují špatnými mechanickými vlastnostmi a hydrofobilitou, což omezuje jejich využití v různých aplikacích. Proto je podstatné zlepšit tyto vlastnosti přidáním plniv. Významné jsou v tomto ohledu převážně směsi škrobu s jílovými minerály. Produkty z TPS je možné využít v řadě odvětví, kde právě kritérium biodegradace může mít velký vliv na jejich možnou aplikaci.

Jednou z možných aplikací je jejich využití jako obalové materiály, například pro výrobu rozpustných obalů tablet do myček na nádobí. V těchto případech je pro nás velmi podstatná jejich biodegradace ve vodném prostředí. Biodegradaci vzorků TPS obsahující anorganická a organická plniva ve vodném prostředí se ve své diplomové práci zabývala J. Kavečková [20]. Jako inokulum byl použit aktivovaný kal z čistírny odpadních vod Malenovice. Pro určení hmotnostního úbytku substrátu byl použit Zahen - Wellensův test, v případě respirometrických testů byla hodnotícím kritériem produkce CO₂. S jejími výsledky jsou v diskusní části srovnávány mnou stanovené závěry.

Výrobky z TPS ale mohou být používány také v agrochemii, například jako secí pásy. Zde je velmi důležité zkoumat jejich biodegradaci v půdním prostředí. Cílem bakalářské práce je provést a porovnat biodegradaci filmů na bázi TPS modifikovaného anorganickými a organickými plnivy v půdním prostředí za aerobních podmínek. Biologický rozklad byl sledován pomocí pohřbívacího testu a respirometricky. V bakalářské práci byl posuzován vliv plniv na biodegradaci TPS.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Testované vzorky

Testované vzorky byly připraveny na Západočeské univerzitě v Plzni – Katedra materiálů v rámci diplomové práce Martince metodou přípravy kompozitu v roztoku. Směsi byly promíchávány při teplotě 80 °C a 180 otáčkách za minutu a plastifikátorem byl glycerol s obsahem min. 99 hmot. % $C_3H_8O_3$. Filmy byly utvářeny litím. TPS matricí byl nativní bramborový škrob (velikost škrobových zrn 10 – 100 μm) o složení 25 hmot. % amylozy a 75 hmot. % amylopektinu v poměru 1:3. Jako plniva byly použity jíly (anorganická plniva), celulóza a bambusová vlákna (organická plniva) viz. tab. 3.

Pouze dva kompozity byly hydrofobizovány fermeží. Fermež byla vyrobena na Západočeské univerzitě. Na rentgenové fluorescenční spektroskopii (XRF) byl zjištěn obsah toxických kovů ve fermeži – kadmium, kobalt a olovo [21].

Tab. 3. Charakteristika testovaných vzorků uvedená dodavatelem

Označení	škrob	glycerol	plnivo	hydrofobizace
	hm %		anorganické	
TPS	70	30	-	-
TPS/Na ⁺	70	30	5 % cloisite Na ⁺	-
TPS/Lu-B	70	30	5 % Lutilla - Bentonit	-
TPS/Ka	70	30	5 % Kaolin	-
TPS/Kř	70	30	5 % Křemelina	-
TPS/SiPow	70	30	5 % Silika Powder	-
			organické	
TPS/OC/F	70	30	8 % Odpadní celulóza	fermeží
TPS/OC/BV/F	70	30	8 % Odpadní celul. + bambusová vlákna	fermeží
TPS/OC 1	70	30	8 % Odpadní celulóza	-

Anorganická plniva

Byly použity minerální jíly od uvedených firem:

Cloisite Na⁺: Southern Clay Products, USA

Lutilla – Bentonit: Keramost a.s. Most, ČR

Kaolin: LB Minerals s.r.o., Horní bříza, ČR

Křemelina: ložisko Borovany u Českých Budějovic

Silika: Sigma-Aldrich s. r. o., ČR

Organická plniva

Byly využity odpadní materiály – bambusové vlákno a celulóza. Další informace nebyly uvedeny [21].

Standardní dobře biologicky rozložitelná látka:

byla použita Meritena 100: výrobce Amylum Slovakia, SR

5.2 Chemikálie a roztoky

V rámci bakalářské práce byly použity následující chemické látky od dodavatele Penta s. r. o., ČR:

H_2SO_4	kyselina sírová
KCl	chlorid draselný
KH_2PO_4	dihydrogenfosforečnan draselný
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	dodekahydrát hydrogenfosforečnanu draselného
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	dodekahydrát hydrogenfosforečnanu sodného
CaCl_2	chlorid vápenatý
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	síran amonný
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	hexahydrát chloridu železitého
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	heptahydrát síranu hořečnatého
H_3BO_3	kyselina boritá
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	tetrahydrát molybdenanu amonného
$\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	heptahydrát síranu kobaltnatého
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	pentahydrát síranu měďnatého
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	heptahydrát síranu zinečnatého
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	heptahydrát síranu zinečnatého

Soda Lime (NaOH/CaO) s indikátorem od firmy Sigma-Aldrich s. r. o.

Biomédium

Do odměrné baňky o objemu 200 ml naplněné 150 ml destilované vody, byly za průběžného míchání pomocí automatických dávkovačů přidávány následující roztoky:

- 20 ml fosfátového pufru ($8,2 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$, $1,75 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ a $44,7 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$)
- 5 ml roztoku síranu amonného ($10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)

- 1 ml roztoku chloridu vápenatého ($27,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$)
- 1 ml roztoku chloridu železitého ($0,25 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ FeCl}_3\cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$)
- 1 ml roztoku síranu hořečnatého ($22,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ MgSO}_4\cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$)
- 1 ml roztoku stopových prvků ($0,75 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$, $0,05 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$, $0,18 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CoSO}_4\cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$, $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ MnSO}_4\cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$, $0,05 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CuSO}_4\cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$, $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ ZnSO}_4\cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$, $3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ FeSO}_4\cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$) [22].

Objem baňky byl následně doplněn po rysku a promíchán. Biomédium bylo aplikováno na připravenou směsnou půdu rozprašovačem, aby došlo k rovnoměrné distribuci minerálních prvků v celém objemu půdy.

5.3 Přístrojové vybavení

- pH- metr Inolab pH/ON 735 s pH elektrodou SenTic 81, WTW Německo
- sušárna Memmert model 100, SRN
- elektrochemický respirometr BI-2000, Bioscience, corp., USA
- analytické váhy Sartorius, Německo
- FTIR-ATR Nicolet iS10, Thermo Scientific, USA
- optický mikroskop Olympus CX 41, Japonsko
- běžné laboratorní sklo a vybavení

5.4 Biologický materiál

Zemědělská zemina

Jílovitá hnědozem byla odebrána v oblasti Zlín – Štákovy paseky na podzim roku 2015. Byla zbavena hrubých nečistot (zbytky zemědělských rostlin, tvrdé nečistoty) prosetím přes síto (velikost ok 5 mm). Byla stanovena sušina 88,16 % a pH_{KCl} 4,352.

Komerční kompost

Zahradnický kompost značky Agro (Agro CS a.s., Česká Skalice) je vyráběn zkompostováním surovin rostlinného původu. Je do něj přidáván dolomický vápenec a má vysoký obsah humusu, čímž zlepšuje půdní strukturu. Výrobce je uváděn obsah rizikových prvků v mg/kg sušiny, který splňuje zákonem dané limity: Cd 2, Pb 100, Hg 1, As 20, Cr 100, Cu 150, Mo 20, Ni 50, Zn 600. Množství nerozložitelných příměsí činí maximálně 2 %. Výrobce také udává, že pH kompostu je v rozmezí 6,0–8,5 a relativní vlhkost se pohybuje od 40 do 65 %. Laboratorními analýzami byla určena sušina kompostu 39,75 % a pH_{KCl} 6,273.

Směsná půda

Směsná biologicky aktivní půda vznikla mísením 1,42 l zemědělské zeminy a 7,08 l komerčního kompostu v poměru 1:5. Daný poměr byl vybrán na základě předchozích diplomových prací [17, 19] zabývajících se také biodegradací plastů v půdním prostředí. Do připravené směsné půdy bylo dávkováno biomedium kvůli úpravě vlhkosti a přínosu základních minerálních prvků. Půda byla poté po dobu jednoho týdne jen občas promíchávána pro lepší pomnožení přítomných půdních mikroorganismů a poté byl zahájen experiment. Byla stanovena sušina 50,97 % a pH_{KCl} 6,483.

5.5 Laboratorní analýzy a postupy

Stanovení sušiny půdy

Petriho miska včetně víčka byla sušena v sušárně při 105°C (asi 30 minut) a poté byla nechána vychladnout v exsikátoru alespoň 45 min. Poté byla zvážena na analytických vahách (včetně víčka) a bylo dávkováno cca 5 g půdy (přesnost na 10 mg). Otevřené Petriho misky se vzorkem byly vloženy do sušárny a sušeny při teplotě 105 °C (včetně víčka) do konstantní hmotnosti nejméně 3 hodiny. Poté byla uzavřená Petriho miska dána do exsikátoru vychladnout (alespoň 45 minut) a následně byla zvážena (přesnost na 10 mg). Stanovení bylo provedeno vždy třikrát vedle sebe a sušina vzorku byla určena rozdílem hmotností v procentech.

Stanovení pH půdy (pH_{KCl}) – půdní výměnná kapacita

Přibližně 20 g půdního vzorku bylo naváženo do Erlenmayerovy baňky a bylo přidáno 50 ml roztoku 0,2M KCl. Roztok byl míchán skleněnou tyčinkou. Po uplynutí 24 ± 4 hodin byla suspenze přefiltrována přes filtrační papír a byla naměřena hodnota pH.

Měření pH

Pomocí dvou tlumivých roztoků (hodnoty pH nižší a vyšší než u půdy) byla provedena kalibrace pH metru (Inolab pH/ION 735), poté bylo měřeno pH pomocí elektrody SenTix 81 [22].

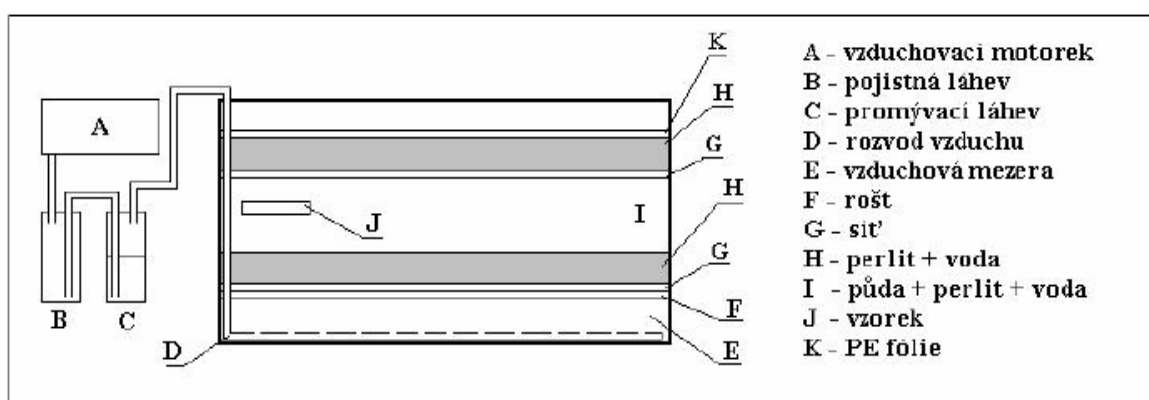
5.6 Pohřbívací test – soil burial test

Půdní reaktor je složen z více vrstev. Spodní vrstvu tvoří prázdný prostor, který zabezpečuje rozvod vzduchu reaktorem. Další částí je nosný prvek – rošt z inertního materiálu, na něj je umístěna síťka, která zabraňuje propadávání vyšších vrstev. Následuje vodou nasycená

vrstva perlitu. Perlit udržuje vlhkost a slouží k lepšímu provzdušňování půdy. Další vrstvou je drcený perlit, půda a destilovaná voda. Do téhle vrstvy je vkládán testovaný vzorek. Vše je překryto sítí a zasypano opět perlitem s destilovanou vodou. Nakonec je vložena fólie z inertního materiálu zabraňující odpařování vody z reaktoru.

Složení vrstev reaktoru (obr. 6)

Spodní a vrchní vrstva perlitu (vrstva H) byla složena z 650 g perlitu s vodou v poměru 1:2. Vrstva směsné půdy s perlitem byla složena z 8 kg půdy a 650 g perlitu zvlhčeným 650 ml destilované vody. Vzorky byly vkládány tak, aby vrstva pod a nad nimi byla alespoň 4 cm a v horizontální vzdálenosti minimálně 1 cm od sebe.



Obr. 5. Složení půdního reaktoru [23]

Provzdušňování bylo zajištěno vzduchovacím čerpadlem ve dvouhodinových intervalech po patnácti minutách. Vzduch byl vháněn do reaktoru přes vodní promývačku, kde byl zvlhčován. Aby nedocházelo k velkým ztrátám vody odvětráváním, byla horní vrstva perlitu jedenkrát týdně zvlhčována 200 ml destilované vody.

Do střední vrstvy (na obrázku vrstva I) byly vloženy vzorky TPS. Ty byly v pravidelných intervalech (vždy po týdnu) odebrány, umyty destilovanou vodou, vysušeny do konstantní hmotnosti a zváženy [23].

5.6.1 Měření IČ spekter

Infračervená spektra fólií byla měřena před zahájením pohřbívacích testů a během jejich průběhu na přístroji FTIR-ATR Nicolet iS10 ve spektrálním rozsahu $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$.

Principem dané metody je absorpce infračerveného záření molekulami látek. V infračervené spektrometrii se často používá místo vlnové délky její převrácená hodnota - vlnčet. Energie infračerveného záření má za následek změny vibračních a rotačních stavů molekuly. Absorbuje se pouze záření, jehož energie odpovídá vibračním a rotačním přechodům,

kteřé jsou odlišné pro různé atomy. Infračervená spektrometrie se používá k strukturní analýze a identifikaci organických i anorganických sloučenin. Výsledkem měření je závislost transmitance na vlnočtu absorbovaného záření. Jednotlivé píky jsou charakteristické pro dané funkční skupiny látek [24].

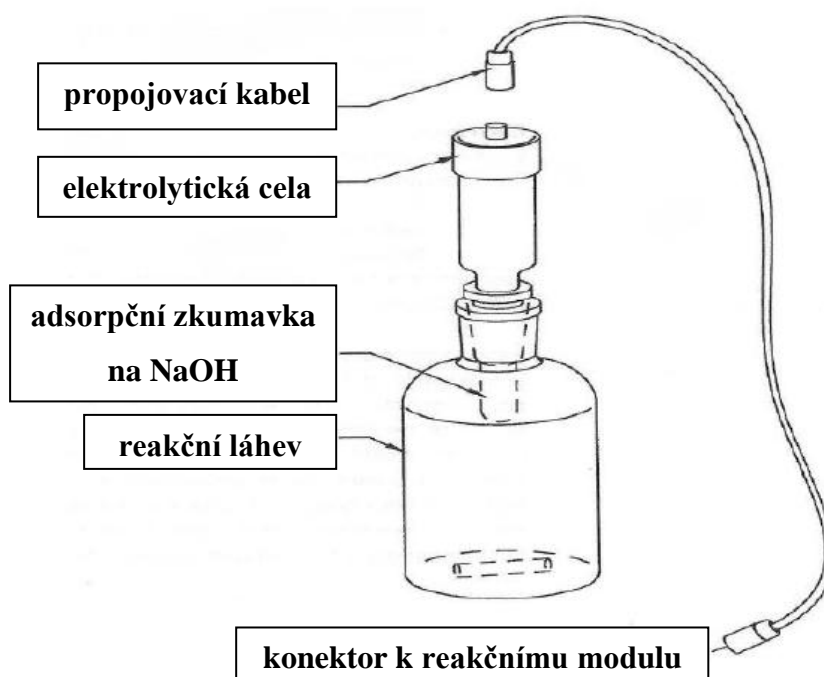
5.7 Respirometrické testy

5.7.1 Respirometr BI 2000

Pro stanovení rozkladu TPS v půdním prostředí byl použit elektrochemický respirometr BI-2000 (Bioscience-corp.USA). Přístroj sleduje biologické pochody za aerobních podmínek na základě spotřeby kyslíku.

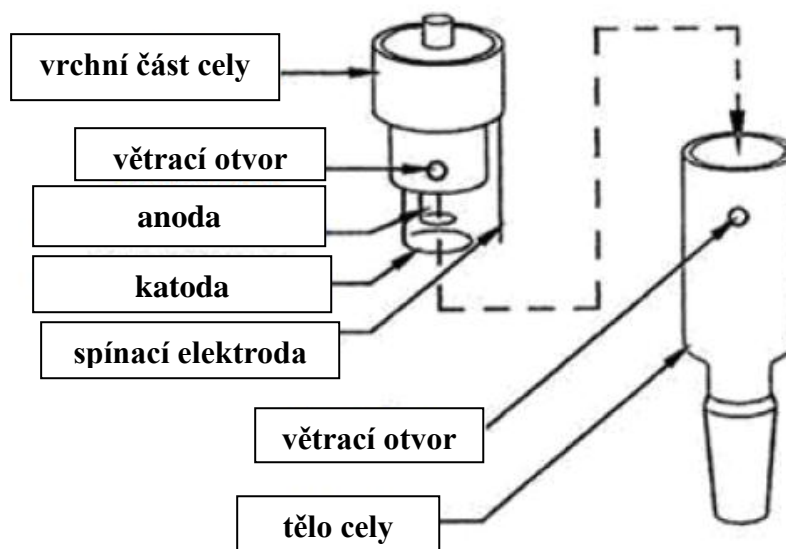
Samotný respirometr se skládá ze dvou reakčních modulů. Na každém z nich je 8 reakčních nádob o objemu 1 litr s elektrolytickými celami.

Reakční modul obsahuje elektronický hardware, který řídí produkci kyslíku, dále reguluje teplotu a snímá barometrický tlak a teplotu okolního prostředí. Reaktor tvoří (obr. 7) reakční nádoby, elektrolytické cely a adsorpční zkumavky na NaOH. Tím jsou zajištěny optimální podmínky pro samotný experiment. Všechny části reaktorů jsou z borosilikátového skla se zábrusy. V průběhu pokusů je každá nádoba propojena pomocí spojovacích káblů k přednímu panelu reakčního modulu.



Obr. 6. Reakční nádoba respirometru BI-2000 [22]

Elektrolytické cely (obr. 8) jsou složeny z tzv. těla cely. To se skládá z vnitřní a vnější části. Cella je napojena na adsorpční zkumavku (pomocí zábrusu) a horní část těla cely je zavěšena na vrchní část stejným způsobem. Vrchní část cely obsahuje 3 druhy elektrod: anodu, katodu a spínací. Spínací elektroda a katoda se nacházejí ve vnější části cely, anoda je umístěna ve vnitřní části.



Obr. 7. Elektrolytická cely respirometru BI-2000 [25]

5.7.2 Princip měření

K přeměně chemických látek potřebují mikroorganismy neustálý přísun kyslíku. Oxid uhličitý, který je vyprodukovan při spotřebě kyslíku mikroorganismy, je adsorbován v adsorpčních zkumavkách hydroxidem sodným. Důsledkem toho dochází k mírnému podtlaku, což má za následek pokles hladiny elektrolytu ve vnější části elektrolytické cely. V respirometru se jako elektrolyt používá 0,5M kyselina sírová.

Ve chvíli, kdy hladina elektrolytu poklesne, nastane přerušení kontaktu mezi spínací elektrodou a elektrolytem. Mezi dvěma elektrodami ponořenými do elektrolytu (katodou a anodou) začne procházet elektrický proud, jelikož reakce způsobila aktivaci cely.

Disociací molekul kyseliny sírové v roztoku se vytvoří kladné ionty vodíku a záporné ionty SO_4^{2-} . Průchodem elektrického proudu se kationty vodíku pohybují k záporné elektrodě, kde přijmou elektron a je zde vyloučen vodík. Následně je vodík vypouštěn do atmosféry díky otvorům na stěně cely. Záporné ionty SO_4^{2-} se pohybují ke kladné elektrodě, kde dochází k odevzdání přebytečných elektronů. Následně neutrální molekula reaguje s vodou, přičemž je uvolňována molekula kyslíku. Podle Faradayova zákona je množství vyprodu-

kovaného kyslíku úměrné elektrickému proudu. Na záporné elektrodě je vylučován vodík, na kladné elektrodě kyslík. V okamžiku, kdy dojde k ustálení tlaku uvnitř cely, začne hladina elektrolytu ve vnější části stoupat a přerušuje se elektrolytické reakce. Množství vyprodukovaného kyslíku (v mg) je ukládáno v počítači [25].

5.7.3 Příprava elektrolytu pro respirometr BI 2000

Do cely respirometru byl připraven elektrolyt 0,5 M kyseliny sírové. Do 1l odměrné baňky bylo dávkováno 800 ml destilované vody a za současného chlazení bylo pipetováno 28 ml 96 % H_2SO_4 . Objem baňky byl následně doplněn po rysku. Během probíhajícího experimentu byl obsah elektrolytu kontrolován a pravidelně doplňován do měřících cel [22].

5.7.4 Příprava pokusu a výpočet biologické rozložitelnosti

Pro určování rozkladu vzorků bylo do každé reakční nádoby nejprve vloženo 250 ml směsné půdy. Poté byl přidán testovaný vzorek o navážce 0,5 g (přesnost na 10 mg), ten byl zasypan dalšími 250 ml směsné půdy. Pro slepý pokus bylo dávkováno 500 ml směsné půdy. Slepý pokus byl měřen vždy dvakrát vedle sebe. Následně byla sestavena aparatura s namazanými zábrusy a po provedení testu těsnosti byl pokus zahájen. Software přístroje po celou dobu experimentu zaznamenával biologickou spotřebu kyslíku.

Substrátová biologická spotřeba kyslíku testovaného vzorku byla vypočtena dle rovnice 2:

$$BSK_S = \frac{BSK_L - BSK_{SL}}{m} \quad (2)$$

kde:

BSK_Ssubstrátová biologická spotřeba kyslíku testovaného vzorku [$mg \cdot g^{-1}$]

BSK_Lnaměřená biologická spotřeba kyslíku testovaného vzorku v čase t
[mg]

BSK_{SL}naměřená biologická spotřeba kyslíku slepého pokusu v čase t [mg]

m.....navážka testovaného vzorku v reaktoru [g]

Procento biologického rozkladu $\%_{CHSK}$ udává poměr biologické spotřeby kyslíku ku chemické spotřebě kyslíku:

$$\%_{CHSK} = \frac{BSK_S}{CHSK_{Cr}} \times 100 \quad (3)$$

kde:

BSK_Ssubstrátová biologická spotřeba kyslíku testovaného vzorku [$mg \cdot g^{-1}$]

CHSK_{Cr}.....chemická spotřeba kyslíku testovaného vzorku – tab. 4 [mg.g⁻¹] [25]

Tab. 4. CHSK_{Cr} testovaných vzorků [20]

vzorky	CHSK _{Cr} [mg. g ⁻¹]
TPS	1064,9
TPS/Na ⁺	1087,7
TPS/Lu-B	1007,1
TPS/Ka	987,3
TPS/Kř	1022,6
TPS/SiPow	1058,1
TPS/OC/F	920,7
TPS/OC/BV/F	844,9
TPS/OC/1	1111,7
TPS/OC/2	1118,1
Meritena	979,0

5.8 Mikrobiologický rozbor půdy

Bylo naváženo 5 g směsné půdy a přidáno do 50 ml sterilního suspenzačního roztoku. Směs byla protřepávána 15 minut na třepače a poté byla nechána 1 minutu odsedimentovat. Supernatant byl následně ředěn s 4,5 ml fyziologickým roztokem (8 % roztok NaCl) tzv. desetinným ředěním až do koncentrace 10⁻⁵.

Do Petriho misek byla připravena následující živné média:

- 100 ml Tya agaru (chemoorganotrofní bakterie)
- 100 ml Glycerol-dusičnanový agaru (aktinomycéty)
- 100 ml Půdní agaru s Bengálskou červení a chloramfenikolem (vláknité plísňe).

Na živná média bylo pipetováno 0,1 ml půdní suspenze daného ředění (pro určení chemoorganotrofní bakterie 10⁻⁴, 10⁻⁵, 10⁻⁶, pro určení aktinomycét 10⁻⁴, 10⁻⁵, 10⁻⁶, pro určení vláknitých plísňí 10⁻², 10⁻³) pomocí sterilních pipetovacích špiček. Suspenze byla rozetřena pomocí sterilních skleněných tyčinek.

Kultivace probíhala u celkového počtu bakterií při teplotě 30 °C po dobu 5 dnů, u plísňí při teplotě 25 °C po dobu 7 dnů a v případě aktinomycét při teplotě 30 °C po dobu 7 dní [26].

6 VÝSLEDKOVÁ A DISKUZNÍ ČÁST

Byl proveden biologický rozklad vzorků fólií z TPS plněných jíly nebo organickými látkami (odpadní celulóza a bambusová vlákna). Byla použita směsná půda, která vznikla mísením komerčního kompostu a zemědělské zeminy v poměru 5:1. Poměr byl zvolen na základě předcházejících diplomových prací [22, 25]. Komerční kompost obsahoval 60,25 % vlhkosti a zemědělská půda 11,84 %. Připravená směsná půda pak měla vlhkost 49,03 %. Byla stanovena půdní výměnná kapacita pH_{KCl} komerční půdy 6,273 a zemědělská zeminy 4,352. Zemědělská půda vykazuje kyselou půdní reakci, což by mohlo mít na biodegradaci velký vliv, nicméně po smíchání s komerčním kompostem a po přidavku biomédiu byla výsledná hodnota pH_{KCl} půdy používané při testech 6,483. Vlhkost připravené směsné půdy i její hodnota pH_{KCl} byly vhodné pro zahájení biodegradčních testů.

Před zahájením biodegradčních testů byl nejprve proveden základní mikrobiologický rozbor směsné půdy. Bylo určeno následující zastoupení mikroorganismů:

- celkový počet bakterií: $5 \cdot 10^6$ KTJ/g půdy
- vláknité plísňe: $14 \cdot 10^3$ KTJ/g půdy
- aktinomycéty: $5 \cdot 10^5$ KTJ/g půdy

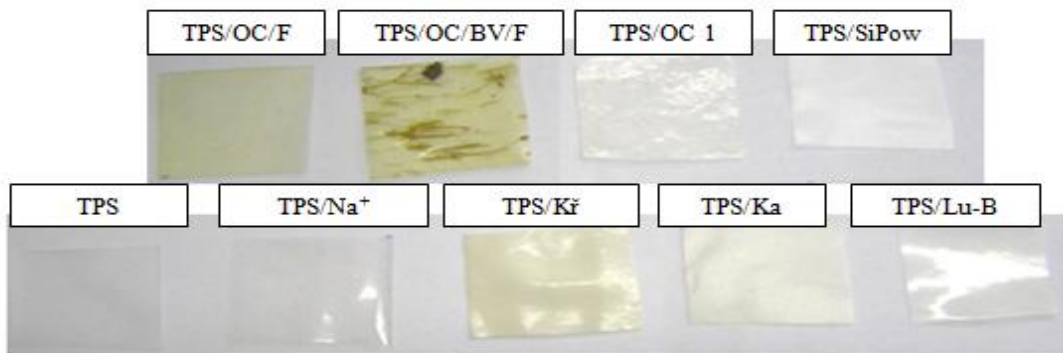
Aktinomycéty i plísňe se velmi znatelně podílejí na degradaci polymerů. V případě plísni je podmínkou jejich velkého výskytu vysoká půdní vlhkost. Z mikrobiologického rozboru vyplývá, že zjištěné hodnoty celkových počtů chemoorganotrofních bakterií, plísni i aktinomycét jsou průměrné. Kultivační metoda, která byla pro zjištění počtu mikroorganismů použita, často podhodnocuje počty mikroorganismů v půdách. Dá se tedy předpokládat, že ve směsné půdě se nacházelo větší množství mikroorganismů. Připravenou směsnou půdu můžeme tedy považovat za dostatečně mikrobiálně oživenou.

Po přípravě směsné půdy bylo zahájeno testování jednotlivých fólií modifikovaných anorganickými a organickými plnivými. Nejprve byly provedeny tzv. pohřbívací testy, u kterých byl hodnotícím kritériem úbytek substrátu. Následně byly zahájeny respirometrické testy, kde hlavním kritériem úplného biologického rozkladu bylo měření spotřeby kyslíku.

6.1 Pohřbívací test – soil burial test

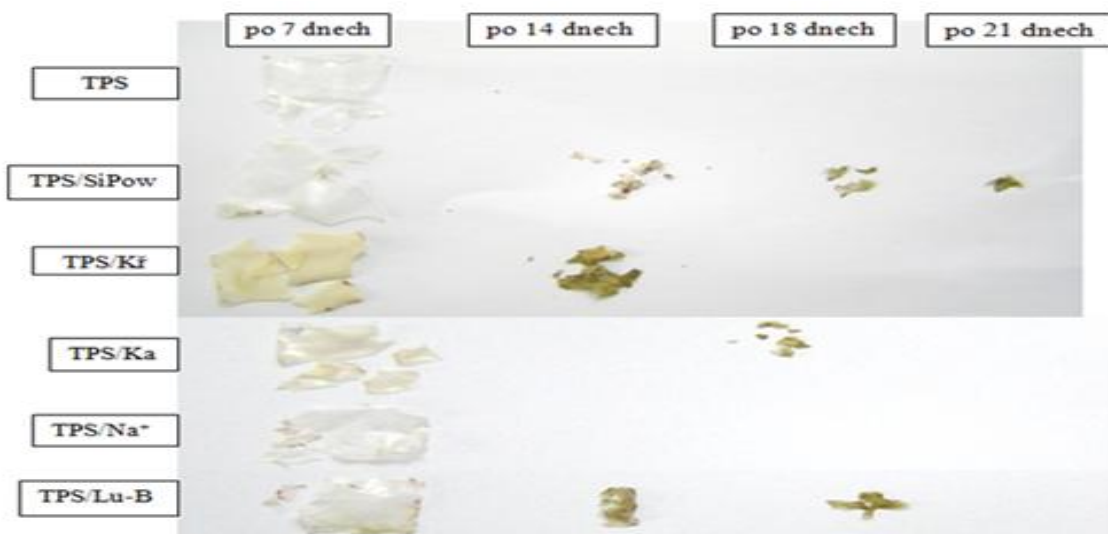
Na základě výsledků diplomové práce Kavečkové, která studovala biodegradaci stejných vzorků za aerobních podmínek, ale ve vodném prostředí za použití aktivovaného kalu, kdy

k rozkladu vzorků TPS bez hydrofobizace došlo již během 7 dnů, byla doba testu zvolena na 28 dní a intervaly odběry vzorků po 7 dnech. Bylo předpokládáno, že v půdním prostředí je rychlost biodegradace pomalejší. Byly použity vzorky o velikosti 2 x 2 cm. Vzorky před biodegradací jsou zobrazeny na obr. 9. Vzorky měly být vyhodnoceny gravimetricky a pomocí pozorování (studium makroskopických změn).

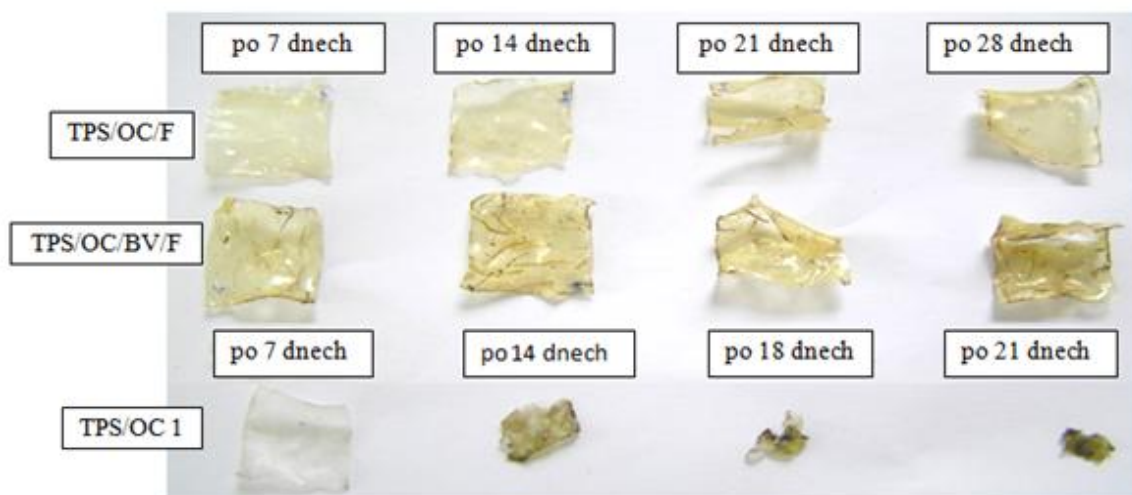


Obr. 8. Fotografie testovaných vzorků před biodegradací

Po 14 dnech už téměř všechny vzorky bez hydrofobizace nebyly nalezeny nebo jen jejich malá procentuální část, proto byly dále odebírány po 18 a 21 dnech od zahájení pokusu. U vzorků hydrofobizovaných fermeží probíhal biologický rozklad viditelně pomaleji, proto byly odebírány v pravidelných intervalech 7 dnů. Po očištění byly vzorky ponechány v laboratoři a byly pravidelně váženy, dokud se neustálila jejich hmotnost. Poté byl jejich rozklad fotograficky zdokumentován (obr. 10 - 11) a stanoven úbytek hmotnosti gravimetricky (tab. 5).



Obr. 9. Fotografie TPS fólií plněných jílovými minerály vystavených působení půdních mikroorganismů (pohřbívací test)



Obr. 10. Fotografie TPS fólií hydrofobizovanými fermeží a plněními organickými plnivý vystavených působení půdních mikroorganismů (pohřbívací test)

Tab. 5. Hmotnostní úbytek testovaných vzorků v čase

vzorky	úbytek hmotnosti [%]			
	po 7 dnech	po 14 dnech	po 21 dnech	po 28 dnech
TPS/OC/F	14,87	20,68	22,89	25,01
TPS/OC/BV/F	10,91	15,79	28,06	31,05
	po 7 dnech	po 14 dnech	po 18 dnech	po 21 dnech
TPS/OC 1	30,56	84,33	95,16	96,92
TPS	30,13	-	-	-
TPS/SiPow	29,02	90,54	94,20	94,95
TPS/Kř	32,62	81,84	-	-
TPS/Ka	30,29	-	92,56	-
TPS/Na+	38,66	-	-	-
TPS/Lu-B	48,26	91,71	94,45	-

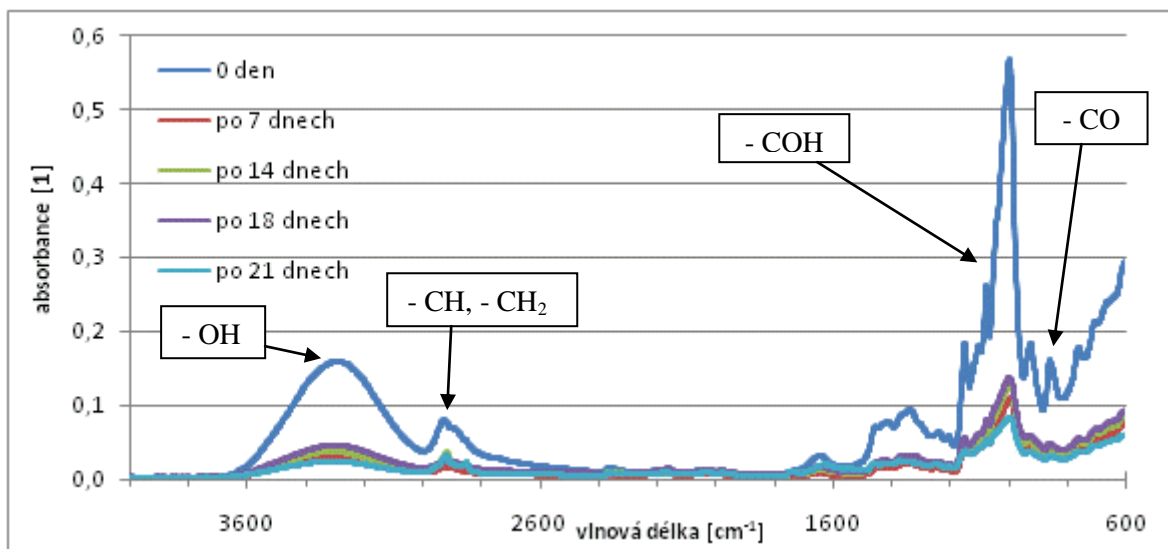
Na základě pohřbívacích testů, lze všechny vzorky bez hydrofobizace hodnotit jako zcela biologicky rozložitelné. Již po 14 dnech od zahájení pokusu došlo k jejich hmotnostnímu úbytku z téměř 90 %. Po 21 dnech biodegradace byly nalezeny pouze drobné fragmenty vzorků TPS/OC 1 a TPS/SiPow.

Vzorky hydrofobizované fermeží se rozkládaly nejméně ochotně, což bylo předpokládáno. Pouze tyto vzorky byly nalezeny v celistvém stavu i po 28 dnech od zahájení pokusu. U vzorku TSP/OC/F došlo k hmotnostnímu úbytku z 25 %, u vzorku TPS/OC/BV/F z 31 %

za 28 dnů. Bylo by nutné provést ještě další testy a prodloužit dobu expozice, abychom mohli vzorky hodnotit jako zcela biodegradovatelné.

Tyto výsledky korespondují s dostupnými údaji uvedenými v odborné literatuře a také s výsledky v diplomové práci Kavečkové [20], kdy k rozkladu ve vodném prostředí v přítomnosti aktivovaného kalu došlo u všech vzorků plněných anorganickými plnivy a čistým TPS již v 7 dnech. U vzorku plněného organickým plnivem TPS/OC 1 došlo k hmotnostnímu úbytku ze 72,97 %. U hydrofobizovaných vzorků byl hmotnostní úbytek nejnižší, u vzorku TPS/OC/F činil 34,24 % a u vzorku TPS/OC/BV/F 35,23 % za stejnou dobu expozice.

U všech nalezených vzorků byla měřena IČ spektra. Níže (obr. 12) je uvedeno pro ukázkou spektrum vzorku plněného organickým plnivem TPS/OC 1. Spektra dalších vzorků jsou umístěna v příloze. Z naměřených spekter je patrné, že dochází k postupnému snižování adsorpčních pásů, což potvrzuje, že nedocházelo ke vzniku nežádoucích vedlejších produktů.



Obr. 11. Změna IČ spektra testovaného vzorku během biodegradace v půdním prostředí – TPS/OC 1

Popis spekter:

- při vlnové délce 3290 cm^{-1} - valenční vibrace funkčních skupin -OH
- při vlnové délce 2929 cm^{-1} – valenční vibrace skupin -CH a -CH₂, pyranosový kruh
- při vlnové délce od 1148 cm^{-1} do 1077 cm^{-1} - valenční vibrace funkční skupiny -COH

- při vlnové délce 995 cm^{-1} – valenční vibrace -CO , pyranosový kruh [20]

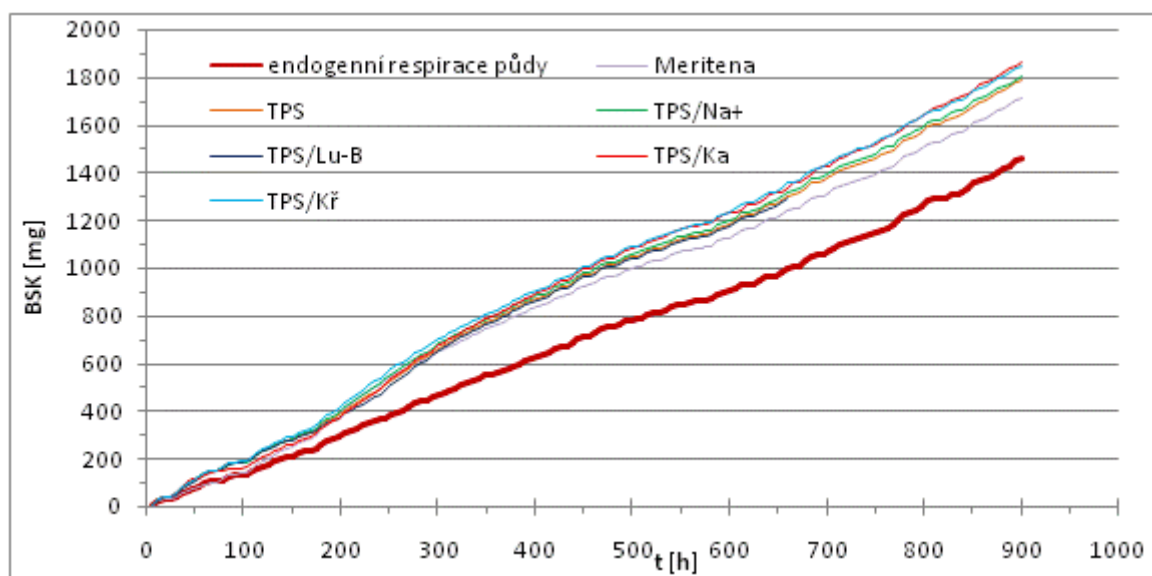
6.2 Respirometrické testy

Byly provedeny respirometrické testy, k dispozici bylo 8 reakčních nádob s elektrolytickými celami. Do prvních dvou nádob byl dávkován slepý pokus, v případě výpočtů byl brán průměr z obou hodnot. Do třetí cely byl přidán standart – látka dobře biologicky rozložitelná, pro tyto testy byl zvolen přírodní kukuřičný škrob - Meritena 100. Do zbývajících cel byly vkládány testované vzorky. Pokusy probíhaly ve dvou sériích. Vzhledem k časové proměnlivosti inokula byla měřena Meritena 100 u obou sérií vzorků. Reakční nádoby byly zakryty, aby testy probíhaly ve tmě. Na začátku pokusu byla stanovena sušina směsné půdy. Před zahájením pokusu a po jeho ukončení bylo změřeno pH_{KCl} . Nicméně výsledky těchto testů lze považovat pouze za screeningové, neboť veškeré vzorky byly z kapacitních a časových důvodů testovány pouze jedenkrát.

6.2.1 První série vzorků

V první části testů byla zkoumána biodegradace u vzorku čistého TPS a vzorků obsahujících anorganická plniva: TPS/Na^+ , $\text{TPS}/\text{Lu-B}$, TPS/Ka , $\text{TPS}/\text{Kř}$. Vlhkost půdy byla 50,01 %. Hodnota pH_{KCl} se na začátku i na konci testu téměř neměnila a pohybovala se okolo 6,5. V reakčních nádobách tedy nevznikaly žádné vedlejší produkty ovlivňující hodnotu pH_{KCl} .

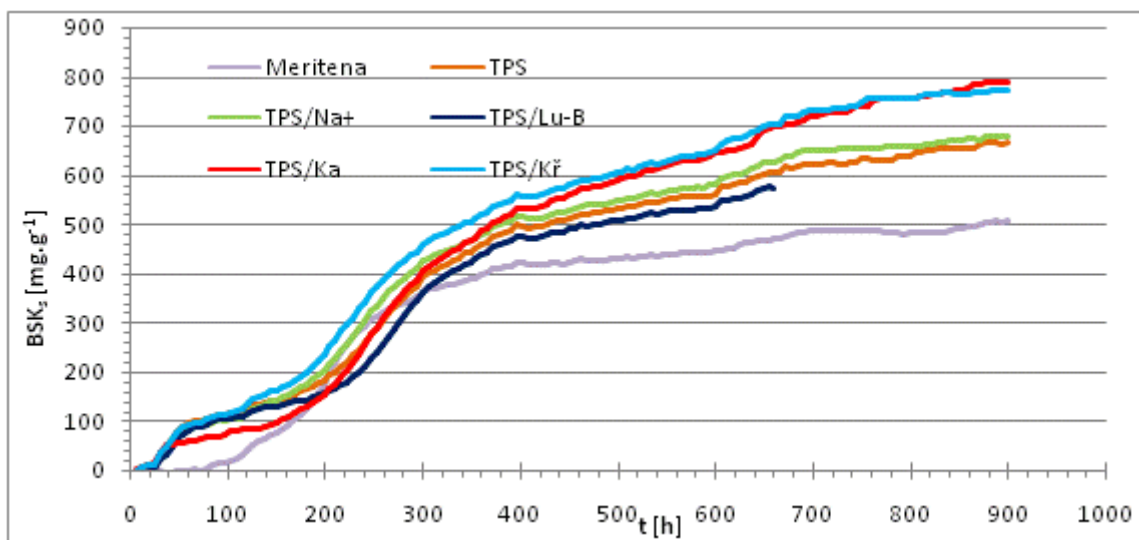
Celková biologická spotřeba kyslíku naměřená v čase t je zobrazena na obr. 13.



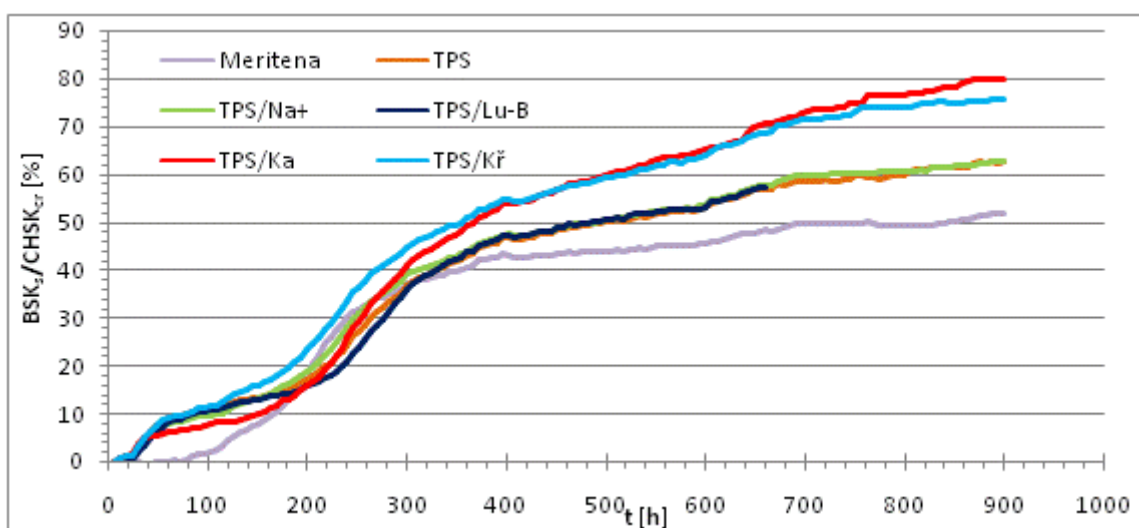
Obr. 12. Závislost biologické spotřeby kyslíku na čase pro vzorky TPS plněné jíly

U vzorku TPS/Lu-B došlo cca po 670 hodinách k poruše cely a byly chybně zaznamenávány další naměřené hodnoty. Proto byl vzorek vyhodnocován pouze po dobu 28 dnů, nicméně v grafech je vidět jeho vzrůstající trend biodegradace srovnatelný s ostatními anorganickými plnivy.

Dále byla zpracována závislost substrátové biologické spotřeby kyslíku na čase (obr. 14) a závislost procentuálního biologického rozkladu $BSK_s/CHSK_{Cr}$ na čase (obr. 15).



Obr. 13. Závislost substrátové biologické spotřeby kyslíku na čase pro vzorky TPS plněné jíly



Obr. 14. Závislost procentuálního rozkladu vzorků na čase pro vzorky TPS plněné jíly

Z grafů je patrné, že u vzorků TPS, TPS/Na^+ a $TPS/Lu-B$ byla zaznamenávána podobná substrátová biologická spotřeba kyslíku, u vzorků TPS/Ka a $TPS/Kř$ tomu bylo obdobně. Hodnota $BSK_s/CHSK_{Cr}$ činí u vzorků TPS, TPS/Na^+ shodných 63 % za dobu 37,5 dne, u

vzorku TPS/Lu-B by nejspíše docházelo ke stejnému procentuálnímu rozkladu. Vzorek TPS/Ka se rozložil z 80 % a vzorek TPS/Kř ze 77 % za stejnou dobu expozice. Všechny vzorky plněné anorganickými plnivy lze považovat za dobře biodegradovatelné.

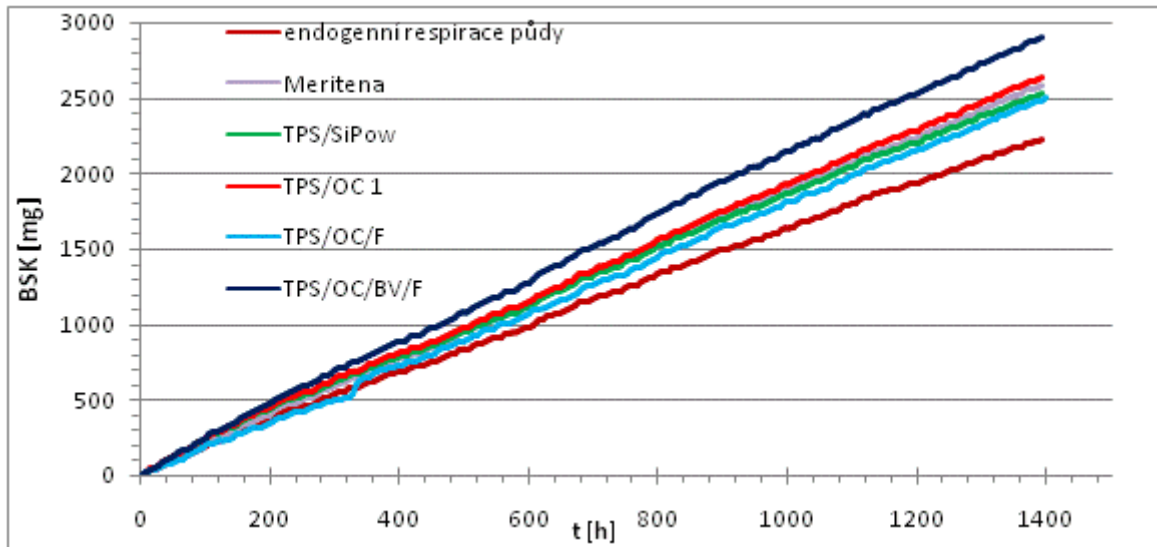
Co se týká vlivu plniva, vzorek TPS/Na⁺ obsahoval jílový minerál MMT v přírodní formě, v jehož mezivrstvě se nacházel kationt Na⁺. Vzorek TPS/Lu-B obsahoval 75 hmot. % MMT, který byl použit v přírodní formě. Jako plnivo byl použit právě MMT, aby se zvýšila pevnost v tahu daných fólií [21]. U těchto dvou vzorků docházelo k podobné rychlosti biodegradace jako u čistého TPS. MMT tedy nepřispívá k vyššímu procentu degradace. Vzorek TPS/Kř je tvořena SiO₂ (89,5 hmot. %), Al₂O₃ (3,9 % hmot. %) a CaO (1 hmot. %). Obsahuje schránky odumřelých těl jednobuněčných řas - rozsivek (více než 40 hmot. %). Jedná se o pórovitý materiál, který velmi dobře sorbuje vodu. Vzorek TPS/Ka je složen z kaolinu (74 hmot. %), slídy (14 hmot. %) a křemene (11 hmot. %). Byl použit kaolin v neupravené formě [21]. U obou vzorků je procentuální degradace cca o 15 % vyšší než u samotného TPS. Z mnoha naměřených hodnot vyplývá, že přírodní kaolin a křemen přispívají k celkové biodegradaci.

V práci Kavečkové [20] došlo k rozkladu TPS z 84,7 %, u vzorku TPS/Na⁺ ze 78,8 %, u vzorku TPS/Lu-B z 84,1 %, u vzorku TPS/Ka z 80,0 % a u vzorku TPS/Kř ze 72 % za dobu 50 dnů.

6.2.2 Druhá série vzorků

V druhé části biodegradčních testů byly zkoumány vzorek s anorganickým plnivem TPS/SiPow a vzorky s organickými plnivy: TPS/OC/F, TPS/OC/BV/F a TPS/OC 1. Byla stanovena vlhkost půdy 49,67 % a hodnota pH_{KCl} se po skončení testů pohybovala okolo 6,4. Změřená hodnota pH_{KCl} naznačuje, že při biodegradaci nevznikly žádné vedlejší produkty.

Celková biologická spotřeba kyslíku naměřená v čase t je zobrazena na obr. 16.



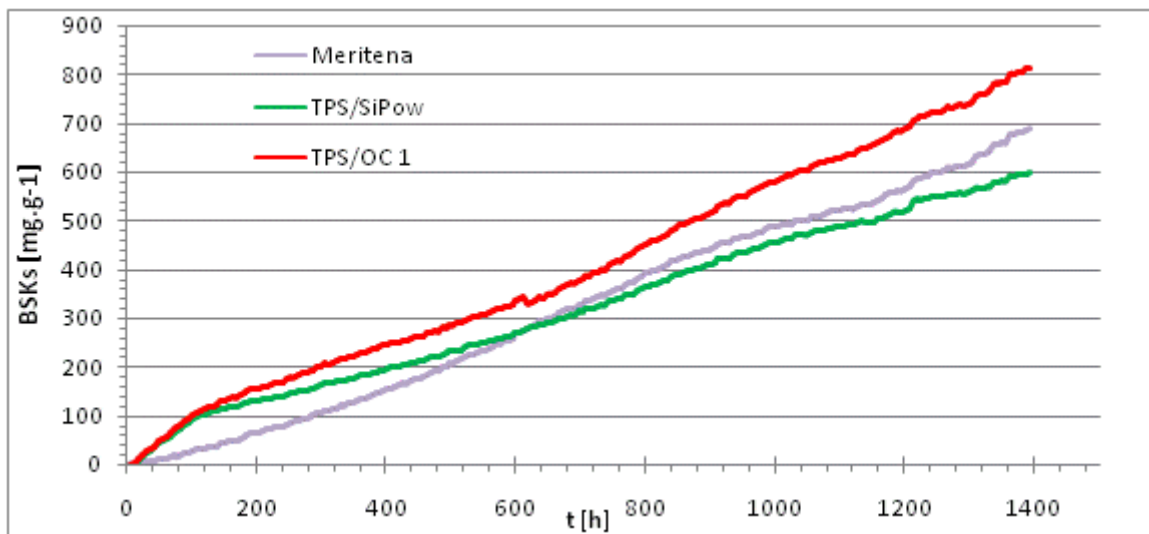
Obr. 15. Závislost celkové biologické spotřeby kyslíku na čase pro vzorky testované v rámci série č. 2

U obou vzorků hydrofobizovaných fermeží došlo bohužel k chybným měřením. I přesto můžeme posoudit, že vzorek TPS/OC/F respiroval zdaleka nejméně, cca po 300 hodinách testu došlo k poruše elektrochemické cely, což ovlivnilo další naměřené hodnoty. Proto tento vzorek nebyl v dalších grafech vyhodnocován.

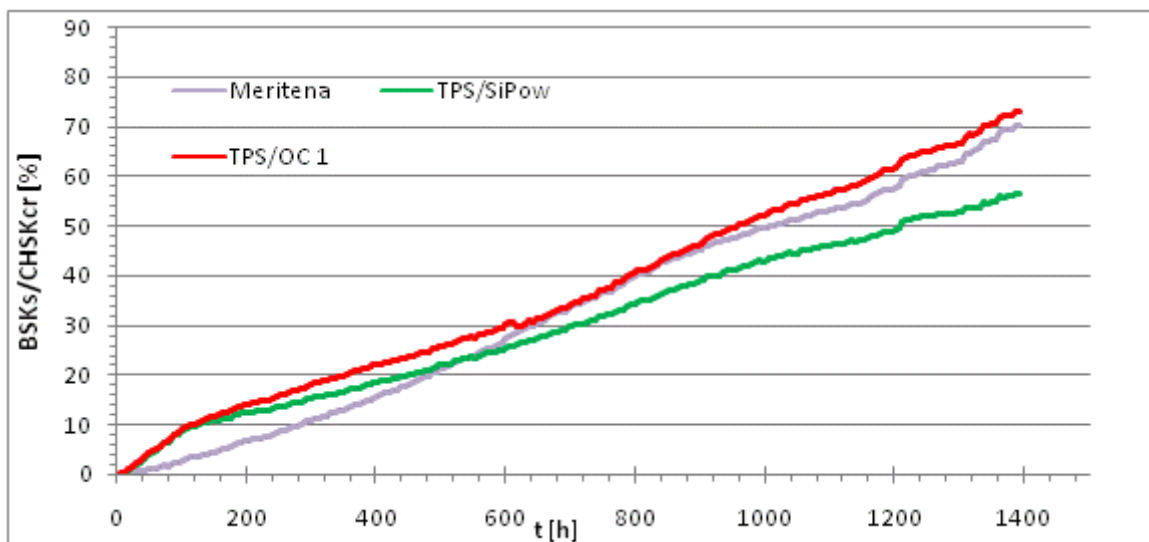
U vzorku TPS/OC/BV/F byla zaznamenány nejvyšší hodnoty biologické spotřeby kyslíku ze všech testovaných vzorků, hodnota $BSK_s/CHSK_{Cr}$ nabývala vyšších hodnot jak 160 %, což vzhledem k jeho hydrofobizaci a výsledkům pohřbívacích testů neodpovídá realitě. Tento chybný údaj byl pravděpodobně zapříčiněn pomnožením živých organismů, v reakční nádobě byla po ukončení testu nalezena žížala obecná. Ani tento vzorek proto nebyl dále graficky vyhodnocován.

Nicméně i na základě těchto dat může být konstatované, že vzorky hydrofobizované fermeží podléhají biologickému rozkladu, avšak grafy dle $BSK_s/CHSK_{Cr}$ nelze považovat za relevantní.

Dále byla zpracována závislost substrátové biologické spotřeby kyslíku na čase (obr. 17) a závislost procentuálního biologického rozkladu $BSK_s/CHSK_{Cr}$ (obr. 18) u zbývajících vzorků.



Obr. 16. Závislost substrátové biologické spotřeby kyslíku na čase pro vzorky TPS/SiPow a TPS/OC 1

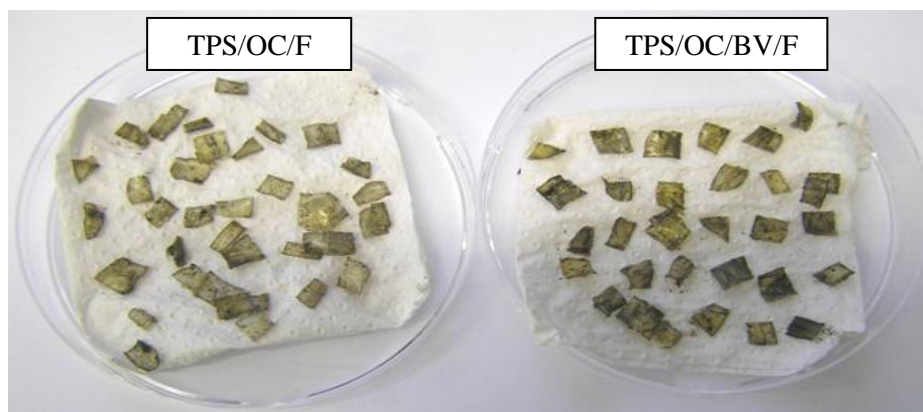


Obr. 17. Závislost procentuálního rozkladu vzorků na čase pro vzorky TPS/SiPow a TPS/OC 1

U vzorku TPS/OC 1 došlo za 58 dnů k biologickému rozkladu z více jak 70 %. Vzorek TPS/SiPow je tvořen SiO_2 , jednalo se o siliku v prášku (částice 0,2 – 0,3 μm) [21]. K biologickému rozkladu došlo z téměř 60 % za dobu 58 dnů, z čehož vyplývá (v porovnání s čistým TPS), že SiO_2 nijak výrazně k biodegradaci nepřispívá. Z grafu je patrné, že u vzorků ještě nebyla degradace zcela ukončena. I přesto lze konstatovat, že oba vzorky jsou dobře biologicky rozložitelné.

V práci Kavečkové [20] bylo dosaženo rozkladu u vzorku TPS/SiPow z 75,1 % a u vzorku TPS/OC 1 ze 79,4 % za dobu expozice 29 dnů.

Po ukončení pokusů byl zkontrolován půdní materiál, v kterém se rozkládaly hydrofobizované vzorky TPS/OC/F a TPS/OC/BV/F. Vzorky TPS/OC/F a TPS/OC/BV/F byly po ukončení pokusů v reakčních lahvích objeveny, očištěny a fotograficky zdokumentovány (obr. 20). U obou vzorků by bylo potřebné provést další biodegradační testy, po dobu 58 dnů nepodléhají výraznému biologickému rozkladu. U vzorku TPS/OC/F došlo k hmotnostnímu úbytku cca z 27,48 % a u vzorku TPS/OC/BV/F cca z 34,74 %.



Obr. 18. Testované vzorky TPS/OC/F a TPS/OC/BV/F po biodegradaci

Také v provedených pokusech Kavečkové [20] se vzorky hydrofobizované fermeží rozkládaly nejhůře. Vzorek TPS/OC/F se rozložil z 28,8 % a vzorek TPS/OC/BV/F z 25,9 % za dobu 29 dnů.

Procento biologického rozkladu všech testovaných vzorků je sumarizováno v tab. 6.

Tab. 6. Hodnota BSK_S/CHSK_{Cr} v závislosti na době expozice

VZOREK	biodegradace BSK _S /CHSK _{Cr} [%]	doba biodegradace [dny]
SÉRIE č. 1		
Meritena	52	37,5
TPS	63	37,5
TPS/Na ⁺	63	37,5
TPS/Lu-B	58	27,9
TPS/Kř	77	37,5
TPS/Ka	80	37,5
SÉRIE č. 2		
Meritena	70	58,0
TPS/SiPow	58	58,0
TPS/OC 1	73	58,0

ZÁVĚR

Práce se zabývala biologickým rozkladem termoplastifikovaného škrobu obsahujícího organická a anorganická plniva v půdním prostředí za aerobních podmínek. Byly provedeny pohřbívací testy, u kterých byl zjišťován hmotnostní úbytek testovaných vzorků a respirometrické testy, u kterých bylo hodnotícím kritériem biologického rozkladu měření spotřeby kyslíku. Výsledky respirometrických testů můžeme považovat pouze za screeningové, jelikož všechny vzorky byly testovány pouze jedenkrát. Během biodegradace nedocházelo ke vzniku nežádoucích vedlejších produktů.

Všechny vzorky obsahující anorganické plniva, byly hodnoceny jako zcela biologicky rozložitelné. V případě pohřbívacích testů došlo k jejich biodegradaci z 90 % již po 14 dnech od zahájení pokusu. Po 28 dnech bylo nalezeno pouze 5 % vzorku TPS/SiPow, ostatní vzorky nebyly nalezeny. Z respirometrických testů bylo zjištěno, že vzorky TPS/Na⁺ a TPS/Lu-B se rozkládaly stejně ochotně jako čistý vzorek TPS. K jejich biodegradaci došlo z 63 % za dobu 37,5 dnů. U vzorků TPS/Ka a TPS/Kř proběhl rozklad ještě z větší části. Vzorek TPS/Ka se rozložil z 80 % a vzorek TPS/Kř ze 77 % za stejnou dobu expozice. Anorganické plniva neměla negativní vliv na biodegradaci.

U vzorku plněného organickým plnivem TPS/OC 1 došlo k hmotnostnímu úbytku 96,92 % za dobu 21 dní a jeho hodnota BSK_s/CHSK_{Cr} činila 74 % za 58 dní. Bylo by však nutné prodloužit dobu expozice, protože biodegradace ještě nebyla zcela ukončena. Vzorek obsahující organická plniva je velmi dobře biologicky rozložitelný.

Nejméně ochotně podléhaly rozkladu vzorky hydrofobizované fermeží. I po 28 dnech od zahájení pokusu byly nalezeny v půdním reaktoru, jejich hmotnostní úbytek činil u vzorku TPS/OC/F 25,01 % a u vzorku TPS/OC/BV/F 31,05 %. Po provedení respirometrických testů byly i po 58 dnech jako jediné vzorky nalezeny v reakčních lahvích. Z testů vyplývá, že fermež má významný vliv na biologický rozklad. U mnou testovaných vzorků byla použita fermež, u které byl pomocí XRF analýzy zjištěn obsah obsahující kadmia, kobaltu a olova. Právě tyto toxické kovy mohly mít na biodegradaci velký vliv. V případě těchto vzorků by bylo nutné provést další testy.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] REDOUAN, S, R. GATTIN a P. A. SREEKUMAR. *Thermoplastic Elastomers*. Croatia: InTech, 2012, s. 57-78. Kapitola IV. Properties and Biodegradation Nature of Thermoplastic Starch. ISBN: 978-953-51-0346-2
- [2] SUKOVÁ, I. Biodegradovatelné polymery v obalové technice. *Obal a věda*. 2009, roč. 33, č. 3, s. 11 - 13
- [3] HIRSCHENAUER, M. a M. WASHÜTTL. Biokunststoffe – Bio synthetic materials. *Ernährung*. 2013, č. 37, s. 164 - 170
- [4] HESSELBARTH, K. Alternative oder Mogelpackung. *DLG-Mitteilung*. 2012, č. 3, s. 78-81
- [5] EKO VIS MŽP. Hnutí bio v průmyslovém měřítku. *Informační zpravodaj*. 2011, č. 5, s. 45-46. ISSN:1210-5244
- [6] ŘEZNÍČKOVÁ, I., J. HOFFMANN a J. RŮŽIČKA. *J. Technologická cvičení z ochrany prostředí*. 1. vyd. Zlín: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta technologická ve Zlíně, 2000. s. 91. ISBN 8021417099
- [7] HONZÍK, R. Plasty se zkrácenou životností a způsoby jejich degradace. *Biom.cz* [online]. 2004-08-18 [cit. 2016-01-29]. Dostupné z [www: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/plasty-se-zkracenou-zivotnosti-a-zpusoby-jejich-degradace>](http://biom.cz/cz/odborne-clanky/plasty-se-zkracenou-zivotnosti-a-zpusoby-jejich-degradace). ISSN: 1801-2655
- [8] KROISOVÁ, D. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. s. 78, ISBN 978-80-7372-468-9
- [9] VRBA, V. a L. HULEŠ. Humus - půda - rostlina (2) Humus a půda. *Biom.cz* [online]. 2006-11-14 [cit. 2016-01-29]. Dostupné z [www: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/humus-puda-rostlina-2-humus-a-puda>](http://biom.cz/cz/odborne-clanky/humus-puda-rostlina-2-humus-a-puda). ISSN: 1801-2655
- [10] FRITZ, H., M. WASHÜTTL a M. PITZL. Biologisch abbaubare Kunststoffe – ein Überblick. *Ernährung*. 2009, č. 33, s. 159 – 162
- [11] SAUNDERS, J., M. IZYDORCZYK a D. B. LEVIN. Economic effects of biofuel production. *InTech* [online]. 2011-08-29 [cit. 2016-02-5]. Dostupné z <http://www.intechopen.com/books/economic-effects-of-biofuel-production/limitations-and-challenges-for-wheat-based-bioethanol-production>. ISBN: 978-953-307-178-7

- [12] JANSSEN, L. P. B. M. a L. MOŠCICKI. Thermoplastic starch as packa-ging ma-terial. *Acta Sci. Pol. Technica Agraria*. 2006, č. 5, s. 19 – 25
- [13] TENNISON, I. R. Old crop, new uses. *Top Crop Manager*. 2011, č. 37, s. 24 -25
- [14] CORRADINIA, E., CARVALHOB, A. J. F., CURVELOC, A. A. S., J. A. M. AGNELIA a L. H. C. MATTOSOD. Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch/Zein Blends. *Materials Research*. 2007, roč. 10, č. 3, s. 227-231
- [15] OAKLEY, P. Reducing the water absorption of thermoplastic starch processed by extrusion. [online]. 2010, s. 95. [cit. 2016-05-14]. Dostupné z: https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/25883/1/Oakley_Philip_D_201011_MASc_thesis.pdf
- [16] MOORE, G. F. a S. M. SAUNDERS. *Advances in Biodegradable Polymers*. United Kingdom: iSmithers Rapra Publishing, 1998. č. 9. s. 126. ISBN 1859571182
- [17] ALI, S. Biodegradation Properties of Poly-ε-caprolactone, Starch and Cellulose Acetate Butyrate Composites. *Journal of Polymers*. 2014, č. 22, s. 359-364. ISSN 15662543
- [18] YAVUZ, H. a C. BABAC. Preparation and Biodegradation of Starch/Polycaprolactone Films. *Journal of Polymers*. 2003, č. 11, s. 107-113. ISSN 15662543
- [19] TAGHIZADEH, M., T., N. SABOURI a B. GHANBARZADEH. Polyvinyl alco-hol:starch:carboxymethyl cellulose containing sodium montmorillonite clay blends, mechanical properties and biodegradation behavior. *SpringerPlus* [online]. 2013, vol. 2, s. 376. [cit. 2016-05-10]. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3755708/>
- [20] KAVEČKOVÁ, J. *Biologická rozložitelnost obalových material na bázi termoplastifikovaného škrobu*. Zlín, 2014. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati, Technologická fakulta. Vedoucí diplomové práce Markéta Julinová
- [21] MARTINEC, L. *Aplikace vybraných minerálních plniv v biorozložitelných kom-pozitních materiálech*. Plzeň, 2013. Diplomová práce. Západočeská univerzita,

Strojní fakulta. Vedoucí diplomové práce Petr Duchek

- [22] VAŇHAROVÁ, L. *Biologický rozklad PVP v půdním prostředí*. Zlín, 2015. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati, Technologická fakulta. Vedoucí diplomové práce Markéta Julinová
- [23] ŠMÍDA, P. *Odolnost nanokompozitů PVC/jíl proti mikroorganismům*. Zlín, 2008. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati, Technologická fakulta. Vedoucí diplomové práce Markéta Julinová
- [24] KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2
- [25] PEKAŘOVÁ, S. *Iniciace biologického rozkladu polyvinylalkoholu v půdním prostředí*. Zlín, 2012. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati, Technologická fakulta. Vedoucí diplomové práce Markéta Julinová
- [26] doc. RNDr. J. Růžička, Ph.D. Mikrobiologický rozbor půdy. In T7OMI Obecné mikrobiologie [online]. [cit. 2016-03-15]. Dostupné z: <http://uiozp.ft.utb.cz/default.asp?id=6&uid=4&pmid=16&lang=0>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AAFC	Agriculture and Agri-Food Canada
BSK	biologická spotřeba kyslíku
CAB	aceto-butyrát celulózy
IČ	infračervený
FTIR	infračervená spektroskopie pomocí Fourierovy transformace
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
KTJ/g	kolonii tvořících jednotek na 1 gram
LDPE	nízkohustotní polyethylen
MMT	montmorillonit
SEM	skenovací elektronový mikroskop (scanning elektron microscope)
PE	polyethylen
PET	polyethylentereftalát
PHA	polyhydroxyalkanoát
PHB	polyhydroxybutyrát
PHV	polyhydroxyvalerát
PCL	polykaprolakton
PLA	kyselina polymléčná, polylaktid
POE	polyoxyethylen
PP	polypropylen
PS	polystyren
PVA	polyvinylalkohol
PVC	polyvinylchlorid
TSTP	trisodium trimetafosfát
TPS	termoplastifikovaný škrob

XRF rentgenová fluorescenční spektroskopii

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 2. Celosvětová produkce biopolymerů podle průzkumu European Bioplastics z roku 2012 [3]	12
Obr. 3. Struktura škrobu: a) amyulóza a b) amylopektin [11]	16
Obr. 4. Škrobová zrna uvnitř rostlinných buněk, SEM [8]	17
Obr. 5. Zobrazeno pomocí SEM: a) škrobová zrna brambor [15], b) TPS film [1]	18
Obr. 6. Složení půdního reaktoru [23]	28
Obr. 7. Reakční nádoba respirometru BI-2000 [22]	29
Obr. 8. Elektrolytická cela respirometru BI-2000 [25]	30
Obr. 9. Fotografie testovaných vzorků před biodegradací	34
Obr. 10. Fotografie TPS fólií plněných jílovými minerály vystavených působení půdních mikroorganismů (pohřbívací test)	34
Obr. 11. Fotografie TPS fólií hydrofobizovanými fermeží a plněními organickými plnivy vystavených působení půdních mikroorganismů (pohřbívací test)	35
Obr. 12. Změna IČ spektra testovaného vzorku během biodegradace v půdním prostředí – TPS/OC 1	36
Obr. 13. Závislost biologické spotřeby kyslíku na čase pro vzorky TPS plněné jíly	37
Obr. 14. Závislost substrátové biologické spotřeby kyslíku na čase pro vzorky TPS plněné jíly	38
Obr. 15. Závislost procentuálního rozkladu vzorků na čase pro vzorky TPS plněné jíly	38
Obr. 16. Závislost celkové biologické spotřeby kyslíku na čase pro vzorky testované v rámci série č. 2	40
Obr. 17. Závislost substrátové biologické spotřeby kyslíku na čase pro vzorky TPS/SiPow a TPS/OC 1	41
Obr. 18. Závislost procentuálního rozkladu vzorků na čase pro vzorky TPS/SiPow a TPS/OC 1	41
Obr. 19. Testované vzorky TPS/OC/F a TPS/OC/BV/F po biodegradaci	42

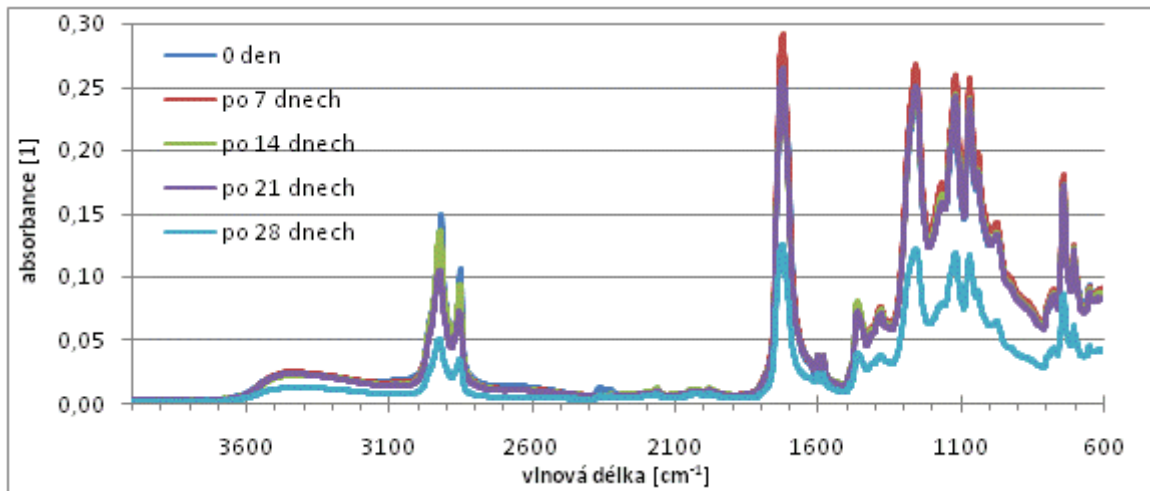
SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Příklady biopolymerů na základě jejich vzniku [3].....	11
Tab. 2. Fyzikální a mechanické parametry škrobu v porovnání s dalšími biodegradovatelnými polymery [8]	19
Tab. 3. Charakteristika testovaných vzorků uvedená dodavatelem.....	24
Tab. 4. $CHSK_{Cr}$ testovaných vzorků [20]	32
Tab. 5. Hmotnostní úbytek testovaných vzorků v čase	35
Tab. 6. Hodnota $BSK_S/CHSK_{Cr}$ v závislosti na době expozice	42

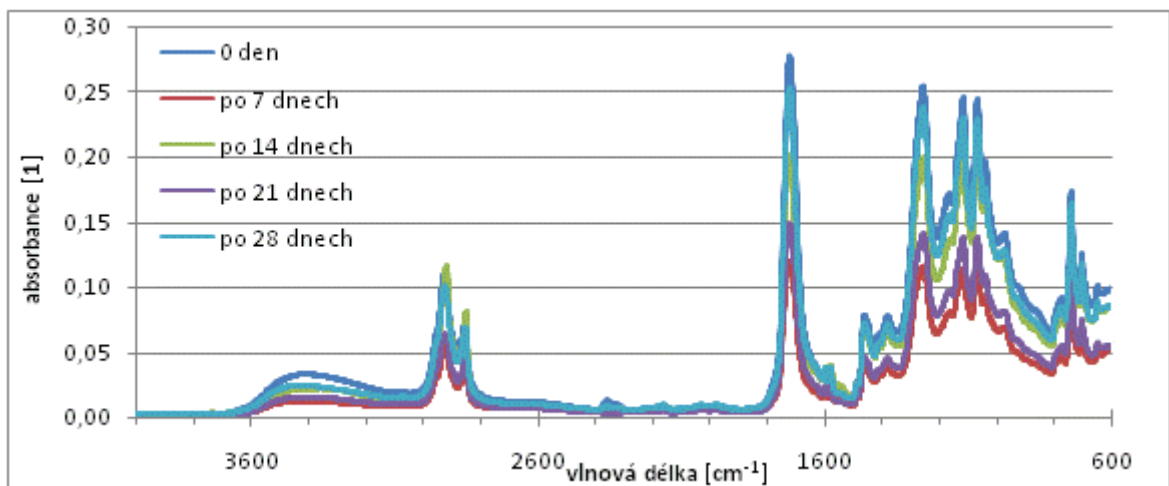
SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Soil burial test – IČ spektra.....	52
---	----

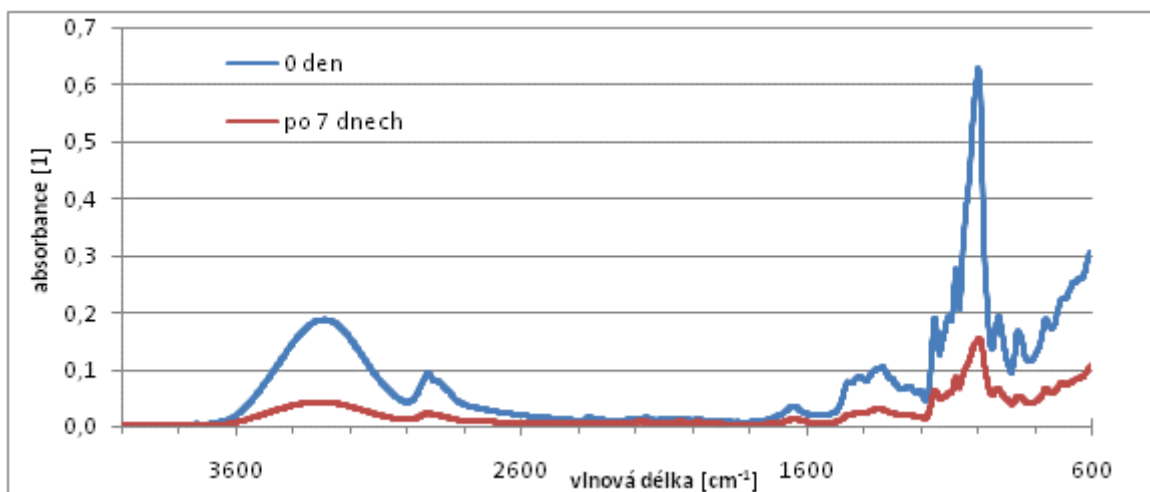
PŘÍLOHA P I: SOIL BURIAL TEST – IČ SPEKTRA



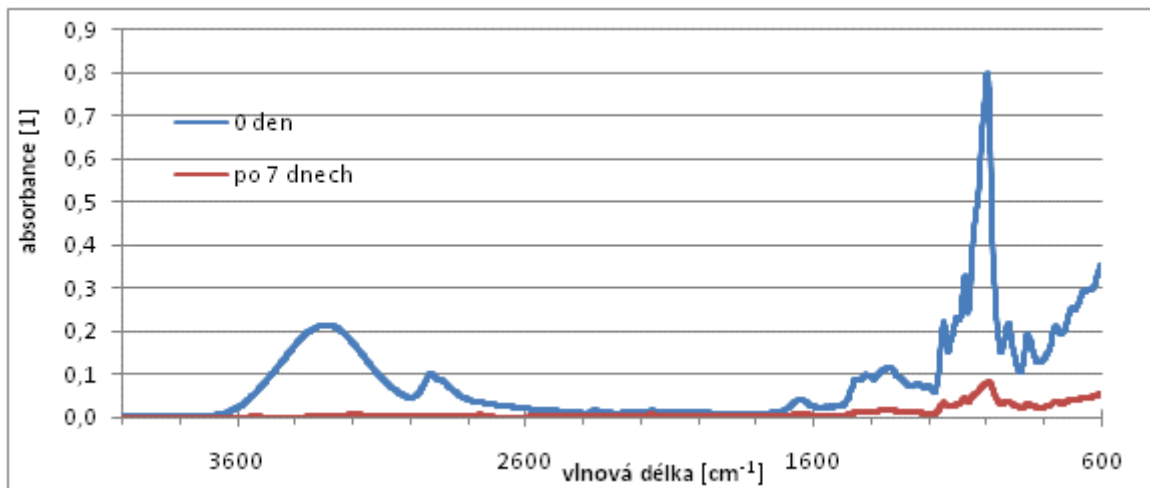
Obr. 1. Průběh IČ spektra během biodegradace – TPS/OC/F



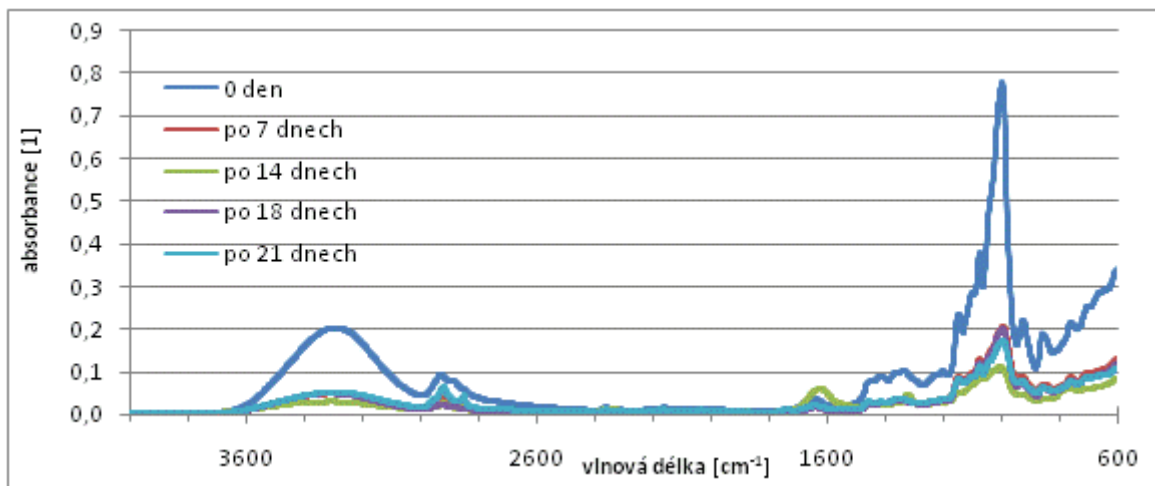
Obr. 2. Průběh IČ spektra během biodegradace – TPS/OC/BV/F



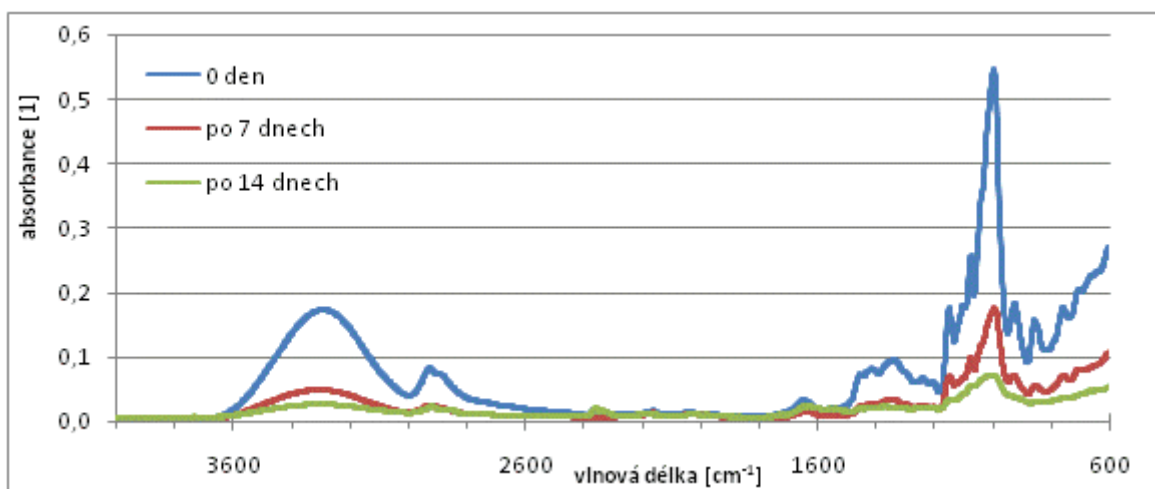
Obr. 3. Průběh IČ spektra během biodegradace – TPS/OC 1



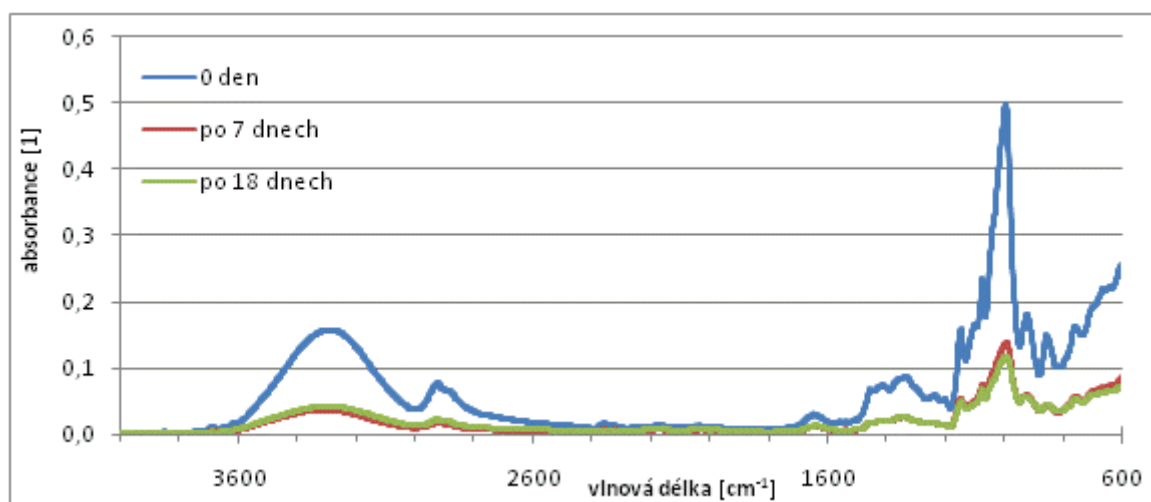
Obr. 4. Průběh IČ spektra během biodegradace – TPS



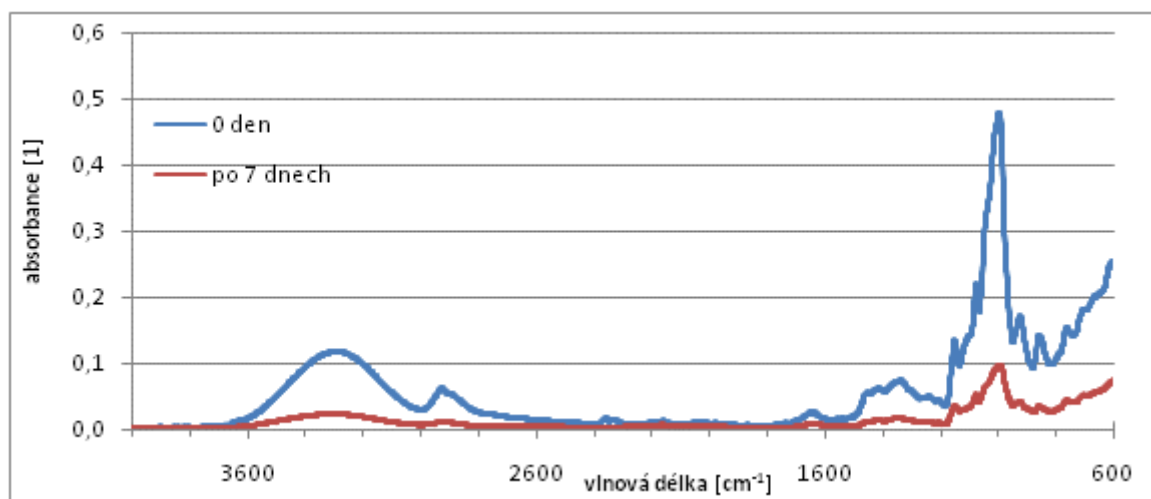
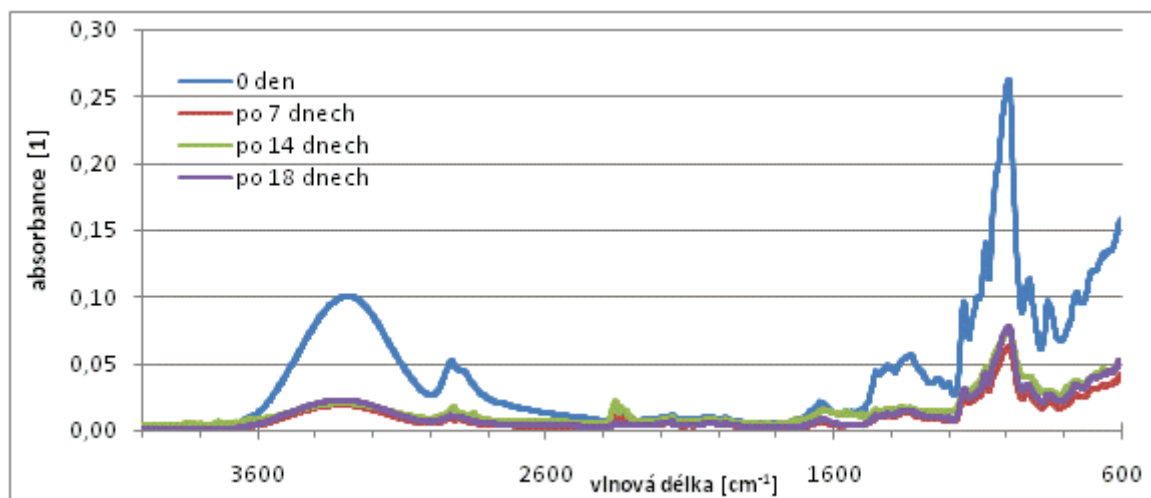
Obr. 5. Průběh IČ spektra během biodegradace – TPS/SiPow



Obr. 6. Průběh IČ spektra během biodegradace – TPS/Kř



Obr. 7. Průběh IČ spektra během biodegradace – TPS/Ka

Obr. 8. Průběh IČ spektra během biodegradace – TPS/Na⁺

Obr. 9. Průběh IČ spektra během biodegradace – TPS/Lu-B