

BADANIE WPŁYWU TWORZYW OXOBIO- I BIODEGRADOWALNYCH NA ŚRODOWISKO

Florentyna Markowicz¹

¹ Instytut Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, pl. Grunwaldzki 24, 50-363 Wrocław, e-mail: florentyna.markowicz@upwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Na rynku tworzyw sztucznych pojawia się coraz więcej tworzyw opisywanych jako biodegradowalne, oxobiodegradowalne, które mają być całkowicie bezpieczne dla środowiska, mają rozkładać się znacznie szybciej niż konwencjonalne tworzywa, w warunkach naturalnych, np. kompostowania. Informacje podawane przez producentów takich materiałów budzą wiele wątpliwości i kontrowersji, związanych z rzeczywistym rozkładem tworzywa, jego bezpieczeństwem dla środowiska. Celem pracy było przedstawienie najważniejszych informacji, dotyczących tworzyw biodegradowalnych oraz oxobiodegradowalnych, wykorzystywanych jako opakowania na towary, żywność oraz worki na odpady, określenie możliwości rozkładu tych tworzyw oraz zidentyfikowanie problemów, jakie powstają na różnych etapach ich cyklu życia. Zebrane informacje potwierdzają konieczność modyfikacji przepisów i norm dotyczących tworzyw biodegradowalnych i oxobiodegradowalnych, w celu wyeliminowania z rynku produktów, które mogą stwarzać poważne zagrożenie dla środowiska oraz zdrowia i życia zwierząt. Głównym problemem jest rozkład tworzyw w różnych warunkach środowiskowych, które są inne niż ustalone podczas badań w laboratoriach.

Słowa kluczowe: biodegradacja, tworzywa biodegradowalne, tworzywa oxobiodegradowalne, opakowania, zanieczyszczenie środowiska

RESEARCH ON THE IMPACT OF OXOBIO- AND BIODEGRADABLE PLASTICS ON THE ENVIRONMENT

ABSTRACT

On the market of plastics there are more and more plastics described as biodegradable, oxobiodegradable, which are to be completely safe for the environment, have to decompose much faster than conventional plastics, in natural conditions, e.g. composting process. The information provided by the makers of such materials raises many doubts and controversies related to the real decomposition of the material and its environmental safety. The aim of this study was to present the most important information on biodegradable and oxobiodegradable plastics, used as packaging for goods, food and waste bags, determining the possibility of decomposition of these materials and



SIEĆ NA RZECZ
INNOWACJI W ROLNICTWIE
I NA OBSZARACH WIEJSKICH



Krajowa Sieć
Obszarów Wiejskich



Program
Rozwoju
Obszarów
Wiejskich
na lata 2014-2020

„Europejski Fundusz Rolny na rzecz Rozwoju Obszarów Wiejskich: Europa inwestująca w obszary wiejskie”.

Artykuł opracowany na zlecenie Centrum Doradztwa Rolniczego w Brwinowie.

Artykuł współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach II Schematu Pomocy Technicznej

„Krajowa Sieć Obszarów Wiejskich” Program Rozwoju Obszarów Wiejskich na lata 2014–2020.

Instytucja Zarządzająca Programem Rozwoju Obszarów Wiejskich na lata 2014–2020

– Minister Rolnictwa i Rozwoju Wsi.

identifying problems that arise at various stages of their life cycle. The collected information confirms the necessity to modify the regulations and standards for biodegradable and oxobiodegradable plastics, in order to eliminate from the market products that may determine a serious threat to the environment and animal health and life. The main problem is the decomposition of plastics under different environmental conditions, which are different than those found during laboratory tests.

Keywords: biodegradation, biodegradable plastics, oxobiodegradable plastics, package, environment pollution

WSTĘP

Tworzywa sztuczne stały się istotną częścią współczesnego życia ze względu na wszechstronność zastosowania oraz właściwości, takie jak niski koszt produkcji, regulowana przezroczystość, lekkość, elastyczność i wysoka wytrzymałość. Jednak cechy, które w czasie użytkowania tworzyw są zaletami, mogą stwarzać zagrożenie pod koniec cyklu życia, kiedy produkty stają się odpadami. Większość powszechnie stosowanych polimerów syntetycznych, wytwarzanych na bazie ropy naftowej, nie ulega rozkładowi pod wpływem czynników środowiskowych, takich jak woda, powietrze, światło słoneczne, i w wyniku działania mikroorganizmów. Z tej przyczyny w ostatnich latach wzrosło zainteresowanie materiałami biodegradowalnymi z kontrolowaną długością czasu przydatności, gdzie degradacja tworzywa rozpoczyna się dopiero po spełnieniu przez niego swojego zadania [Stachurek 2012]. Takie materiały są stosowane między innymi w medycynie, rolnictwie, opakowalnictwie, przemyśle motoryzacyjnym. Według Dahlbo [2018] branża opakowaniowa jest sektorem wykorzystującym największy udział tworzyw sztucznych. Wiele opracowanych materiałów znajduje zastosowanie w więcej niż jednej kategorii [Kolybaba et al. 2003]. Na przykład, biodegradowalne folie z tworzyw sztucznych mogą być stosowane jako worki na śmieci, jednorazowe sztuczki i talerze, opakowania do żywności i materiały transportowe. Odpady w postaci tworzyw biodegradowalnych mogą być przetwarzane w procesie odzysku, poprzez rozkład z innymi odpadami organicznymi. Biodegradacja jest uważana za najbardziej promowaną, przyjazną dla środowiska i opłacalną metodę przetwarzania odpadów z opakowań biodegradowalnych [Shahnawaz et al. 2016]. Warunkiem takiego wykorzystania odpadów z opakowań biodegradowalnych jest ich całkowity rozkład oraz brak negatywnego oddziaływania na środowisko.

Termin „tworzywa biodegradowalne” dotyczy również mieszanin polimerów naturalnych z

takimi polimerami syntetycznymi, które same nie ulegają degradacji biologicznej. Są to tworzywa składające się w pewnym stopniu z naturalnych surowców, np. w 85% z trzciny cukrowej, natomiast pozostała część tworzywa to polietylen lub inne tworzywo syntetyczne [Dudek 2015]. W przypadku takich produktów, degradacji pod wpływem czynników biologicznych ulegają tylko składniki naturalne, natomiast pozostałe zostają rozproszone w środowisku. Podczas analizowania tworzyw ulegających biodegradacji, należy także zwrócić uwagę na grupę tworzyw oxobiodegradowalnych, które z definicji także powinny ostatecznie ulegać degradacji biologicznej.

Celem pracy było przedstawienie najważniejszych informacji, dotyczących tworzyw biodegradowalnych oraz oxobiodegradowalnych, wykorzystywanych jako opakowania na towary, żywność oraz worki na odpady, określenie możliwości rozkładu tych tworzyw oraz zidentyfikowanie problemów, jakie powstają na różnych etapach ich cyklu życia.

MATERIAŁY BIODEGRADOWALNE

Podstawową zaletą materiałów biodegradowalnych jest stosunkowo łatwa degradacja biologiczna, trwająca od kilku miesięcy do kilku lat [Grabowska 2010]. W związku z tym pojawiła się tendencja do zastępowania polimerów pozyskiwanych na bazie ropy naftowej polimerami, które ulegają procesom biodegradacji [Leja and Lewandowicz 2010]. Amerykańskie Towarzystwo Badań Materiałów (ASTM) i Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna (ISO) definiują biodegradowalne tworzywa sztuczne jako takie, które ulegają znaczącej zmianie w strukturze chemicznej w określonych warunkach środowiskowych. Zmiany te skutkują utratą właściwości fizycznych i mechanicznych, mierzonych standardowymi metodami. Biodegradowalne tworzywa ulegają degradacji w wyniku działania naturalnie występujących mikroorganizmów, takich jak bakterie, grzyby i algi [Kolybaba et al. 2003].

Tworzywa biodegradowalne składają się zwykle z matrycy polimerowej, która stanowi dominującą fazę wokół wypełnienia. Wypełniacze stosowane są w celu zwiększenia właściwości mechanicznych. Biodegradowalne tworzywa polimerowe można otrzymywać ze źródeł naturalnych oraz syntetycznych. Do naturalnych polimerów biodegradowalnych należą polisacharydy oraz polipeptydy. Polisacharydy ze względu na dostępność, odnawialność i niewysoką cenę oraz podatność na biodegradację, są powszechnie stosowane jako surowiec do produkcji tworzyw biodegradowalnych. Tworzywa biodegradowalne, które rozkładają się całkowicie, zbudowane są z matrycy polimerowej, pochodzącej ze źródeł naturalnych, takich jak np. najbardziej rozpowszechnione polisacharydy – celuloza, skrobia i ich pochodne. Jako wypełnienie, wzmocnienie takich materiałów stosuje się włókna naturalne z powszechnie uprawianych roślin, takich jak len, juta, konopie [Bismarck et al. 2002, Kaisangsri et al. 2012]. Naturalne włókna celulozowe są tanie i mają dobre właściwości mechaniczne, co sprawia, że są często wybierane jako wypełniacze do biodegradowalnych tworzyw [Martin et al. 2001]. Mikroorganizmy są w stanie rozkładać te materiały w całości, ostatecznie pozostawiając dwutlenek węgla i wodę jako produkty uboczne.

Skrobia jest biopolimerem pochodzącym z surowców rolniczych znajdującym się w różnych roślinach, w tym w pszenicy, kukurydzy, ryżu, fasoli i ziemniakach [Salmoral et al. 2000]. Skrobię często stosuje się jako dodatek do polietylenów, w celu zwiększenia szybkości degradacji, jednak takie tworzywa nie należą do całkowicie biodegradowalnych, ponieważ przyspieszonemu rozkładowi ulega tylko naturalna część tworzywa, pozostawiając w środowisku pozostałe fragmenty.

Oprócz polimerów otrzymywanych ze źródeł odnawialnych, roślinnych, znanych jest obecnie wiele syntetycznych polimerów biodegradowalnych, takich jak niektóre poliestry (np. polikaprolakton – PCL, poli(alkohol winylowy) lub poli(tlenek etylenu)), jednak koszt ich wytwarzania jest ciągle jeszcze zbyt wysoki, aby mogły być wykorzystywane na większą skalę [Kaczmarek and Bajer 2006]. Do syntetycznych polimerów biodegradowalnych zalicza się także poliestry uzyskiwane w wyniku polimeryzacji fermentacyjnej polisacharydów, np. poli(kwas hydroksymasłowy) – PHB bądź poli(kwas mlekowy) – PLA [Stevens 2003]. Polimery te nie występują naturalnie w przyrodzie, jednak są całkowicie

biodegradowalne. Do ich wytworzenia potrzeba mniej niż połowę paliwa kopalnego, w stosunku do polimerów otrzymywanych z ropy naftowej.

Biodegradowalne opakowania polimerowe, wykorzystywane powszechnie do przechowywania zakupów lub jako worki na odpady, są wykonane z materiałów biodegradowalnych, najczęściej roślinnych, takich jak np. skrobia. Opakowania te, zgodnie z definicją biodegradacji, ulegają rozkładowi w środowisku pod wpływem działania bakterii, grzybów, alg i innych naturalnie występujących mikroorganizmów [Agamuthu and Faizura 2005]. Podczas biodegradacji rozpadają się na H_2O , CO_2 i biomasę. Degradacja wynika z oddziaływania ciepła, wilgoci, światła słonecznego i/lub enzymów, które skracają i osłabiają łańcuchy polimerowe [Bidlingmaier and Papadimitriou 2000]. Według niektórych producentów takie opakowania mogą rozłożyć się całkowicie w ciągu 49 dni w warunkach kompostowania przemysłowego [BioBag USA], choć, jak wykazują badania, proces może trwać od 6 do 12 tygodni [Siracusa 2008].

MATERIAŁY OXOBIODEGRADOWALNE

W wyniku badań nad polimerami biodegradowalnymi, a także w związku z presją zmniejszenia kosztów ich produkcji z jednoczesnym zachowaniem wysokich właściwości mechanicznych i wytrzymałościowych, pojawiła się grupa polimerów, które bardzo często są mylnie określane mianem biodegradowalnych. Są to polimery oxobiodegradowalne, które znacznie różnią się od biodegradowalnych. Aby możliwy był ich rozkład niezbędne jest zapewnienie dodatkowych warunków. Dochodzi wówczas do ich fragmentacji (etap I), a następnie możliwa jest biodegradacja z wykorzystaniem mikroorganizmów (etap II). Polimery oxobiodegradowalne nie ulegają rozkładowi tak szybko jak biodegradowalne, nie są też wykonywane w całości z surowców naturalnych.

Opakowania wykonane z polimerów oxobiodegradowalnych bardzo często składają się z polietylenu – PE lub polipropylenu – PP oraz specjalnych dodatków, mających przyspieszyć ich rozkład. Ma to odróżniać je od opakowań wykonanych w całości z PE lub PP. Aby zapoczątkować i przyspieszyć degradację oksydacyjną, opracowano specjalne dodatki przyspieszające rozkład, tzw. prodegradanty lub dodatki prooksydacyjne.

Najczęściej spotykane na rynku polskim dodatki, to d2w [ecoplastic.pl] oraz TDPA (Totally Degradable Plastic Additives) [epi-global.com]. Dodatki te są zwykle wykonywane ze związków kobaltu, manganu i żelaza [Ojeda et al. 2009, Gibas et al. 2009]. Warunkiem aktywowania ich działania jest napromieniowanie wyrobu światłem UV/VIS. Zgodnie z informacją producentów, całkowita degradacja powinna nastąpić w ciągu ok. 2 lat [Marcinkowska et al. 2011].

Opakowania oxobiodegradowalne jako dodatek mogą zawierać również domieszki materiałów naturalnych, jak np. skrobia, co również ma powodować szybszą degradację. W rzeczywistości materiały ulegają tylko fragmentacji, wykazują większą kruchość, porowatość, częściowe utlenianie. Nie powinny być określane terminem oxobiodegradowalnych. Reddy [2009] zauważa, że należy zweryfikować i rozróżnić opakowania biodegradowalne, które ulegają rozkładowi, od innych wyrobów, w których stwierdzono tylko pogorszenie właściwości. Sugeruje rozważne stosowanie takich produktów.

Istnieje wiele norm dotyczących kryteriów uznawania materiałów za biodegradowalne oraz przeprowadzania badań nad ich rozkładem. ASTM D6400, ASTM D6868, EN 13432 to podstawowe normy wskazujące zakres badań laboratoryjnych w celu potwierdzenia biodegradacji danego materiału. W oparciu o EN 13432 nadawane są certyfikaty świadczące o przydatności do kompostowania tworzyw biodegradowalnych. Zostały także opracowane normy dla wyrobów oxobiodegradowalnych, jak np. ASTM D6954 i opracowana na jej podstawie brytyjska norma BS 8472. Powyższe normy definiują ściśle określone warunki laboratoryjne, w jakich przeprowadzane są testy potwierdzające rozkład, utlenianie tego typu wyrobów. Większość z nich dotyczy prowadzenia biodegradacji na sztucznych podłożach, w obecności wyizolowanych szczepów bakterii lub grzybów. Takie warunki znacznie odbiegają od warunków panujących w środowisku naturalnym, bądź w przemysłowych instalacjach, takich jak np. kompostownie czy składowiska odpadów, do których wyroby trafiają pod koniec swojego życia. Powoduje to, że wyroby posiadające certyfikat, określone jako biodegradowalne, nie zawsze ulegną rozkładowi [You i in. 2015]. Ponadto niektóre normy uznają za biodegradowalny materiał, który tylko w pewnym stopniu, np. w 60% w ciągu 6 miesięcy, ulegnie rozkładowi [EN 13432], nie rozważają kwestii pozostałości tego rozkładu,

która może okazać się problematyczna. Innym problemem jest fakt, że certyfikowane opakowania biodegradowalne są traktowane w całości jako rozkładane w środowisku, jednak certyfikat nie zawsze dotyczy całego produktu. Często biodegradowalny jest np. tylko materiał, z którego wykonano opakowanie, ale nadruk na nim, czyli wykorzystane barwniki nie są biodegradowalne i pozostają w środowisku powodując jego zanieczyszczenie. Ważne jest, aby wszystkie elementy, z których wytwarzane są opakowania, były badane pod kątem biodegradowalności.

ROZKŁAD OPAKOWAŃ BIODEGRADOWALNYCH I OXOBIODEGRADOWALNYCH

Badania nad możliwością rozkładu wybranych opakowań w procesie biodegradacji, najczęściej obejmują przeprowadzanie tego procesu w następujących warunkach [Kaczmarek and Bajer 2006]:

- w glebie lub kompoście,
- w środowisku wodnym,
- na podłożu mineralnym,
- w obecności izolowanych mikroorganizmów lub enzymów.

Opakowania biodegradowalne pod koniec swojego cyklu życia, najczęściej trafiają do mieszaniny odpadów organicznych, z którymi są przetwarzane, np. w procesie kompostowania lub fermentacji, podczas których powinny ulec rozkładowi. Taki sposób wykorzystania pozwala na odzysk opakowań z pozyskaniem kompostu, co jest najbardziej pożądanym kierunkiem postępowania [Roohi i in. 2017]. Dopuszczenie do przetwarzania w procesie kompostowania opakowań z odpadami organicznymi, możliwe jest jedynie w przypadku biodegradacji i całkowitego zniszczenia materiału oraz braku oddziaływania pozostałości na jakość otrzymanego kompostu [Eubeler 2009]. Przebieg biodegradacji polimerów w środowisku zależy przede wszystkim od właściwości samego polimeru, jego budowy chemicznej, rodzaju wiązań, stopnia krystaliczności oraz warunków środowiskowych [Stępień 2011, Deconinck and De Wilde 2013].

Opakowania wykonane z materiałów opartych na naturalnie dostępnych surowcach, np. skrobi, są podatne na biodegradację pod wpływem mikroorganizmów. Materiał taki może wykazywać zdolność do szybszego rozkładu w warunkach tlenowych. W przypadku materiałów, w których skrobia stosowana jest tylko jako do-

datek do konwencjonalnej matrycy polimerowej, wykonanej np. z polietylenu, tylko część naturalna atakowana jest przez mikroorganizmy. Mikroorganizmy rozkładają skrobię, pozostawiając pozostałą część materiału porowatą, z gąbczastą strukturą i dużym obszarem międzyfazowym, a także niską wytrzymałością strukturalną [Niranjana Prabhu et al. 2016].

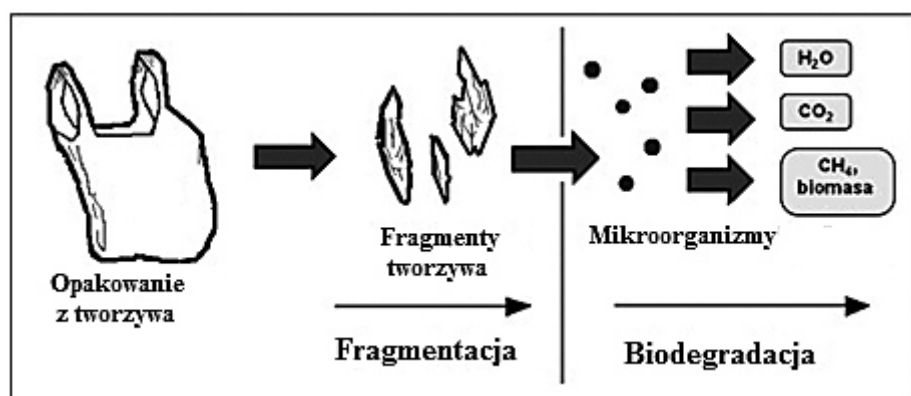
Badania nad rozkładem opakowań z tworzyw biodegradowalnych w warunkach kompostowania wykazały, że nie wszystkie tego typu materiały ulegają całkowitemu rozkładowi, przez co stanowią zanieczyszczenie dla środowiska [Vaverkova et al. 2014]. W przypadku opakowań oxobiodegradowalnych, zawierających dodatek substancji przyspieszającej degradację, zauważono wpływ naświetlania promieniowaniem UV/VIS i czynników atmosferycznych na zmiany właściwości mechanicznych [Marcinkowska et al. 2011, Tochacek et al. 2014]. Opakowania nie ulegają jednak biodegradacji w warunkach kompostowania. Tworzywa rozpadają się na mniejsze kawałki, ale nie rozkładają się całkowicie [Mohee et al. 2008]. Ich fragmenty, pozostawione w środowisku, mogą stwarzać poważne zagrożenie m.in. ze względu na niewielkie rozmiary. Mikrofragmenty znacznie łatwiej rozprzestrzeniają się w różnych środowiskach (w wodzie, glebie), gleba, są także wchłaniane przez zwierzęta. Zanieczyszczenie środowiska przez mikrofragmenty tworzyw stale rośnie i dotyczy różnych jego elementów [Barnes et al. 2009]. Na rysunku 1. przedstawiono etapy rozkładu opakowania (torby na zakupy) z tworzywa oxobiodegradowalnego.

W celu zainicjowania rozkładu opakowań oxobiodegradowalnych, niezbędne jest zapewnienie odpowiednich warunków, jak np. ciepło,

dostęp promieni UV, a według niektórych autorów także działań mechanicznych, które doprowadzą do fragmentacji wyrobu i osłabienia wiązań polimerowych (I etap oxobiodegradacji) [Malinowski et al. 2012]. Dopiero wówczas może dojść do biodegradacji (etap II), czyli oddziaływania mikroorganizmów na pozostałe fragmenty opakowań, co przedstawiono na rysunku 1.

Termin „biodegradacja” jest często nadużywany i mylony, np. z fragmentacją, fotodegradacją i degradacją chemiczną, choć niektórzy autorzy uznają, że do biodegradacji można także zaklasyfikować fotodegradację i degradację chemiczną [Grabowska 2010]. Takie podejście powoduje, że wiele opakowań jest trafia do środowiska, ale ze względu na brak warunków wymaganych do zainicjowania procesu rozkładu, ostatecznie do niego nie dochodzi, bądź dochodzi tylko do rozkładu częściowego (fragmentacji). Informacje zawarte na opakowaniach są często sprzeczne z rzeczywistym stanem i możliwościami danego produktu w zakresie biodegradacji w środowisku [Lambert and Wagner 2017]. Bardzo często opakowania opisane jako biodegradowalne, zawierają jednocześnie informację, że wykonano je z polietylenu lub są wielokrotnego użycia. Takie oznaczenia wprowadzają konsumentów w błąd, a jednocześnie dają ciche przyzwolenie na wyrzucanie opakowań do środowiska, ponieważ według informacji na produkcie ulegają biodegradacji.

Większość badań nad opakowaniami biodegradowalnymi i oxobiodegradowalnymi dotyczy wykrywania zmian właściwości, udowodnienia wystąpienia fragmentacji, co nie zawsze oznacza, że badane materiały są biodegradowalne (są



Rys. 1. Etapy procesu rozkładu opakowania wykonanego z tworzywa oxobiodegradowalnego [opracowanie własne na podstawie Mohee et al. 2008]

Fig. 1. Stages of the process of decomposing the package made of oxobiodegradable plastic

rozkładane przy udziale) mikroorganizmów. Niemniej jednak, spowodowało to, że opakowania oxobiodegradowalne są traktowane jak opakowania biodegradowalne [Chiellini et al. 2006].

Inni badacze [Agamuthu et al. 2005, Sudhakar et al. 2008, Eubeler et al. 2010, Suresh et al. 2011] wykazali, że opakowania z polietylenu modyfikowanego dodatkami mającymi przyspieszyć ich rozkład, wystawione na działanie mikroorganizmów podczas próby biodegradacji, nie wykazały żadnej utraty masy ani rozkładu, a jedynie utratę wytrzymałości. Przed procesem poddano je działaniu promieniowania UV. Autorzy zauważają, że często tworzenie się biofilmu, czyli tzw. błony biologicznej na powierzchni materiału, jest uznawane za potwierdzenie biodegradacji [Reddy 2008], co jest błędne. Tworzenie się biofilmu przede wszystkim jest dowodem na to, że powierzchnia wykazuje możliwości tworzenia się biofilmu, ale nie musi być ona biodegradowalna. Większość istniejących mikroorganizmów żyje w biofilmach, ale nie degradowuje materiału.

Inni autorzy za miarę postępu utleniania i rozkładu opakowań uznają indeks karbonylowy [Gibas et al. 2009, Harshvardhan and Jha 2013, Cruz-Navarro et al. 2014]. Indeks karbonylowy jest miarą stężenia grupy karbonylowej (kwasów, aldehydów, ketonów). Pomiar wskaźnika karbonylowego jest niezbędny do wyjaśnienia mechanizmu procesu biodegradacji, w którym początkowy etap obejmuje utlenianie łańcucha polimeru i prowadzi do tworzenia grup karbonylowych, ponieważ grupy te ulegają oksydacji i są degradowane, powodując tworzenie CO₂ i H₂O [Pramila et al. 2015]. Z kolei inni autorzy [Rouillon et al. 2016] podważają stosowanie tej metody, gdyż wyniki mogą nie być miarodajne, mogą nie odzwierciedlać stanu rzeczywistego. Generuje to problem z interpretacją wielu badań prowadzonych przez lata, które dowodziły możliwości biodegradacji lub oxobiodegradacji materiałów polimerowych.

PROBLEMY Z ANALIZĄ ROZKŁADU TWORZYW BIODEGRADOWALNYCH I OXOBIDEGRADOWALNYCH W ŚRODOWISKU

Ocena zdolności polimerów do biodegradacji odbywa się zazwyczaj z konieczności, np. podczas wydawania certyfikatów, prowadzenia badań nad polimerami. Oznacza to, że wiedza na ten

temat jest ograniczona, ponieważ często obejmuje wybrane przypadki tworzyw czy ich zastosowań. Rozkład może także dotyczyć tylko niektórych polimerów, wchodzących w skład tworzywa [Eubeler et al. 2010].

Większość badań prowadzonych nad rozkładem materiałów oxobio- i biodegradowalnych przeprowadzana jest w warunkach laboratoryjnych. Autorzy, np. Gouda [2002], Bobek [2009], wykorzystywali w swoich testach wyizolowane szczepy mikroorganizmów, które zaszczepiali na sztucznym podłożu i w takich warunkach przeprowadzali biodegradację wybranych materiałów. Jest to powszechnie stosowany sposób prowadzenia badań, jest także oparty na normach. Mimo iż wyniki badań w takich przypadkach mogą być pozytywne, nie oznacza to, że w rzeczywistości materiały będą rozkładać się w środowisku, np. w lesie lub na składowisko odpadów. Ponadto procesy biodegradacji tworzyw różnią się, w zależności od warunków środowiskowych, sposobów wytwarzania i struktury materiałów [Agboola et al. 2017]. Dane pozyskiwane z badań opartych na metodach testowych, wynikających z norm, mogą także znacznie zaniżyć rzeczywisty czas potrzebny do biodegradacji polimerów w naturalnych ekosystemach. Wynika to z warunków badań, np. wykorzystania wybranych szczepów, sztucznie zmodyfikowanych bakterii i grzybów, syntetycznych pożywek bogatych w składniki odżywcze i temperatur testowych, które są często wyższe niż występujące w środowisku [Harrison i in. 2018]. W zawiązku z tym proces biodegradacji przebiega w sposób zróżnicowany. Na przykład, podczas gdy poli(kwas mlekowy) rozkłada się dobrze w warunkach kompostowania (warunki tlenowe), w warunkach beztlenowej fermentacji pozostaje w dużej mierze nienaruszony [Yagi et al. 2012]. Nie należy zatem zakładać dla wszystkich materiałów jednego sposobu przeprowadzania testów potwierdzających rozkład.

W 2014 r. posłanka do Parlamentu Europejskiego Auken wypowiedziała się na temat opakowań oxobiodegradowalnych, nazywając je problematycznymi, ponieważ rozkładają się do mikrotworzyw, poprzez fragmentację, przez co utrudniają odzysk np. w kompostowni. Taki pogląd podziela także organizacja European Bioplastics, która dąży do zakazu stosowania tworzyw oxobiodegradowalnych, argumentując to wprowadzaniem na rynek opakowań z błędnymi informacjami na temat biodegradacji. Raporty

składane do Parlamentu Europejskiego, dotyczące wpływu stosowania i rozkładu opakowań oxobiodegradowalnych wykazują, że większość tego typu tworzyw nie rozkłada się i nie powinny one być kwalifikowane jako rozwiązania ekologiczne [packagingeurope.com 2014].

Także badania dotyczące wpływu tworzyw ulegających biodegradacji na jakość kompostu bądź gleby, często prowadzone są w warunkach laboratoryjnych. Analizuje się wtedy jakość kompostu bądź gleby [Adamcova et al. 2013]. Niewiele prowadzonych badań polega na określeniu składu materiałów przed i po procesie rozkładu, a także możliwości przenikania zanieczyszczeń z materiałów do środowiska [Hermann et al. 2011]. Badanie kompostu może nie wskazywać przekroczeń przyjętych norm, ponieważ próby są pobierane z pryzmy o dużej masie, w porównaniu z którą masa opakowań jest niewielka. Jednak zanieczyszczenia, w postaci np. metali ciężkich, mają zdolność kumulowania w glebie, więc w przypadku stosowania zanieczyszczonego kompostu, mogą one się gromadzić w glebie i doprowadzić do jej skażenia. Alam [2018] zidentyfikował zagrożenia związane z uwalnianiem metali ciężkich (takich jak kadm i ołów), a także chloru, które przedostały się do środowiska podczas rozkładu tworzyw.

Alvarez-Chavez [2012] dokonał analizy biotworzyw, wykorzystywanych komercyjnie lub powstających w laboratoriach i żaden z materiałów nie okazał się w pełni zrównoważony. W każdym z badanych biotworzyw w procesie produkcyjnym wykorzystano genetycznie zmodyfikowane organizmy i/lub toksyczne chemikalia. Mogły także powstawać jako produkty uboczne. Zastępując konwencjonalne tworzywa sztuczne, wytworzone na bazie ropy naftowej, tworzywami biologicznymi, ważne jest, aby zbadać ich możliwy negatywny wpływ we wszystkich etapach cyklu życia. Należy także wziąć pod uwagę fakt, że tworzywa biodegradowalne i oxobiodegradowalne są cały czas rozwijane i udoskonalane. Wpływa to na eliminowanie wad, aby w użyciu pozostały tylko te, które są bezpieczne dla konsumentów i środowiska w całym cyklu życia [Yates and Barlow 2013].

Problemy z rozkładem tworzyw, ich obecnością w środowisku, nawet dla tworzyw biodegradowalnych zauważyli także Moore [2008] i Depledge [2013], którzy potwierdzili obecność tych odpadów w wodach morskich. Zanieczyszczenia pochodzące z tworzyw mogą kumulować się na

dnie mórz i oceanów, a także stwarzać zagrożenie dla ryb i ssaków, co może z kolei zagrażać bioróżnorodności mórz. Odpady z tworzyw sztucznych i ich fragmenty zostały zlokalizowane nawet na wodach Antarktydy [Waller et al. 2017], co tylko potwierdza ogromną skalę problemu.

Ilekoć tworzywa biodegradowalne powstają jako alternatywa dla konwencjonalnych produktów na bazie ropy naftowej, mająca rozwiązać problem odpadów i wykorzystywania surowców nieodnawialnych, pojawiają się pytania o sensowność proponowanych zmian [Hahladakis et al. 2018]. Nowe rozwiązania są potrzebne, ale konieczne jest takie dostosowanie przepisów i norm, aby można było kontrolować rynek tworzyw. Nie zawsze odnawialne i biodegradowalne oznacza, że ma mniejszy wpływ na środowisko [Razza et al. 2015].

PODSUMOWANIE

Istnieje nieskończenie duża liczba obszarów, w których mogą znaleźć zastosowanie biodegradowalne materiały polimerowe. Sektory rolnictwa, motoryzacji, medycyny i opakowań wymagają rozwiązań zmniejszających ilość odpadów, powstających pod koniec życia produktów, oraz związanych z nimi zanieczyszczeń. Najlepszym sposobem na to jest recykling. Biodegradowalne tworzywa powinny trafiać do instalacji, w których w procesach biologicznych dojdzie do rozkładu, bez szkodliwego oddziaływania na środowisko, ponieważ produkty końcowe będą materią organiczną. W związku z tym należy zachęcać do rozwoju produkcji tworzyw sztucznych, nadających się do kompostowania lub łatwo ulegających degradacji pod wpływem mikroorganizmów.

Konieczne jest analizowanie całego cyklu życia tworzyw, ich produkcji, użytkowania i usuwania, w celu uzyskania obrazu rzeczywistych skutków ich oddziaływania na środowisko. Każde tworzywo biodegradowalne i oxobiodegradowalne, mające inne zastosowanie, różniące się składem, wymaga także innego, podejścia w badaniach nad biodegradacją.

Ponadto, metody badań i obowiązujące normy dotyczące biodegradacji, powinny być dostosowane do prowadzenia badań w różnych środowiskach. W warunkach laboratoryjnych nie następuje rozkład np. w środowisku wodnym, w glebie lub kompoście. Większość prowadzonych badań nie dotyczy toksyczności tworzyw

i możliwości przedostania się zanieczyszczeń do środowiska (w postaci mikroplastików czy drobnych fragmentów pozostałych po niepełnym rozkładzie materiału). Dopracowanie metod badań pozwoli na wyeliminowanie produktów nie spełniających standardów biodegradacji, a tym samym stwarzających zagrożenie dla środowiska i dla konsumentów.

LITERATURA

- Adamcová D., Toman F., Vaverková M., Kotovcová J. 2013. The effect of biodegradation/degradation of degradable plastic material on compost quality. *Ecological Chemistry and Engineering*, 20(4), 783-798.
- Agamuthu P., Faizura PN. 2005. Biodegradability of degradable plastic waste, *Waste Management & Research*, Apr; 23(2), 95-100.
- Agboola O., Sadiku R., Mokrani T., Amer I., Imoru O. 2017. Polyolefins and The environment. *Polyolefin Fibres, Structure, Properties and Industrial Applications*, The Textile Institute Book Series, 89-133.
- Alam O., Billah M., Yajie D. 2018. Characteristics of plastic bags and their potential environmental hazards. *Resources, Conservation and Recycling*, 132, 121-129.
- Alvarez-Chavez C.R., Edwards S., Moure-Eraso R., Geiser K. 2012. Sustainability of bio-based plastics: general comparative analysis and recommendations for improvement, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 23 (1), 47-56.
- ASTM D6400-12 Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities.
- ASTM D6868-17 Standard Specification for Labeling of End Items that Incorporate Plastics and Polymers as Coatings or Additives with Paper and Other Substrates Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities.
- ASTM D6954-18 Standard Guide for Exposing and Testing Plastics that Degrade in the Environment by a Combination of Oxidation and Biodegradation.
- Barnes D.K.A., Galgani F., Thompson R.C., Barlaz M. 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Plastics, the environment and human health*, 364(1526), 1985-1998.
- Bidlingmaier, W., Papadimitriou, E.K., 2000. Use of biodegradable polymers and management of their post-consumer waste. *ORBIT Special Events*, Wolfsburg, Federal Republic of Germany.
- Biobag USA <http://biobagusa.com/about-biobag/>
- biobag-technology/.
- Bismarck A., Aranberri-Askargota I., Springer J., Lampke T., Wielage B., Stamboulis A., Shenderovich I., Limbach H. 2002. Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; surface properties and the water uptake behavior, *Polymer composites*, 10, 23(5), 872-894.
- Bobek B., Smyła A., Rychter P., Biczak R., Kowalczyk M. 2009. Degradacja wybranych poliestrów w glebie z udziałem mikroorganizmów. *Proceedings of ECOpole*, 3(1), 51-57.
- BS 8472:2011 Methods for the assessment of the oxo-biodegradation of plastics and of the phytotoxicity of the residues in controlled laboratory conditions.
- Chiellini, E., Corti, A., D'Antone, S., Baciú, R. 2006. Oxo-Biodegradable Carbon Backbone Polymers - Oxidative Degradation of Polyethylene under Accelerated Test Conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 2739-2747.
- Cruz-Navarro, D., Espinosa-Valdemar, R., Beltrán-Villavicencio, M., Vázquez-Morillas, A. and Velasco-Pérez, M. 2014. Degradation of Oxo-Degradable-Polyethylene and Polylactic Acid Films Embodied in the Substrate of the Edible Fungus *Pleurotus ostreatus*. *Natural Resources*, 5, 949-957.
- Dahlbo H., Poliakova V., Mylläri V., Sahimaa O., Anderson R. 2018. Recycling potential of post-consumer plastic packaging waste in Finland, *Waste Management*, Vol. 71, 52-61.
- Deconinck S., De Wilde B. 2013. Benefits and challenges of bio- and oxo- degradable plastics, *PlasticEurope AISBL*.
- Depledge M.H., Galgani F., Panti C., Caliani I., Casini S., Fossi M.C. 2013. Plastic litter in the sea. *Marine Environmental Research*, 92, 279-281.
- Dudek F. 2015. Wstępna analiza rozkładu opakowań biodegradowalnych i oxo-biodegradowalnych w procesie kompostowania, Wybrane problemy techniki, praca pod redakcją dr inż. Andrzeja Dziegielewskiego, dr inż. Dariusza Szychowskiego, dr inż. Jacka Wernika, Warszawa 2015.
- ecoplastic.pl.
- EN 13432:2002 - wersja polska, Opakowania -- Wymagania dotyczące opakowań przydatnych do odzysku przez kompostowanie i biodegradację -- Program badań i kryteria oceny do ostatecznej akceptacji opakowań.
- epi-global.com.
- Eubeler J.P., Bernhard M., Zok S., Knepper T.P. 2009. Environmental biodegradation of synthetic polymers I. Test methodologies and procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 28, No. 9, 1057-1072.
- Eubeler J.P., Bernhard M., Knepper T. P. 2010. En-

- vironmental biodegradation of synthetic polymers II. Biodegradation of different polymer groups. Trends in Analytical Chemistry, Vol. 29, No. 1, 84-100.
26. Gibas E., Rymarz G. 2009. Investigation on the influence of prodegradant kind on polyethylene (LDPE) oxo-degradation, *Chemik*, Vol. 62, nr 10, 379-381.
 27. Gouda M.K., Kleeberg I., Van den Heuvel J., Muller R.J., Deckwer W.D., 2002. Production of a polyester degrading extracellular hydrolase from *Thermomonospora fusca*. *Biotechnology Progress*, 18(5), 927-934.
 28. Grabowska B. 2010. Biodegradacja tworzyw polimerowych. *Archives of foundry engineering*, Vol. 10 (2), 57-60.
 29. Hahladakis J.N., Velis C.A., Weber R., Iacovidou E., Purnell P. 2018. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling, *Journal of Hazardous Materials*, 344, 179-199.
 30. Harshvardhan K., Jha B. 2013. Biodegradation of low-density polyethylene by marine bacteria from pelagic waters, Arabian Sea, India, *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 77, 1-2, 100-106.
 31. Hermann B.G., Debeer L., De Wilde B., Blok K., Patel M.K., 2011, To compost or not to compost: carbon and energy footprints of biodegradable materials' waste treatment. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 96, 1159-1171.
 32. Harrison J.P., Boardman C., O'Callaghan K., Delort A.M., Song J. 2018. Biodegradability standards for carrier bags and plastic films in aquatic environments: a critical review, *Royal Society Open Science*, 5, 171-792.
 33. Kaczmarek H., Bajer K. 2006. Metody badania biodegradacji materiałów polimerowych. Część I. Podstawowe definicje i metody oceny biodegradacji polimerów w różnych środowiskach. *Polimery*, 51, nr 10, 716-721.
 34. Kaisangsri N., Kerdchoechuen O., Laohakunjit N. 2012. Biodegradable foam tray from cassava starch blended with natural fiber and chitosan, *Industrial Crops and Products*, Vol. 37, 542-546.
 35. Kolybaba M, Tabil L.G, Panigrahi S, Crerar WJ, Powell T, Wang B. 2003. Biodegradable polymers: past, present, and future. SAE/ASAE Annual Intersectional Meeting Sponsored by the Red River Section of ASAE Quality Inn & Suites 301 3rd Avenue North Fargo, North Dakota, USA October 3-4.
 36. Lambert S., Wagner M. 2017. Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: the road ahead, *Chemical Society Reviews*. 46 (22), 6855-6871.
 37. Leja K., Lewandowicz G. 2010. Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review, *Polish Journal of Environmental Studies*. 19(2), 255-266.
 38. Malinowski R., Łubkowski D. 2012. Zmiany wybranych właściwości polilaktydu zachodzące pod wpływem jego trzykrotnego przetwarzania. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, nr 1, 10-12.
 39. Marcinkowska A., Rozmysłowicz K., Andrzejewska E., Dach J., Pilarski K. 2011. Wpływ wstępnej degradacji środowiskowej oraz promieniowaniem UV/VIS na właściwości mechaniczne komercyjnych folii oksybiodegradowalnych. *Rocznik Ochrona Środowiska*, tom 13, 1605-1617.
 40. Martin, O., Schwach, E., Averous, L., Couturier, Y. 2001. Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch, *Starch*, 53(8), 372-380.
 41. Mohee R., Unmar G.D., Mudhoo A., Khadoo P. 2008. Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions, *Waste Management*, 28(9), 1624-1629.
 42. Moore C.J. 2008. Synthetic polymers in the marine environment: a rapidly increasing long-term threat. *Environmental Research*, 108(2), 131-139.
 43. Niranjana Prabhu T., Prashantha K. 2018. A review on present status and future challenges of starch based polymer films and their composites in food packaging applications. *Polymer Composites*, Vol. 39(7), 2499-2522.
 44. Ojeda, T.F.M., Dalmolin, E., Forte, M.M.C., Jacques, R.J.S., Bento, F.M., Camargo, F.A.O. 2009. Abiotic and Biotic Degradation of Oxo-Biodegradable Polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 94(6), 965-970.
 45. packagingeurope.com, EU Legislation on Plastic Bags Paves Way for Compostable Shopping Bags / Packaging, *Europe News*/61278, 28/11/2014
 46. Pramila R., Vijaya Ramesh K. 2015. Potential biodegradation of low density polyethylene (LDPE) by *Acinetobacter baumannii*, *African Journal of Bacteriology Research*, 7(3), 24-28.
 47. Razza F., Degli Innocenti F., Dobon A., Aliaga C., Sanchez C., Hortal M. 2015. Environmental profile of a bio-based and biodegradable foamed packaging prototype in comparison with the current benchmark. *Journal of Cleaner Production*, 102, 493-500.
 48. Reddy, M.M., Deighton, M., Gupta, R.K., Bhatnatharya, S.N., Parthasarathy, R. 2009. Biodegradation of oxo-biodegradable polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 1426-1432.
 49. Roohi, Bano K., Kuddus M., Zaheer M.R., Zia Q., Khan M.F., Ashraf G.M., Gupta A., Aliev G. 2017. Microbial Enzymatic Degradation of Biodegradable Plastics, *Current Pharmaceutical Biotechnology*, 18(5), 429-440.

50. Rouillon C., Bussiere P. O., Desnoux E., Collin S., Vial C., Therias S., Gardette J. L. 2016. Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation?, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 128, 200-208.
51. Salmoral E. M., Gonzalez M. E., Mariscal M. P. 2000. Biodegradable plastic made from bean products, *Industrial Crops and Products*, Vol. 11, 217-225.
52. Shahnawaz M., Sangale M.K., Ade A.B. 2016. Rhizosphere of *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. as a landmark for polythene degrading bacteria, *Environmental Science Pollution Research*, 23(14), 14621-14635.
53. Siracusa V., Rocculi P., Romani S., Dalla Rosa M. 2008. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 19, 634-643.
54. Stachurek I. 2012. Problemy z biodegradacją tworzyw sztucznych w środowisku. *Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach*, Nr 1(8), 71-108.
55. Stevens E.S. 2003. What makes green plastics green? *BioCycle*, 44(3), 24-27.
56. Stępień A. 2011. Mikrobiologiczna degradacja tworzyw poliuretanowych. *Polimery*, T. 56 nr 10, 716-720.
57. Sudhakar M, Doble M, Sriyutha Murthy P, Venkatesan R. 2008. Marine microbe-mediated biodegradation of low and high density polyethylene. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 61(3), 203-213.
58. Suresh B, Maruthamuthu S, Palanisamy N, Rangunathan R, Navaneetha Pandiyaraj K, Muralidharan VS. 2011. Investigation of biodegradability of polyethylene by *Bacillus cereus* strain Ma-Su isolated from compost soil. *International Research Journal of Microbiology*, Vol. 2(8), 292-302.
59. Tochacek J., Vratnickova Z. 2014. Polymer lifetime prediction: The role of temperature in UV accelerated ageing of polypropylene and its copolymers, *Polymer Testing*, Vol. 36, 82-87.
60. Vaverková M., Adamcová D., Zloch J. 2014. How do degradable/biodegradable plastic materials decompose in home composting environment? *Journal of Ecological Engineering*, Vol. 15, No. 4, 82-89.
61. Waller C.L., Griffiths H.J., Waluda C.M., Thorpe S.E., Loaiza I., Moreno B., Pacherres C.O., Hughes K.A. 2017. Microplastics in the Antarctic marine system: an emerging area of research, *Science of The Total Environment*, Vol. 598, 220-227.
62. Yagi H., Ninomiya F., Funabashi M., Kunioka M. 2012. Anaerobic biodegradation of poly(lactic acid) film in anaerobic sludge. *Journal of Polymers Environment*, Vol. 20(3), 673-680.
63. Yates M.R., Barlow C.Y. 2013. Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers - A critical review, *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 78, 54-66.
64. You YS., Oh YS., Kim US., Choi SW. 2015. National Certification Marks and Standardization Trends for Biodegradable, Oxo-biodegradable and Bio based Plastics, *Clean Technology*, Vol. 21, 1-11.