

PAWEŁ KIKOLSKI, ELŻBIETA DŁUSKA-SMOLIK, ANNA BOLIŃSKA

Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. I. Mościckiego  
Zakład Usług i Ekspertyz Analitycznych  
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

## Metodyka oceny biodegradowalności polimerów opakowaniowych w badaniu ich przydatności do odzysku organicznego w wyniku kompostowania

### METHOD OF ASSESSMENT OF POLYMERS BIODEGRADABILITY FOR INVESTIGATION OF THEIR USABILITY TO ORGANIC RECOVERY BY COMPOSTING

**Summary** — The results of experiments aimed at elaborating the procedure of preliminary assessment of biodegradability were presented. The assessment was needed for estimation of usability for composting of packaging materials made of biodegradable polymers. Pilot test stand for measuring of polymer biodegradation during composting was designed and installed (Fig. 1). Test of selected polymer biodegradation, with microcrystalline cellulose as reference material, was carried out in the stand (Table 1). Comparative curves of CO<sub>2</sub> formation (Fig. 3) and biodegradation curves (Fig. 4) were prepared. The results of biodegradation degree calculation either on the basis of amount of evolved CO<sub>2</sub> measurement or standardized measurement of organic substance weight loss were compared (Table 2). Technical limitations making impossible the proper assessment of biodegradation course in the stand used were discussed and the solutions allowing to eliminate the shortcomings observed were pointed out.

**Key words:** polymers, composting, pilot test stand, biodegradation degree, procedure.

Szacuje się, że w Polsce, w liczącej kilka milionów ton ogólnej masie odpadów opakowaniowych, kilkanaście procent stanowią tworzywa sztuczne. Ilość ta w kolejnych latach będzie niewątpliwie wzrastać. Wobec takich tendencji kwestia zagospodarowania lub utylizacji odpadów z tworzyw sztucznych staje się ważnym problemem. Podjęto więc stosowne kroki legislacyjne w celu jego uregulowania. Zarówno Dyrektywa Opakowania Unii Europejskiej 94/62/EC [1], funkcjonująca na zasadzie Dyrektyw Nowego Podejścia (co oznacza konieczność jej bezwzględnego przestrzegania), jak i Ustawa z dnia 11.05.2001 r. [2] o opakowaniach i odpadach opakowaniowych jednoznacznie określają potrzebę szeroko pojętego recyklingu.

Jednym ze sposobów recyklingu jest tzw. recykling organiczny, polegający na tlenowym lub beztlenowym kompostowaniu. Kompostowanie w warunkach tlenowych prowadzi do uzyskania kompostu używanego w ogrodnictwie lub rolnictwie, podczas gdy kompostowanie w warunkach beztlenowych (biogazyfikacja) — do otrzymania metanu wykorzystywanego w energetyce.

Aby możliwe było prowadzenie kompostowania materiałów polimerowych należy dysponować biodegradowalnymi tworzywami sztucznymi, których przydatność do kompostowania musi być potwierdzona w sposób doświadczalny. Tego rodzaju doświadczone potwierdzenie realizuje się zgodnie z zaleceniami normy europejskiej EN 13432:2000 „Opakowania — Wymagania dotyczące opakowań przydatnych do odzysku przez kompostowanie i biodegradację — Program badań i kryteria oceny do ostatecznej akceptacji opakowań” [3]. Zgodnie z tą normą, ocenę przydatności materiału do odzysku organicznego na drodze kompostowania przeprowadza się wg 32-krokowego algorytmu postępowania, przewidującego ocenę biodegradowalności pod kątem spełnienia ustalonych wymagań.

Do prowadzenia laboratoryjnych badań podatności na biodegradację zalecana jest zwłaszcza norma międzynarodowa ISO 14855:1999 [4], która podaje ogólne wytyczne oznaczania całkowitej biodegradacji tlenowej opartych na związkach organicznych tworzyw sztucznych w warunkach kontrolowanego procesu kompostowania. Oznaczanie to polega na pomiarze ilości wydzie-

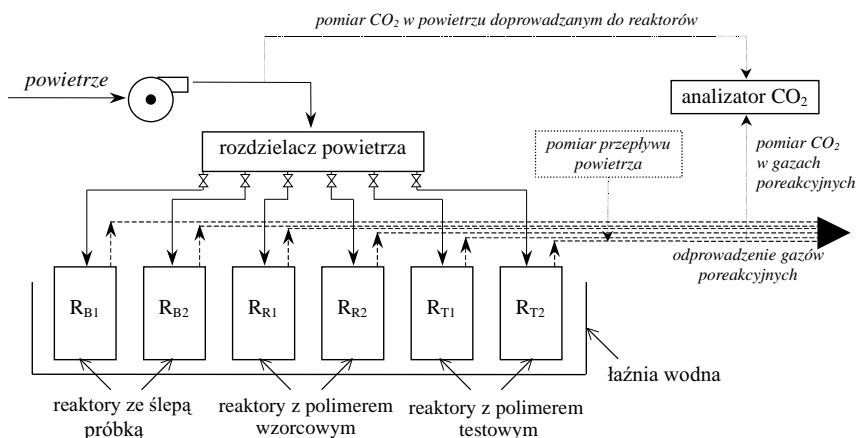
lonego dwutlenku węgla oraz ocenie dezintegracji badanego materiału.

Warunki prowadzenia testu laboratoryjnego powinny symulować warunki naturalnego przebiegu procesu zachodzącego w kompostowni. Badany materiał jest poddawany działaniu inokulum pobranego z kompostowni odpadów komunalnych. Proces prowadzi się w warunkach kontrolowanej temperatury, napowietrzania i wilgotności. W opisywanej metodzie oznacza się stopień biodegradacji całkowitej materiału, której jed-

— parametrów pracy analizatora w zależności od poziomu produkowanego CO<sub>2</sub>.

### Instalacja pomiarowa

Biorąc pod uwagę względy zarówno techniczne, jak i ekonomiczne uznaliśmy, że pilotowa instalacja testowa, która pozwoli na osiągnięcie założonych celów pracy, może składać się z 6 reaktorów-kompostowników. Taki zestaw umożliwił przeprowadzenie dwóch równo-



Rys. 1. Schemat ideowy pilotowej instalacji badawczej

Fig. 1. Scheme of pilot test stand

nymi produktami są dwutlenek węgla, woda i biomasa, a obliczenie stopnia rozkładu opiera się na ilości dwutlenku węgla powstałego z utlenienia węgla zawartego w badanym materiale [5].

Wymieniona powyżej norma ISO 14855:1999 podaje co prawda ogólne wytyczne prowadzenia procesu kompostowania, brak jest jednak wielu szczegółów wykonawczych.

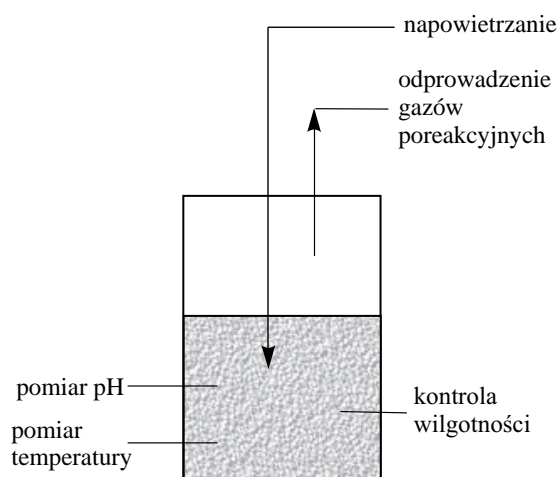
Celem naszych prac było eksperymentalne określenie wymagań technicznych, jakie powinna spełniać optymalna instalacja do badania kompostowania w warunkach tlenowych, jak również ustalenie jej podstawowych parametrów ruchowych.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### Program badań

Badania obejmowały projekt i budowę pilotowej instalacji pomiarowej, a następnie próby ruchowe z wykorzystaniem materiału odniesienia oraz materiału z prób technologicznych w celu określenia następujących czynników:

- ilości przepływającego powietrza służącego do natleniania kompostu,
- możliwości utrzymania zadanej temperatury i wilgotności,



Rys. 2. Schemat reaktora-kompostownika

Fig. 2. Scheme of the composting reactor

ległych doświadczeń dotyczących polimeru wzorcowego o znanym poziomie biodegradacji, polimeru z prób technologicznych o nieznanym poziomie biodegradacji oraz ślepych próbek w celu określenia poziomu CO<sub>2</sub> produkowanego przez mikroorganizmy z samego kompostu, bez dodatku polimeru. Rysunek 1 przedstawia schemat ideowy instalacji badawczej, a rys. 2 — schemat reaktora-kompostownika.

## Material testowany

Testowi biodegradacji w warunkach kontrolowanego kompostowania poddano tworzywo KMS (typu estru skrobi) uzyskane w Instytucie Chemii Przemysłowej. Jako materiału odniesienia użyto celulozy mikrokrystalicznej, ponieważ w jej przypadku znany jest wymagany, wynoszący po 45 dobach co najmniej 70 % stopień rozkładu biologicznego [4]. Zgodnie z wymaganiami normy [4], materiał poddawany kompostowaniu powinien zawierać co najmniej 20 g węgla organicznego na 50 g suchej masy. Przeprowadzone przez nas analizy (tabela 1, kolumny 3. i 4.) potwierdziły przydatność wybranych do badań materiałów.

**T a b e l a 1.** Charakterystyka badanych materiałów i kompostu  
**T a b l e 1.** Characteristics of materials investigated and the compost

Parametr	Kompost	Materiał odniesienia — celuloza	Materiał testowany — KMS
1	2	3	4
Sucha masa	50,3 %	98 %	87 %
Wilgotność	49,7 %	—	—
Substancje lotne	31 % s.m.	100 % s.m.	84 % s.m.
pH	8,6	—	—
Węgiel organiczny: zawartość w materiale	10,3 %	44 %	59 %
zawartość w suchej masie (s.m.)		0,44 g/g s.m. (22 g/50 g s.m.)	0,68 g/g s.m. (34 g/50 g s.m.)

## Zaszczep

Zaszczep do testu został pobrany z kompostowni odpadów komunalnych. Użyto dobrze napowietrzonego 3-miesięcznego kompostu, uszlachetnionego w wyniku oddzielenia szkła, kawałków drewna, kamieni itp. i przesiania przez sito z oczkami o wymiarze 10 mm. Wstępnie oznaczona wilgotność kompostu wynosiła 38 %. Nawilżono go więc tak, by uzyskać ok. 50-proc. zawartość wody i określono jego parametry (tabela 1, kolumna 2.).

Wsad do reaktorów zawierających materiał referencyjny i testowy przygotowywano w taki sposób, by stosunek sucha masa kompostu:sucha masa materiału badanego wynosił 6:1, a wilgotność mieszaniny — ok. 50 %.

## Proces kompostowania oraz ocena stopnia biodegradacji

Reaktory umieszczono w termostatowanych łaźniach wodnych w temp. 58 °C i przeprowadzono proces kompostowania, kontrolując warunki jego przebiegu.

Kompostowanie jest procesem tlenowym, tak więc przepływ powietrza musi być odpowiednio duży, aby zapewnić warunki aerobowe w całej objętości reaktora (zgodnie z zaleceniami normy [4], stężenie tlenu w gazach poreakcyjnych nie powinno być mniejsze niż 6 %). O dobrej wymianie gazów, obok właściwej struktury i wilgotności materiału, decyduje ilość powietrza i sposób jego doprowadzania. Z dotychczas przeprowadzonych badań nad przebiegiem procesu kompostowania [6] wiadomo, że w celu uzyskania jego poprawnego przebiegu konieczne jest doprowadzenie tlenu w dużym nadmiarze — zwłaszcza w początkowym okresie, gdy jego zapotrzebowanie jest największe. W miarę stabilizowania się procesu, ilość doprowadzanego powietrza stopniowo zmniejszono. Orientacyjnie przyjmuje się, że ta ilość powietrza powinna być taka, aby po przejściu przez masę kompostową zawierało ono jeszcze ok. 50 % początkowej ilości tlenu [6] i tak właśnie prowadziliśmy proces.

W celu rozluźnienia i wymieszania masy kompostowej zawartość reaktorów była okresowo wstrząsana — najpierw zgodnie z zaleceniami normy [4] raz na tydzień, a później, po stwierdzeniu niekorzystnych zmian w strukturze kompostu (zbrzylenie się masy i przesuszanie przy ścianach reaktorów i na powierzchni), raz na dobę.

Jak wspomniano wyżej, właściwa wilgotność masy kompostowej jest również jednym z warunków prawidłowego napowietrzania i przebiegu procesu kompostowania [6]. Zbyt duże uwodnienie może spowodować zasklepanie się porów, utrudnianie wymiany gazów i zakłócenie procesu. Z drugiej zaś strony woda jest niezbędnym składnikiem, koniecznym do rozwoju mikroorganizmów i zachodzenia reakcji biochemicznych. W praktyce dopuszczalna wilgotność masy kompostowej waha się w przedziale 30—60 % [6]. W badaniach regularnie kontrolowaliśmy wilgotność kompostu i utrzymywaliśmy ją — zgodnie z zaleceniami normy [4] — na poziomie ok. 50 %.

Dodatkową stosowaną kontrolą prawidłowości przebiegu procesu były codzienne pomiary odczynu mieszanin testowych za pomocą pehametru wyposażonego w specjalną głowicę do pomiaru odczynu gleby. Monitorowanie pH ma na celu jak najszybsze wykrycie ewentualnego nadmiernego zakwaszenia kompostu i zakłócenia procesu kompostowania [4]. Za najwłaściwszą dla rozwoju mikroorganizmów przyjmuje się wartość pH w obszarze od ok. 7 do ok. 9 [4] i takie właśnie wartości obserwowaliśmy w trakcie testu.

Jako podstawowy sposób kontroli przebiegu procesu biodegradacji stosowano przede wszystkim pomiar zawartości dwutlenku węgla w gazach poreakcyjnych i w powietrzu dolotowym do kompostowników. Ze względów technicznych pomiary te wykonywano raz na dobę, choć ze względu na specyfikę procesów biochemicznych zaleca się, aby w trakcie właściwej fazy procesu biodegradacji pomiary były wykonywane nie rzadziej niż co 6 h. Jest to jednak możliwe jedynie pod wa-

runkiem dysponowania analizatorem, pracującym w trybie „on-line”.

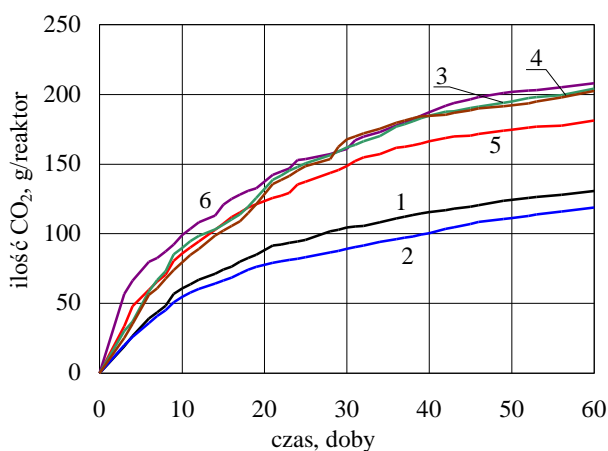
Oprócz wyznaczania stopnia biodegradacji na podstawie ilości wytworzonego CO<sub>2</sub>, w celu uzyskania danych weryfikujących te rezultaty rozkład materiału testowego i referencyjnego oceniano dodatkowo zgodnie z załącznikiem C do normy [4] na podstawie pomiaru ubytku masy substancji organicznej.

W przypadku niektórych cykli pomiarowych obserwowaliśmy sygnalizowanie przez analizator nadmiernej kondensacji wody w gazach odlotowych z kompostowników; ta jej zwiększona zawartość była spowodowana stosunkowo wysoką temperaturą masy reakcyjnej. W związku z tym stwierdziliśmy, że konieczne jest zastosowanie układu osuszania próbki gazu wprowadzanego do analizatora.

#### WYNIKI I WYPŁYWAJĄCE Z NICH WNIOSKI PRAKTYCZNE

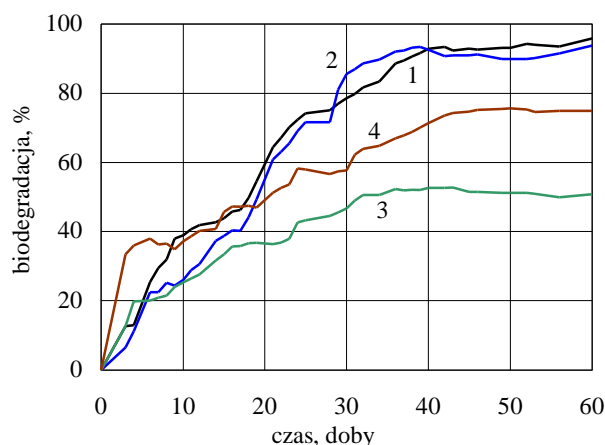
Wartości uzyskiwanego doświadczalnie stopnia biodegradacji obliczaliśmy na podstawie pomiarów zarówno ilości wydzielonego dwutlenku węgla, jak i ubytku masy.

Sumaryczną ilość dwutlenku węgla wydzielonego z poszczególnych reaktorów określiliśmy na podstawie ilościowej oceny przepływu powietrza oraz zawartości CO<sub>2</sub> w powietrzu zasilającym kompostowniki i w gazach poreakcyjnych. Mianowicie, z tych danych doświadczalnych, uwzględniając obliczoną teoretyczną ilość dwutlenku węgla, jaka powinna powstać po całkowitym utlenieniu węgla zawartego we wprowadzonych do reaktorów próbkach badanych materiałów, obliczyliśmy stopień biodegradacji materiału referencyjnego — celulozy i materiału testowanego — KMS. Na podstawie



Rys. 3. Krzywe powstawania CO<sub>2</sub>: 1 — ślepa próbka 1; 2 — ślepa próbka 2; 3 — celuloza, próbka 1; 4 — celuloza, próbka 2; 5 — KMS, próbka 1; 6 — KMS, próbka 2

Fig. 3. Curves of CO<sub>2</sub> formation: 1 — blank test No 1, 2 — blank test No 2, 3 — cellulose No 1, 4 — cellulose No 2, 5 — KMS No 1, 6 — KMS No 2



Rys. 4. Krzywe biodegradacji: 1 — celuloza, próbka 1; 2 — celuloza, próbka 2; 3 — KMS, próbka 1; 4 — KMS, próbka 2  
Fig. 4. Curves of biodegradation: 1 — cellulose No 1, 2 — cellulose No 2, 3 — KMS No 1, 4 — KMS No 2

uzyskanych wyników wykreśliśmy krzywe opisujące w funkcji czasu proces powstawania dwutlenku węgla (przedstawiające sumaryczną ilość wydzielonego z reaktora CO<sub>2</sub> w gramach w zależności od czasu trwania testu — rys. 3) oraz krzywe biodegradacji, tj. obliczony stopień rozkładu badanych materiałów w funkcji czasu (rys. 4). Wyniki dotyczące ślepych próbek i próbek materiału odniesienia otrzymane z dwóch równoległych reaktorów charakteryzują się wymaganym stopniem powtarzalności (rys. 3, krzywe 1 i 2 oraz 3 i 4, a także rys. 4, krzywe 1 i 2). Świadczy to o prawidłowym przeprowadzeniu procesu [4], aczkolwiek w przypadku próbek KMS zaobserwowaliśmy pewne różnice w przebiegu procesu w równoległych reaktorach (rys. 3, krzywe 5 i 6 oraz rys. 4, krzywe 3 i 4).

T a b e l a 2. Zestawienie wyników obliczenia stopnia biodegradacji (R)

T a b l e 2. Results of biodegradation degree (R) calculation

Podstawa obliczania wartości R	Materiał odniesienia — celuloza		Materiał testowany — KMS	
	R <sub>01</sub>	R <sub>02</sub>	R <sub>t1</sub>	R <sub>t2</sub>
Ilość uwolnionego CO <sub>2</sub>	96 %	94 %	51 %	75 %
Ubytek masy substancji organicznych	97 %	91 %	61 %	74 %

Obok obliczeń wykonanych z wykorzystaniem ilości wydzielonego CO<sub>2</sub>, obliczyliśmy też stopień biodegradacji na podstawie ubytku ilości związków organicznych (oznaczanych jako substancje lotne na początku i końcu testu) w substancji referencyjnej, substancji testowanej oraz w samym inokulum. Wyniki takiego oznaczania stopnia biodegradacji badanych materiałów oraz porównanie danych uzyskanych w obu omawianych metodach zawiera tabela 2.

Przytoczone wyniki doświadczalne pozwoliły na uzyskanie następujących informacji dotyczących aparatury i metodyki prowadzenia oceny przydatności do kompostowania odpadów z polimerów biodegradowalnych:

— Wiarygodnej oceny biodegradacji można dokonać jedynie dysponując właściwą, prawidłowo działającą instalacją badawczą, umożliwiającą prowadzenie badań z odpowiednią liczbą równoległych powtórzeń oraz z pełną kontrolą warunków przebiegu procesu w odniesieniu do wilgotności i napowietrzania oraz zapewniającą precyzyjne sterowanie tymi parametrami.

— Ze względu na długi czas trwania procesu (do 6 miesięcy) racjonalne jest, aby instalacja badawcza składała się z większej liczby stanowisk pomiarowych, co umożliwia badanie biodegradacji jednocześnie kilku próbek testowanych polimerów w stosunku do wspólnych, odpowiednio licznych próbek ślepych i próbek materiału odniesienia.

— Zaobserwowane różnice w przebiegu biodegradacji polimeru testowanego w równoległych próbach wskazują na to, że dysponowanie jedynie dwoma wynikami, tak jak to było jedynie możliwe do zrealizowania w naszych badaniach, jest niewystarczające do zapewnienia ich wiarygodności. W odniesieniu do każdej testowanej substancji należy dysponować większą liczbą wyników, a 3 równoległe pomiary to absolutne minimum.

— Jak wspomnieliśmy, stosowanym kryterium oceny zaszczepu i prawidłowości przebiegu procesu kompostowania jest przekraczający 70 % stopień biodegradacji materiału referencyjnego po 45 dobach testu [4]. Osiągnięty w trakcie przeprowadzonego przez nas testu poziom biodegradacji celulozy jako materiału odniesienia znacznie przekroczył 90 %, co świadczy o prawidłowej pracy zaszczepu.

— Pomiar ilości CO<sub>2</sub> wydzielonego przez ślepą próbkę wskazał, że ilość ta była zbyt duża. Zatem jako zaszczepu do kolejnych testów należy użyć nieco starszego, bardziej ustabilizowanego kompostu.

— Możliwości techniczne, którymi dysponowaliśmy w trakcie opisanych badań, pozwoliły na dokonywanie wyłącznie „punktowych” pomiarów ilości wytworzonego dwutlenku węgla raz na dobę. W celu uzyskania wyników dobowych pomiary te musiały być odpowiednio multiplikowane. Ze względu na specyfikę przebiegu procesów biologicznych taka częstotliwość pomiarów jest niewystarczająca. Aby zapewnić prawidłową dokładność oceny biodegradacji należy odpowiednio często wykonywać pomiary uwalnianego CO<sub>2</sub>, zwłaszcza na początku testu, gdy proces przebiega najbardziej intensywnie i w sposób nieuregulowany. W tym celu konieczne jest wprowadzenie pełnej automatyzacji pomia-

rów oraz automatycznej obróbki danych i ich archiwizowania.

— Należy zwrócić uwagę na problem właściwego napowietrzania masy kompostowej, gdyż ze względu na jej strukturę w układzie występują częste zakłócenia wymiany gazów. Konieczne jest wyposażenie instalacji w odpowiednie regulatory — przepływomierze, umożliwiające zarówno precyzyjną regulację napowietrzania układu, jak i pomiar właściwych dla tego procesu małych wartości przepływu powietrza oraz przekazywanie tych danych do układu obliczeniowego.

— Niezbędna jest stała kontrola wilgotności kompostu przy użyciu odpowiedniego miernika, ponieważ wysoka temperatura i przepływ powietrza wysuszają masę kompostową, zwłaszcza na powierzchni i przy ściankach reaktora, a tym samym powodują niekorzystne zmiany jej struktury.

— Wstrząsanie zawartości reaktorów raz w tygodniu jest niewystarczające. Doświadczenia wykazały, że aby utrzymać właściwą strukturę masy kompostowej konieczne jest codzienne jej mieszanie. W związku z tym należy rozwiązać od strony technicznej problem zainstalowania mieszadeł mechanicznych, które pozwolą na wymieszanie zawartości reaktorów bez obawy rozszczelnienia układu oraz na zapewnienie odpowiednich warunków (wilgotności i napowietrzania) w całej objętości masy reakcyjnej.

— Analizator do oznaczania zawartości CO<sub>2</sub> powinien umożliwiać pomiary w warunkach małych przepływów gazu oraz powinien być zaopatrzony w układ osuszania próbek gazów pobieranych do analizy.

#### LITERATURA

1. Dyrektywa Unii Europejskiej 94/62/EC.
2. Ustawa z dn. 11.05.2001 r. o opakowaniach i odpadach opakowaniowych (Dz.U. Nr 63, poz. 638).
3. Norma Europejska EN 13432:2000 „Opakowania — Wymagania dotyczące opakowań przydatnych do odzysku przez kompostowanie i biodegradację — Program badań i kryteria oceny do ostatecznej akceptacji opakowań”.
4. Norma Międzynarodowa ISO 14855:1999 „Determination of the ultimate aerobic biodegradability and disintegration of plastic materials under controlled composting conditions — Method by analysis of evolved carbon dioxide”.
5. De Wilde B., Boelens J.: *Polym. Degrad. Stabil.* 1998, 59, 7.
6. Kempa E. S.: „Gospodarka odpadami miejskimi”, Arkady, Warszawa, 1983.

Otrzymano 8 III 2004 r.