

Normizacija metoda ispitivanja biorazgradivosti polimera i postupak certificiranja

Tanja Vukelić, mag. ing. techn. text.

Marijana Pavunc Samaržija, mag. ing. techn. text.

Prof. dr. sc. Edita Vujasinović

Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet

Zavod za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila

Zagreb, Hrvatska

e-mail: tanja.vukelic@ttf.hr; marijana.pavunc@ttf.hr; edita.vujasinovic@ttf.hr

Prispjelo 1.3.2017.

UDK 677:687:389.6

Pregled

Mnogi polimerni materijali koji se danas koriste za širok spektar proizvoda i u različitim industrijama često su bazirani na okolišno stabilnim sintetičkim polimerima dobivenim iz fosilnih goriva. Intenzivna upotreba proizvoda načinjenih od takvih polimera dovela je do nakupljanja velike količine nerazgradivog otpada u okolišu. Sve stroži zakoni iz područja gospodarenja otpadom i zaštite ekološkog sustava doveli su do pojave i razvoja proizvoda od biorazgradivih polimera, a time i do novih mogućnosti gospodarenja proizvodom na kraju njegovog životnog vijeka sa svrhom doprinosa održivom razvoju. Međutim, da bi ti novi polimeri bili sigurni za okoliš nužno je da njihova biološka razgradnja bude potpuna te da se provjera potpune biorazgradivosti temelji na normiranim metodama.

Ključne riječi: biorazgradivi polimeri, biorazgradnja, normizacija, certificiranje

1. Uvod

Povećanje broja stanovnika te razvoj mnogih industrija ima za posljedicu stvaranje i nakupljanje okolišno stabilnog otpada čime se smanjuje kvaliteta života na Zemlji. Razvojem polimernih materijala koji su otporni na kemijsku i fizičku degradaciju nameće se pitanje o njihovom zbrinjavanju nakon što prestane njihova korisnost. Upravo zbog toga mnogi znanstvenici i inženjeri svoje su napore usmjerili dobivanju biorazgradivih polimera koji će se nakon upotrebe moći u potpunosti razgraditi te tako neće predstavljati značajno opterećenje za okoliš. Treba imati na umu kako se sve veća pažnja posve-

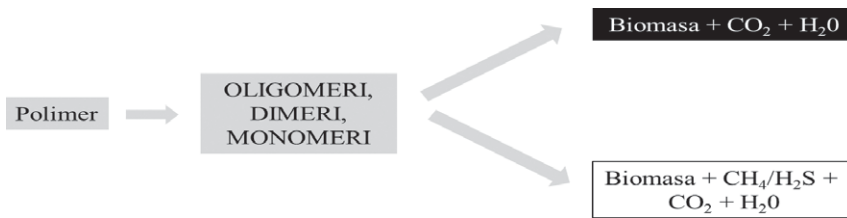
ćuje brizi o okolišu i kako su zakoni iz područja gospodarenja otpadom sve stroži, pa je stoga potrebno pronaći najbolja rješenja za proizvodnju biorazgradivih polimera koji će zamijeniti konvencionalne, ali da se pritom ispitivanja biorazgradivosti polimera provede prema normiranim metodama [1-3].

2. Biorazgradnja i biorazgradivi polimeri

Biorazgradnja je prirodan proces u kojem neku organsku tvar, jednostavnu ili složenu, mikroorganizmi poput bakterija, gljivica ili algi, koriste kao izvor hrane kako bi dobili energiju potrebnu za svoje životne

proces. Razlikuju se dva tipa biorazgradnje, aerobna i anaerobna razgradnja. U prisutnosti kisika odvija se aerobna biorazgradnja pri čemu se stvara ugljikov dioksid. U slučajevima odvijanja procesa bez prisustva kisika govori se o anaerobnoj biorazgradnji tijekom koje uz ugljikov dioksid nastaju metan ili sumporovodik. Ovisno o kojoj se biorazgradnji radi, razlikuju se krajnji produkti mineralizacije, sl.1 [3-8].

Na sam proces degradacije utječu mnogi čimbenici koji su vrlo promjenjivi, a najznačajniji su: toplina, Sunčeva svjetlost, mehanička naprezanja, kisik, voda i enzimi. Toplina dovodi do toplinske degradacije. Djeluje kao



Sl.1 Shema aerobne i anaerobne razgradnje [6]

izvor energije koji je potreban za oksidaciju ugljika u polimernom lancu molekula od kojih se sastoji plastika. Toplinskom razgradnjom nastaju nisko molekulski produkti, molekule s nezasićenim krajnjim skupinama te produkti razgranate i umrežene strukture. Djelovanjem Sunčeve svjetlost dolazi do fotodegradacije koja uzrokuje promjenu boje materijala, nastajanje mikro-pukotina na površini te slabljenje mehaničkih i električnih svojstava. Mehaničkim naprezanjima dolazi do mehaničke degradacije gdje poprečne sile uzrokuju pucanje veza u polimernim lancima. U prisutnosti kisika dolazi do oksidativne degradacije, a proces se obično odvija s prethodnom toplinskom i foto-degradacijom te uključuje reakcije kisika s polimerom. Voda dovodi do hidrolitičke degradacije, a da bi taj proces bio moguć potrebna je prisutnost hidrolitičkih grupa koje apsorbiraju vlagu iz okoline i time dovode do hidrolitičkog cijepanja polimernog lanca. Prisutnost enzima dovodi do biodegradacije prilikom čega enzimi ili mikroorganizmi djeluju kao pri-

rodni katalizatori koji uzrokuju trganje polimernih veza [9].

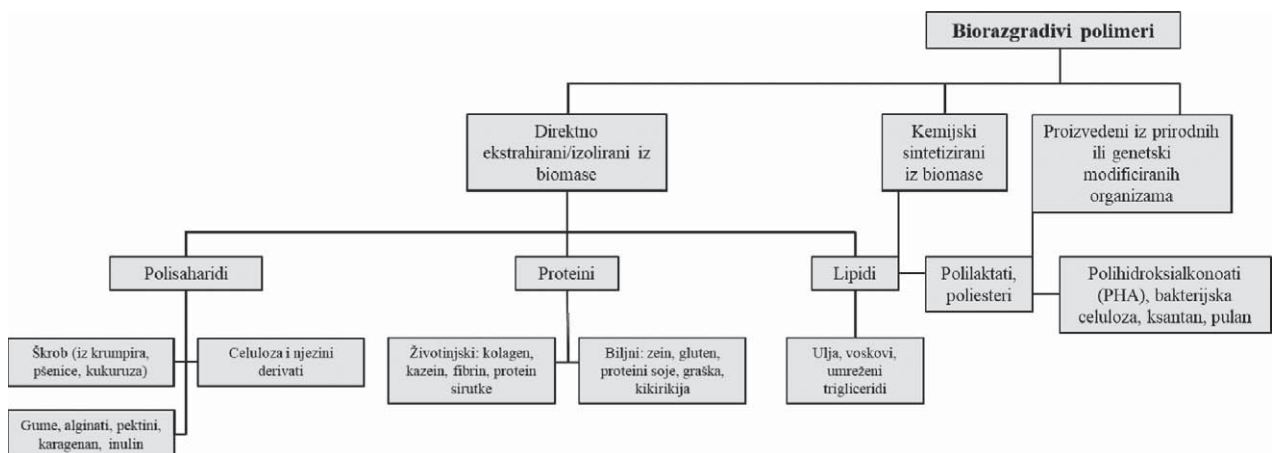
Proces biorazgradnje polimera odvija se u dva koraka. Prvi korak je depolimerizacija, koja se odvija djelovanjem različitih čimbenika (svijetla, topline, mikroorganizama, vode, kisika itd.) dolazi do pogoršavanja fizičkih svojstava te često dolazi do obezbojavanja, krtosti i fragmentacije. U drugoj fazi procesa depolimerizacije dolazi do krajnje pretvorbe polimera u plastične fragmente nakon što je došlo do prekida polimernih lanaca na ugljikov dioksid, vodu i biomasu u aerobnim uvjetima te metan, ugljikov dioksid ili sumporovodik i biomasu u anaerobnim uvjetima. Depolimerizacija je potrebna zbog nemogućnosti mikroorganizama da duge polimerne lance izravno prenesu unutar svojih stanica u kojima se odvija većina biokemijskih procesa. Nakon depolimerizacije započinje drugi korak u procesu degradacije – mineralizacija gdje živi organizmi (najčešće mikroorganizmi) metaboliziraju organske proizvode u aerobnim ili anaerobnim uvjetima te ih pretvaraju u zajedničke metabolite.

Da bi se odredila brzina degradacije mjeri se količina oslobođenog ugljikovog dioksida koja je nastala tijekom određenog razdoblja te se takve vrijednosti uspoređuju s teoretskim. Razgradnja biorazgradivih polimera u pravilu je puno brža od razgradnje konvencionalnih polimera. Degradacija se može ubrzati dodatkom različitih pomoćnih tvari koje imaju funkcionalne skupine koje ubrzavaju reakcije [3-8, 10, 11].

2.1. Biorazgradivi polimeri

Biorazgradivi polimeri mogu se podijeliti, ovisno o porijeklu i načinu dobivanja, na polimere koji su ekstrahirani/izolirani direktno iz biomase, polimere proizvedene kemijskim sintezama od biopolimera i polimere dobivene direktno iz prirodnih ili genetski modificiranih organizama, sl. 2 [12].

Zatim se od takvih polimera fizikalnim, kemijskim ili biokemijskim procesima dobivaju biorazgradivi polimeri. Takvi polimeri imaju kraće lance molekula koje mikroorganizmi mogu lako razdvojiti i razgraditi. Postoje tri moguća postupka dobivanja sirovina za biorazgradive polimere: biosinteza (npr. fermentacija mikroorganizmima), kemosintetiziranje (npr. kemijska sinteza i procesi polimerizacije) i izravna primjena prirodnih materijala sa ili bez kemijske modifikacije (npr. vlakna). Danas se sve više primjećuje tendencija proizvodnje i primjene polimera dobivenih



Sl.2 Podjela biorazgradivih polimera [12]

Tab.1 Vrste norma [21]

Vrsta norme	Objašnjenje
Osnovna norma	Norma kojom se obuhvaća široko područje ili koja sadrži opće odredbe za posebno područje, može se upotrebljavati kao norma za izravnu primjenu ili kao osnova za druge norme.
Terminološka norma	Ovom normom se utvrđuju nazivi obično praćeni njihovom definicijom i ponekad objašnjenjima, crtežima, primjerima itd.
Norma za ispitivanje	Ova norma se odnosi na metode ispitivanja. Katkad je dopunjena drugim odredbama koje se odnose na ispitivanja, kao što su uzorkovanje, uporaba statističkih metoda ili redosljed ispitivanja.
Norma za proizvod	Ova norma utvrđuje zahtjeve koje mora zadovoljiti neki proizvod ili skupina proizvoda da bi se osigurala njegova/njihova prikladnost. Norma za proizvod može osim zahtjeva za postizanje prikladnosti izravno ili upućivanjem na druge norme sadržavati odredbe o nazivlju, uzorkovanju, ispitivanju, pakiranju i označivanju te katkad zahtjeve za procese. Norma za proizvod može biti potpuna ili nepotpuna, ovisno o tome utvrđuje li sve potrebne zahtjeve ili samo neke. U tome smislu mogu se razlikovati norme kao što su dimenzijske norme, norme o gradivima i tehničke norme za isporuku.
Norma za procese	Ova norma utvrđuje zahtjeve koje mora ispuniti neki proces kako bi se osigurala njegova prikladnost.
Norma za uslugu	Norma koja utvrđuje zahtjeve koje mora ispuniti određena usluga kako bi se osigurala njezina prikladnost. Ova norma se može donijeti za područja kao što su praonice rublja, hotelijerstvo, prijevoz, održavanje vozila, telekomunikacije, osiguranje, bankarstvo, trgovina itd.
Norme za sučelje	Utvrđuje zahtjeve koji se odnose na spojivost proizvoda ili sustava u njihovim spojnim točkama.
Norme o potrebnim podacima	Sadrži popis značajki za koje treba navesti vrijednosti ili druge podatke radi pobližeg opisa određenog proizvoda, procesa ili usluge. Neke norme daju podatke koje trebaju navesti dobavljači, a druge daju podatke koje trebaju navesti kupci.

iz prirodnih izvora koji se još nazivaju i biopolimeri ili bioplastika, ali treba imati na umu da nisu svi biopolimeri i biorazgradivi. Da bi se neki polimerni materijal mogao nazivati biorazgradivim mora zadovoljavati određene kriterije o biorazgradivosti koje propisuju relevantne organizacije tj. biorazgradivi polimeri su oni polimeri koji se u određenom (propisanom) vremenskom periodu, djelovanjem mikroorganizama, razgrade na ugljikov dioksid, vodu, mineralne soli i novu biomasu u aerobnim uvjetima ili metan, ugljikov dioksid, mineralne soli i novu biomasu u anaerobnim uvjetima, odnosno krajnji produkti njihove razgradnje moraju biti neopasni za okoliš. Smatra se da, ukoliko se razgradnja provodi pomoću mikroorganizama te ukoliko se 60-90% polimera razgradi tijekom 60-180 dana, radi se o biorazgradivom polimeru [5, 13, 14].

Da bi biorazgradivi polimeri bili sigurni za okoliš, nužno je da ih mikroorganizmi na kraju njihovog životnog ciklusa, u relativno kratkom vremenu razgrade u potpunosti. U suprotnom, djelomično razgrađeni, a oku nevidljivi, dijelovi (fragmenti) mogu biti toksični i štetni za okoliš. Stoga je

nužno da biorazgradnja bude potpuna te da ne dođe do neželjene akumulacije štetnih spojeva u okolišu. Zbog toga, ali i činjenice da su se na tržištu pojavili mnogi proizvodi koji su deklarirani kao biorazgradivi, iako to u stvarnosti često nije bio slučaj, proizašla je potreba za razvojem prikladnih metoda ispitivanja biorazgradivosti polimera i definiranjem kriterija prihvatljivosti za biorazgradive polimere i proizvode od njih izrađene [5, 7, 13].

Danas na tržištu postoji veliki broj biorazgradivih polimera, dobivenih ili iz obnovljivih izvora ili iz fosilnih goriva, a koji se koriste za širok spektar proizvoda poput ambalažnih materijala, proizvoda i omota za čuvanje hrane, igračkica, proizvoda za poljoprivredne aplikacije, za jednokratne proizvode, a imaju primjenu i u medicini, automobilskoj te u tekstilnoj industriji [3, 2, 15-19].

3. Važnost i svrha normizacije

Normizacija se definira kao djelatnost uspostavljanja odredbi za opću i višekratnu upotrebu koje se odnose na rješavanje postojećih ili mogućih

problema na najbolji mogući način. Ta djelatnost se u prvom redu sastoji od oblikovanja, izdavanja i primjene norma. Neki od ciljeva normizacije su očuvanje zdravlja i života ljudi te zaštita okoliša, promicanje kvalitete proizvoda i otklanjanje zapreka u međunarodnoj trgovini [20, 21].

Norma se definira kao dokument donesen konsenzusom i odobren od strane priznatoga tijela, koji za opću i višekratnu uporabu daje pravila, upute ili značajke za djelatnosti ili njihove rezultate sa svrhom postizanja najboljeg stupnja uređenosti u danome kontekstu, a treba se temeljiti na znanstvenim, tehničkim i iskustvenim rezultatima [20]. Postoji nekoliko vrsta norma, a njihov pregled i značenje prikazani su u tab.1.

Prema hijerarhiji, norme mogu biti međunarodne, regionalne i nacionalne. Svaka niža norma u hijerarhiji mora poštivati višu razinu, dok su izuzeci dopušteni samo kada su kriteriji norme niže razine rigorozniji od kriterija norma koje se nalaze iznad njih. Iako većina zemalja ima svoja tijela za normizaciju, primjećuje se trend prema globalizaciji i internacionalizaciji čime se smanjuju ekološki i sigurnosni rizici, povećava

Tab.2 Pregled norma za ispitivanja biorazgradivih polimera (prema ISO organizaciji)

	Norma	Napomena	
Aerobna biorazgradnja	ISO 14851	Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium -- Method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer (hrv. Određivanje konačne aerobne biorazgradivosti plastičnih materijala u vodenom mediju - Metoda mjerenja potrebnog kisika u zatvorenom respirometru)	Norma je izdana 1999., revidirana 2009., a u Hrvatskoj je prihvaćena u izvornom obliku, HRN EN ISO 14851:2008.
	ISO 14852	Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium -- Method by analysis of evolved carbon dioxide (hrv. Određivanje konačne aerobne biorazgradivosti plastičnih materijala u vodenom mediju - Metoda analize nastalog ugljikovog dioksida)	Norma je izdana 1999., zadnji put revidirana 2010., a u Hrvatskoj je prihvaćena u izvornom obliku, HRN EN ISO 14852:2008.
	ISO 14855-1	Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions -- Method by analysis of evolved carbon dioxide -- Part 1: General method (hrv. Određivanje konačne aerobne biorazgradivosti plastičnih materijala u kontroliranim uvjetima kompostiranja - Metoda analize nastalog ugljikovog dioksida - 1. dio: Opća metoda)	Norma je izdana 2005., revidirana 2012., a u Hrvatskoj je prihvaćena u izvornom obliku, HRN EN ISO 14855-1:2013.
	ISO 14855-2	Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions -- Method by analysis of evolved carbon dioxide -- Part 2: Gravimetric measurement of carbon dioxide evolved in a laboratory-scale test (hrv. Određivanje konačne aerobne biorazgradivosti plastičnih materijala u kontroliranim uvjetima kompostiranja - Metoda analize nastalog ugljikovog dioksida - 2. dio: Gravimetrijsko mjerenje nastalog ugljikovog dioksida u laboratorijskom mjerilu)	Norma je izdana 2007., revidirana 2009., a u Hrvatskoj je prihvaćena u izvornom obliku, HRN EN 14855-2:2010.
	ISO 16929	Plastics - Determination of the degree of disintegration of plastic materials under defined composting conditions in a pilot-scale test (hrv. Plastika – određivanje stupnja dezintegracije plastičnih materijala u kontroliranim uvjetima kompostiranja, pilot ispitivanje)	Norma je izdana 2002., a revidirana 2013.
	ISO 20200	Plastics - Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test (hrv. Plastika - Određivanje stupnja raspada plastičnih materijala simulacijom kompostnih uvjeta u laboratorijskome mjerilu)	Norma je izdana 2004., revidirana 2015., a u Hrvatskoj je prihvaćena u izvornom obliku, HRN EN ISO 20200:2016.
	ISO 17556	Plastics. Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved (hrv. Plastika - Određivanje konačne aerobne biorazgradivosti plastičnih materijala u tlu mjerenjem potrošnje kisika u respirometru ili količine nastalog ugljikova dioksida)	Norma je izdana 2005., a u Hrvatskoj je prihvaćena u izvornom obliku, HRN EN ISO 17556:2012.
Anaerobna biorazgradnja	ISO 14853	Plastics -- Determination of the ultimate anaerobic biodegradation of plastic materials in an aqueous system -- Method by measurement of biogas production (hrv. Plastika – Određivanje konačne anaerobne biorazgradivosti plastičnih materijala u vodenom mediju – Metoda mjerenjem proizvedenog bioplina)	Norma je izdana 2005., a zadnji put revidirana 2016.
	ISO 15985	Plastics -- Determination of the ultimate anaerobic biodegradation and disintegration under high-solids anaerobic-digestion conditions -- Method by analysis of released biogas (hrv. Određivanja konačne anaerobne biorazgradivosti i dezintegracije u uvjetima anaerobne digestije s velikim udjelom krutih tvari – Metoda analizom oslobođenog bioplina)	Norma je izdana 2004., a zadnji put revidirana 2014.

kvaliteta i pouzdanost materijala, proizvoda, procesa i sustava, ujednačuje, pojednostavnjuje i pojeftinjuje razvoj, proizvodnja, pružanje usluga i održavanje. Tako se npr. norme izdane od Međunarodne organizacije za normizaciju (ISO – engl. *International Organisation for Standardisation*) često preslikavaju u nacionalne

norme u svom izvornom obliku [5]. Neke od najvažnijih institucija za normizaciju, osim navedene ISO organizacije, su:

- CEN (engl. *European Committee for Standardisation*) - Europski odbor za normizaciju;

- ASTM (engl. *American Society for Testing and Materials*) – Američko društvo za ispitivanje materijala;
- DIN (njem. *Deutsches Institut für Normung*) - Njemački institut za normizaciju;

Tab.3 Pregled norma za ispitivanja biorazgradivih polimera (prema CEN organizaciji)

	Norma		Napomena
Aerobna biorazgradnja	EN 14047	Packaging - Determination of the ultimate aerobic biodegradability of packaging materials in an aqueous medium. Method by analysis of evolved carbon dioxide (hrv. Ambalaža - Određivanje konačne aerobne biorazgradivosti ambalažnog materijala u vodenom mediju - Metoda analizom nastalo-ga ugljikovog dioksida)	Norma je izdana 2002., a u Hrvatskoj je prihvaćena u izvornom obliku, HRN EN 14047:2004.
	EN 14048	Packaging - Determination of the ultimate aerobic biodegradability of packaging materials in an aqueous medium. Method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer (hrv. Ambalaža - Određivanje konačne aerobne biorazgradivosti ambalažnog materijala u vodenom mediju - Metoda mjerenjem potrebe za kisikom u zatvorenome respirometru)	Norma je izdana 2002., a u Hrvatskoj je prihvaćena u izvornom obliku, HRN EN 14048:2004.
	EN 14046	Packaging - Evaluation of the ultimate aerobic biodegradability and disintegration of packaging materials under controlled composting conditions. Method by analysis of released carbon dioxide (hrv. Ambalaža - Vredno-vanje konačne aerobne biorazgradivosti i raspadanja ambalažnih materijala pri kontroliranim uvjetima kompostiranja -- Metoda analizom oslobođenoga ugljikovog dioksida)	Norma je izdana 2003., a u Hrvatskoj je prihvaćena u izvornom obliku, HRN EN 14046:2004.
	EN 14045	Packaging - Evaluation of the disintegration of packaging materials in practical oriented tests under defined composting conditions (hrv. Ambalaža - Vrednovanje raspadanja ambalažnih materijala pri propisanim ispitivanjima uz određene uvjete kompostiranja)	Norma je izdana 2003., a u Hrvatskoj je prihvaćena u izvornom obliku, HRN EN 14045:2004.

- JIS (engl. *Japanese Institute for Standardisation*) - Japanski institut za normizaciju.

U Hrvatskoj norme pripremaju tehnički odbori (TO) Hrvatskoga zavoda za norme (HZN).

4. Normirane metode ispitivanja biorazgradivosti polimera

Često prevladava mišljenje da se proizvod načinjen od biorazgradivih polimera može odbaciti u okoliš jer će se u njemu brzo i u potpunosti razgraditi. Međutim, ta tvrdnja nije točna jer da bi se proizvod načinjen od biorazgradivih polimera potpuno i pravodobno uklonio iz okoliša iskorištavanjem mikrobnog hranidbenog lanca, nužni su određeni uvjeti koji imaju presudan utjecaj na aktivnost različitih mikroorganizama te se ti uvjeti moraju uzeti u obzir prilikom ispitivanja biorazgradivosti [5]. Shodno navedenom, biorazgradnja se može odvijati u vodi, tlu, anaerobnim uvjetima, uvjetima kompostiranja ili morskim uvjetima. Upravo zbog različitosti u stupnju biološke razgradivosti polimernih materijala u određenim okolišnim uvjetima, razvijene su različite normirane metode ispitiva-

nja biorazgradivosti (tab.2, 3 i 4). Treba uzeti u obzir da, osim okolišnih uvjeta, veliki utjecaj na biorazgradiva

svojstva polimera ima njihov sastav i struktura. U mnogim slučajevima radi se o mješavini različitih polime-

Tab.4 Pregled normi za ispitivanja biorazgradivih polimera (prema ASTM organizaciji)

	Norma	
Aerobna biorazgradnja	ASTM D5338-12	Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions, Incorporating Thermophilic Temperatures (hrv. Standardna testna metoda za određivanje aerobne biorazgradnje plastičnih materijala u kontroliranim uvjetima kompostiranja)
	ASTM D5929 - 96 (2009)	Standard Test Method for Determining Biodegradability of Materials Exposed to Municipal Solid Waste Composting Conditions by Compost Respirometry (hrv. Standardna testna metoda određivanja biorazgradivosti materijala izloženih u uvjetima kompostiranja komunalnog otpada u respirometru komposta)
	ASTM D6340 - 98 (2007)	Standard Test Methods for Determining Aerobic Biodegradation of Radiolabeled Plastic Materials in an Aqueous or Compost Environment (hrv. Standardna testna metoda određivanja aerobne biorazgradnje radioaktivno označenih plastičnih materijala u vodenom mediju ili kompostu)
	ASTM D5988 - 12	Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in Soil (hrv. Standardna testna metoda određivanja aerobne biorazgradnje plastičnih materijala u zemlji)
Anaerobna biorazgradnja	ASTM D5511 - 12	Standard Test Method for Determining Anaerobic Biodegradation of Plastic Materials Under High-Solids Anaerobic-Digestion Conditions (hrv. Standardna testna metoda za određivanje anaerobne biorazgradivosti plastičnih materijala pod uvjetima visoke koncentracije anaerobne digestije)

ra ili su u njihovu strukturu dodani različiti niskomolekularni spojevi, tj. aditivi poput npr. plastifikatora, stabilizatora i sl. [5, 19, 22].

Jedne od prvih normiranih metoda ispitivanja biorazgradivosti izdala je organizacija OECD (engl. *Organization for Economic Co-operation & Development*), a odnosile su se na ispitivanje biološke razgradivosti organskih kemikalija (npr. deterdženata) u okolišu (posebice u otpadnim vodama) kao jednim od bitnih aspekata utjecaja na okoliš. Upravo te metode, koje su u prvom redu namijenjene za procjenu biorazgradivosti spojeva malih molekularnih masa, poslužile su kao temelj za razvoj novih metoda prikladnih za procjenu biorazgradivosti polimera odnosno spojeva velikih molekularnih masa [5, 23].

U daljnjem tekstu opisana su načela pojedinih normiranih metoda ispitivanja biorazgradivosti polimera s obzirom na različite okoliše u kojima se biorazgradnja može odvijati, standardiziranih na ISO razini.

4.1. Ispitivanje biorazgradivosti polimera u aerobnim uvjetima i vodenom mediju

Jedna od najstarijih, možda i najpoznatijih metoda kojom se ispituje biorazgradivost je metoda ispitivanja biorazgradivosti u aerobnim uvjetima i vodenom mediju, bazirana na mjerenju količine ugljika koja se iz ispitivanog uzorka pretvori u ugljikov dioksid poznata i kao „Strum“ metoda prema znanstveniku koji ju je razvio i napisao prvu publikaciju o njoj [5, 24]. Na navedenom načelu temelji se i međunarodna norma ISO 14852 [25] prema kojoj se konačna aerobna biorazgradivost plastičnih materijala u vodenom mediju određuje pomoću aerobnih mikroorganizama, mjerenjem količine nastalog ugljikovog dioksida u laboratorijskim uvjetima. Stupanj biorazgradnje izračunava se iz omjera količine ugljikovog dioksida nastalog razgradnjom ispitivanog materijala i teorijske količine ugljikovog dioksida. Slična metoda ispitivanja biorazgradivosti opisana je i u

Tab.5 Usporedba testnih parametara ISO 14851 i ISO 14852 norma

Parametar	ISO 14851	ISO 14852
Parametar koji se prati	Potrošnja kisika	Proizvodnja ugljikovog dioksida
Inokulum	Aktivni mulj ili zemlja ili kompost	
Trajanje ispitivanja	Maksimalno 6 mjeseci	
Temperatura ispitivanja	20-25±1°C, ili bilo koja druga temperatura ovisno o korištenom inokulumu	
Ispitivani materijal	U obliku praha, filma, fragmenta ili kao gotov proizvod	
Referentni materijal	Anilin, celuloza, poli-β-hidroksibutirat	
Valjanost ispitivanja	Stupanj biorazgradnje referentnog uzorka mora biti veći od 60%	
Negativna kontrola	Bionerazgradivi polimer (npr. polietilen), jednakog oblika kao i ispitivani materijal	

normi ISO 14851 [26] koja specificira metodu određivanja potrošnje kisika u zatvorenom respirometru. Najveća i u pravilu jedina razlika između ove i ISO 14852 norme je u parametru pomoću kojeg se određuje biorazgradivost. Umjesto proizvodnje ugljikovog dioksida mjeri se potrošnja kisika, a postotak biorazgradivosti izračunava se iz omjera biološke potrošnje kisika (BPK) s teorijskom potrošnjom kisika. U tab.5 prikazana je usporedba testnih parametara navedenih dviju norma.

U obje metode, ispitivani materijal se u vodenom mediju izloži inokulumu u laboratorijskim uvjetima (inokulum je smjesa različitih kultura bakterija, kojima se najepljuje supstrat -organska tvar za pokretanje reakcije fermentacije). Kao inokulum koristi se aktivni mulj ili zemlja ili kompost. Ako se kao inokulum koristi neprilagođeni aktivni mulj, ispitivanje simulira proces biorazgradnje do koje dolazi u prirodnom vodenom okruženju, a ako se kao inokulum, koristi miješani ili prethodno prilagođeni inokulum ispitivanje služi za određivanje potencijalne biorazgradivosti ispitivanog materijala.

Obje norme primjenjive su za sljedeće materijale [25, 26]:

- prirodne i/ili sintetičke polimere, kopolimere ili njihove mješavine,
- plastične materijale koji sadrže aditive poput plastifikatora, bojila i sl.,

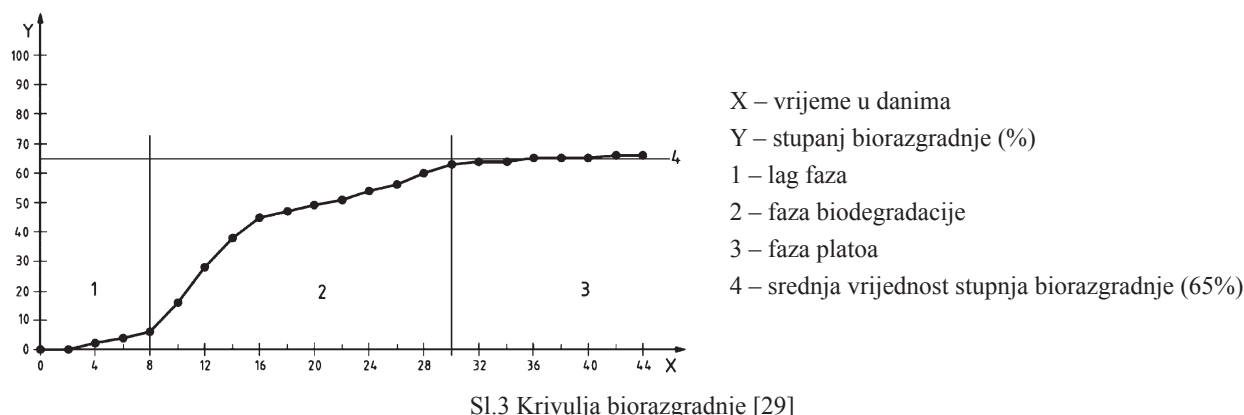
- vodotopive polimere, te
- materijale koji u uvjetima ispitivanja ne inhibiraju mikroorganizme prisutne u inokulumu.

Osim opisanih dviju normiranih metoda ispitivanja biorazgradivosti polimera u aerobnim uvjetima i vodenom mediju, dostupne su još dvije metode CEN organizacije (EN 14047 i EN 14048) koje su u načelu veoma slične ISO normama (tab.3).

4.2. Normirane metode ispitivanja biorazgradivosti polimera kompostiranjem

Kompostiranje je aerobna razgradnja biootpada pri čemu nastaju ugljikov dioksid, voda i kompost. Mnogi materijali poput otpada iz prehrambene industrije, kućnog biootpada, ambalaže izrađene od papira, kartona i drva mogu biti pogodni za zbrinjavanje kompostiranjem ukoliko ne postoji prikladna metoda njihovog recikliranja [27].

Kompostiranje biorazgradivih polimera je biološki proces u kojem, u kontroliranim uvjetima, uz povišenu temperaturu i djelovanjem određenih mikroorganizama, dolazi do razgradnje polimera istom brzinom kao i razgradnje ostalog organskog otpada, čime nastaje voda, ugljikov dioksid i kompost. Tako nastali organski kompost potpuno je ekološki neutralan i u agronomskom smislu ima ista svojstva kao i ostali kompost [5, 27, 28].



Sl.3 Krivulja biorazgradnje [29]

ISO norma koja specificira metodu određivanja konačne aerobne biorazgradivosti, simulirajući intenzivan aerobni proces kompostiranja, izdana je 1999. godine kao ISO 14855, a kasnijem je podijeljena na dva dijela: ISO 14855-1 i ISO 14855-2 [29, 30]. ISO 14855-1 norma specificira metodu određivanja konačne aerobne biorazgradivosti i stupnja dezintegracije ispitivanog materijala simulirajući intenzivan aerobni proces kompostiranja. Inokulum koji se koristi za ispitivanje sastoji se od stabiliziranog, zrelog komposta, dobivenog, ako je to moguće, kompostiranjem organskih dijelova krutog komunalnog otpada. Inokulum mora biti homogen i bez velikih inertnih predmeta kao što su staklo, kamenje i komadi metala. Načelo metode je sljedeće: ispitivani materijal pomiješan s inokulumom stavlja se u statičku posudu za kompostiranje u kojoj se intenzivno kompostira u optimalnim uvjetima vlage, temperature ($58\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) i kisika. U posebnim slučajevima, primjerice kada je talište ispitivanog materijala nisko, može se primijeniti niža temperatura koju je potrebno održavati tijekom čitavog ispitivanja unutar granica od $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Svaka promjena u temperaturi mora biti opravdana i jasno navedena u izvještaju. Ispitivani materijal može biti u obliku granulata, praha, filma ili jednostavnijeg oblika pri čemu maksimalna površina svakog individualnog ispitivanog materijala ne smije biti veća od $2 \times 2\text{ cm}$. Maksimalno trajanje ispitivanja ne smije biti dulje od šest mje-

seci. Međutim, ako se nakon 6 mjeseci još uvijek primjećuje značajna biološka razgradnja ispitivanog materijala, vrijeme ispitivanja može se produžiti dok se ne postigne fazu platoa biorazgradnje (faza platoa – vrijeme, mjereno u danima od kraja faze biorazgradnje do kraja testa), sl.3. Proizvedeni ugljikov dioksid mjeri se kontinuirano, a postotak biorazgradnje iskazuje se kao omjer količine ugljikovog dioksida proizvedenog biorazgradnjom ispitivanog materijala i maksimalne teoretske količine ugljikovog dioksida koju može proizvesti ispitivani materijal, a koja se izračunava pomoću izmjerenog ukupnog sadržaja organskog ugljika (ukupni sadržaj organskog ugljika određuje se prema normi ISO 8245 - *Water quality -- Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)*; HRN EN 1484:2002 - Ispitivanje vode -- Smjernice za određivanje ukupnoga organskog ugljika (UOU) i otopljenoga organskog ugljika (OOU). Dodatno, na kraju ispitivanja moguće je odrediti i stupanj dezintegracije - fizički raspad materijala na veoma male fragmente te gubitak mase ispitivanog materijala [29].

ISO 14855-2 norma odnosi se na metodu određivanja konačne aerobne biodegradacije u kontroliranim uvjetima kompostiranja, gravimetrijskim mjerenjem nastalog ugljikovog dioksida. Ovaj postupak je osmišljen kako bi se odredio optimalan stupanj biorazgradivosti u zreлом kompostu po-

dešavanjem vlažnosti, prozračivanja i temperature u posudi za kompostiranje. Stupanj biorazgradnje mjeri se periodično određivanjem mase nastalog ugljikovog dioksida pomoću apsorpcijske kolone ispunjene s granulama vapna (smjesa granulata koja služi za apsorpciju ugljikovog dioksida; sastoji se od kalcijevog hidroksida, natrijevog hidroksida i kalijevog hidroksida koji služe kao aktivatori, te vode) i silikata (najčešće magnezijevog silikata za apsorpciju vlage). Metoda se provodi tako da se ispitivani materijal pomiješa se s inokulumom dobivenim od zrelog komposta i s inertnim materijalom kao što je morski pijesak koji služi kao podloga za vlagu i mikroorganizme. Stupanj biorazgradnje iskazuje se kao omjer količine ugljikovog dioksida proizvedenog biorazgradnjom ispitivanog materijala i maksimalne teoretske količine ugljikovog dioksida koju može proizvesti ispitivani materijal, a koja se izračunava pomoću izmjerenog ukupnog sadržaja organskog ugljika (prema normi ISO 8245). Ispitivanje se prekida kada je postignuta faza platoa, a maksimalno trajanje ispitivanja ne smije biti dulje od 6 mjeseci [30].

Kada se ispituje biorazgradivost polimera kompostiranjem, važna karakteristika koju neki polimerni materijal mora zadovoljiti je dezintegracija. Obično je dezintegracija vrlo važna kada je potrebno odrediti maksimalnu debljinu materijala pogodnog za kompostiranje ili kada se radi o višeslojnim proizvodima s različitim

kompostabilnim materijalima [5]. Metoda određivanja dezintegracije biorazgradivih polimernih materijala propisana je ISO 16929 normom prema kojoj se dezintegracija određuje aerobnim kompostiranjem u definiranim i standardiziranim uvjetima. Načelo metode je sljedeće: ispitivani materijal se pomiješa s biootpadom i uvodi u posudu za kompostiranje (veličine 140 l ili više) koja mora biti načinjena od čvrstog, toplinski otpornog i biološki nerazgradivog materijala koji neće imati nikakav utjecaj na postupak kompostiranja ili kvalitetu komposta. Kompostiranje započinje spontano zbog prirodnih, sveprisutnih mikroorganizama u biootpadu što ujedno dovodi i do povećanja temperature. Kompostirajuća masa se redovito okreće i miješa te se prati nekoliko parametara (temperatura, pH, vlažnost, sastav plinova i sl.) koji moraju ostati u određenim granicama kako bi se osigurao pravilan proces kompostiranja i mikrobiološka aktivnost. Nakon 12 tjedana procjenjuje se dezintegracija ispitivanog materijala prosijavanjem pomoću sita veličine otvora od 10 mm i 2 mm. Raspad ispitivanog materijala ocjenjuje se na temelju ukupne mase dobivene suhe tvari zaostale na situ veličine otvora od 2 mm. Dobiveni kompost također se može koristiti za daljnja mjerenja kao npr. kemijsku analizu i ispitivanje ekotoksičnosti [31].

Osim prethodno opisane metode, za određivanje dezintegracije moguće je koristiti mnogo jednostavniju metodu koja je specificirana normom ISO 20200. Ova metoda odnosi se na ispitivanje dezintegracije materijala u laboratorijskim uvjetima simulirajući intenzivan aerobni proces kompostiranja. Za ispitivanje se koristi sintetički otpad inokuliran sa zrelim kompostom (ne starijim od 4 mjeseca) koji je uzet iz komercijalnih postrojenja za kompostiranje kako bi se osigurala dovoljna raznolikost mikroorganizama. Ispitivanje se provodi u čvrsto zatvorenoj posudi načinjenoj od polipropilena ili drugog prikladnog materijala dimenzija 30 x 20 x 10

Tab.6 Usporedba ISO 16929 i ISO 20200 norme

Parametar	ISO 16929	ISO 20200
Postupak ispitivanja	Pilot ispitivanje	Laboratorijsko ispitivanje
Inokulum	Svježi biootpad	Sintetički otpad
Posuda za kompostiranje	Minimalno 140 l	30x20x10 cm
Trajanje ispitivanja	12 tjedana	Maksimalno 90 dana
Temperatura ispitivanja	Tijekom prvog tjedna niža od 75 °C, nakon toga niža od 65 °C	58 °C ±2 °C
Ispitivani materijal	U obliku koji je određen za namijenjenu krajnju upotrebu.	Ako je debljina ispitivanog uzorka < 5 mm tada se za ispitivanje koristi materija dimenzija 25 x 25 x originalna debljina (mm); Ako je debljina materijala > 5 mm dimenzije materijala su 15 x 15 x debljina ≤ 15mm
Stupanj dezintegracija	Daje se na temelju gubitka mase ispitivanog uzorka nakon provedenog procesa	

cm. Na sredini dvije 20 cm široke strane posude, potrebno je napraviti otvore promjera 5 mm, na visini od 6,5 cm od dna pomoću kojih se osigurava izmjena plinova između vanjske atmosfere i unutarnje atmosfere. Dimenzije materijala koji se ispituje ovisiti će o debljini pa tako za materijale tanje od 5 mm dimenzije iznose 25 x 25 mm x originalna debljina, a za materijale deblje od 5 mm dimenzije ispitivanog materijala ne smiju biti veće od 15 x 15 mm x debljina (koja može biti u rasponu od 5 do 15 mm). Ispitivanje se odvija pri temperaturi od 58 °C ±2 °C, a vrijeme ispitivanja ne smije biti kraće od 45 dana i dulje od 90 dana. Nakon provedenog ispitivanja vrši se prosijavanje preko sita veličine otvora od 10,5 i 2 mm kako bi se odvojili ostaci koji nisu podlegli dezintegraciji i koji su dezintegrirani. Stupanj dezintegracije računa se na temelju gubitka mase ispitivanog uzorka nakon provedenog procesa, a konačni rezultat iskazuje se kao prosječna vrijednost triju paralelnih mjerenja [32]. U tab.6 dana je usporedba opisanih dviju metoda određivanja dezintegracije polimernih materijala.

4.3. Ispitivanje biorazgradivosti polimera u tlu

Mnogi biorazgradivi polimerni materijali našli su svoju primjenu u proizvodima koji se direktno primjenjuju u tlu (kao npr. filmovi za malčiranje - materijali pogodni za prekrivanje tla koji sprečavaju isušivanje tla i rast korova, a istodobno postupnim raspadanjem obogaćuju tlo organskom tvari), stoga je određivanje biorazgradivosti tih materijala u zemlji od velike važnosti. Kako u tlu vladaju uvjeti različiti od onih u kompostu ili vodenom mediju, proizlazi potreba za razvojem metoda ispitivanja koje zadovoljavaju uvijete koji vladaju u tlu [5].

Metoda određivanja biorazgradivosti polimernih materijala u tlu specificirana je u ISO 17556 normi, gdje se konačna aerobna razgradnja utvrđuje mjerenjem potrošnje kisika u zatvorenom respirometru ili mjerenjem količine nastalog ugljikovog dioksida. Postupak je osmišljen tako da se dobije optimalan stupanj biorazgradnje podešavanjem vlažnosti tla. Ako se za ispitivanje koristi neprilagodeno tlo kao inokulum, tada se simulira

proces biorazgradnje u tlu koji se odvija u prirodnom okruženju. U suptotnom metoda se može koristiti za istraživanje potencijalne biorazgradivosti ispitivanog materijala u tlu. Načelo metode je sljedeće: plastični materijal, koji je jedini izvor ugljika i energije, pomiješa se sa zemljom. Smjesa se ostavi da stoji tijekom određenog vremena pri temperaturi od 20-25 °C ±1 °C i pri optimalnim uvjetima kisika i vlage. Maksimalno vrijeme trajanja ispitivanja je 6 mjeseci. Kao referentni materijal koristi se polimer poznatih biorazgradivih svojstava (kao npr. celuloza ili poli-β-hidroksibutirat) čija je biorazgradivost slična ispitivanom materijalu. Za negativnu kontrolu koristi se biološki nerazgradivi polimer (npr. polietilen). Poželjno je da oblik i veličina referentnog materijala i materijala za negativnu probu budu jednake materijalu koji se ispituje. Parametar koji se određuje je ili potrošnja kisika ili količina nastalog ugljikovog dioksida. Ispitivanje se smatra valjanim ako je stupanj biorazgradnje referentnog materijala veći od 60 % u fazi platoa ili na kraju ispitivanja i ako je vrijednost BPK, odnosno količina razvijenog ugljikovog dioksida u dvije slijepa probe unutar 20 % srednje vrijednosti u fazi platoa ili na kraju ispitivanja. Razina razgradnje, izračunata u postocima, iskazuje se usporedbom BPK s teoretskom potrošnjom kisika ili usporedbom količine nastalog ugljikovog dioksida s teoretskom količinom. Ako se kao inokulum koristi neprilagođeno tlo ispitivanje simulira proces razgradnje u prirodnom okruženju, a ako se kao inokulum koristi prethodno prilagođeno tlo, postupak se može koristiti za istraživanje potencijala biorazgradivosti ispitne tvari. Ova metoda primjenjuje se za sintetičke ili prirodne polimere, kopolimere ili njihove mješavine, plastične materijale koji sadrže aditive kao što su plastifikatori ili sredstva za bojanje, polimere topive u vodi i materijale koji, pod uvjetima ispitivanja, ne inhibiraju aktivnost mikroorganizama prisutnih u tlu [33].

4.4. Normirane metode ispitivanja biorazgradivosti u anaerobnim uvjetima

Anaerobni uvjeti podrazumijevaju okoliš u kojem kisik nije dostupan. Postoji nekoliko takvih okoliša, osobito na mjestima gdje se kisik konzumira ili troši brže nego se zamijeni difuzijom. Primjeri takvih mjesta su dna rijeka, kanali i jezera s puno organskih otpadaka na dnu, odlagališta i sl. Osim prirodnih primjera anaerobnih okoliša, postoje i oni koji su umjetno kontrolirani kao što su septičke jame, anaerobna postrojenja za obradu otpadnih voda i sl. Ovi anaerobni okoliši pokazuju visoku biološku aktivnost koja može biti itekako različita od one u aerobnim uvjetima. Anaerobnom biorazgradnjom organski ugljik se pretvara u bioplina bogat metanom (koji se može koristiti kao energent), ugljikov dioksid i biomasu [5].

Razlikuju se dvije vrste metoda ispitivanja biorazgradivosti polimernih materijala u anaerobnim uvjetima, a to su one u vodenim medijima, tj. gdje je sadržaj vlage veći od 95 % i metode ispitivanja s niskim sadržajem vlage ili tzv. suhi testovi.

Metoda određivanja konačne anaerobne biorazgradnje plastike djelovanjem anaerobnih mikroorganizama u vodenom mediju opisana je u ISO 14853 normi, a pogodna je za ispitivanje sljedećih materijala:

- prirodnih ili sintetičkih polimera, kopolimera ili njihovih mješavina,
- plastičnih materijala koji sadrže aditive kao plastifikatore, bojila i sl.,
- vodotopive polimere,
- materijale, koji u uvjetima ispitivanja, ne inhibiraju mikroorganizme prisutne u inokulumu.

Prema ovoj metodi ispitivani materijal, s koncentracijama organskog ugljika od 20 do 200 mg/l, obrađuje se pri temperaturi od 35 ±2°C u zatvorenoj posudi zajedno s inokulumom (digestirani mulj - smjesa kanalizacijskog i aktivnog mulja koja se inkubira u anaerobnim digestorima pri temperaturi od 35 °C). Normalno

trajanje ispitivanja je 60 dana, ali u slučaju da faza platoa nije postignuta, vrijeme ispitivanja se može produljiti na 90 dana. Kao referentni materijal upotrebljava se polimer definiranih biorazgradivih svojstava u anaerobnim uvjetima (npr. celuloza, polietilen glikol ili poli-β-hidroksibutirat) koji bi trebao biti istog oblika i veličine kao ispitivani materijal. Ispitivanje se smatra valjanim ako je postignut stupanj biorazgradnje referentnog materijala veći od 70 % u plato fazi ispitivanja. Postotak biorazgradnje određuje se određivanjem količine nastalog ugljikovog dioksida i metana. Velika količina ugljikovog dioksida će se otopiti u vodi ili pretvoriti u bikarbonate ili karbonate u uvjetima ispitivanja, te se ta količina mjeri na kraju ispitivanja. Uvjeti opisani u normi ne moraju nužno odgovarati optimalnim uvjetima za postizanje maksimalnog stupnja biorazgradnje [34].

Osim navedene, razvijene su i metode ispitivanja u kojima je sadržaj vlage mnogo manji, a temperatura viša (oko 55 °C). U ovim uvjetima tijekom biorazgradnje je različit jer pri nižem sadržaju vlage veća je koncentracija mikroorganizama, a time i stopa biorazgradnje [5]. U ISO 15985 normi opisana je metoda određivanja konačne anaerobne biorazgradnje i dezintegracije u uvjetima anaerobne digestije s velikim udjelom krutih tvari. Ovaj postupak osmišljen je tako da simulira tipične uvjete koji vladaju u procesima anaerobne digestije organskog komunalnog otpada. Načelo metode je sljedeće: ispitivani materijal pomiješa se s inokulumom i uvodi u posudu za digestiju (volumena 750 ml) gdje se intenzivno obrađuje pri optimalnim uvjetima temperature (52 °C ±2 °C) i vlage u periodu od 15 dana ili dulje. Krajnji produkti anaerobne biološke razgradnje ispitivanog materijala su metan, ugljikov dioksid, voda, mineralne soli i biomasa. Proizvodnja bioplina (metana i ugljikovog dioksida) prati se ili kontinuirano ili u određenim intervalima u testnoj posudi i slijepoj probi kako bi se utvr-

dila kumulativna proizvodnja bioplina. Postotak biorazgradnje daje se kao omjer količine razvijenog bioplina iz ispitivanog materijala s maksimalnom teoretskom količinom bioplina koja se može proizvesti iz ispitivanog materijala. Ispitivanje se smatra valjanim ako je postotak biorazgradnje referentnog materijala veći od 70 % nakon 15 dana. Dodatno, ovom metodom moguće je odrediti stupanj dezintegracije kao i gubitak mase ispitivanog materijala [35].

5. Certificiranje proizvoda od biorazgradivih polimera

Osim norma koje se odnose na metode ispitivanja biorazgradivih polimera, razvijene su i norme koje se odnose na skup zahtjeva koje proizvod mora zadovoljiti da bi se osigurala njegova prikladnost i dodijelila određena oznaka. Takve norme su najčešće osnova za certificiranje. Certificacija je proces kroz koji treća strana daje pismeno priznanje da je proizvod, proces ili usluga u skladu s posebnim zahtjevima (propisima i normama) pod kojima je proizvod, proces ili usluga certificiran, a certifikat je službeni dokument kojim se potvrđuje određena karakteristika. Proces dobivanja certifikata u potpunosti je dobrovoljan [36].

Jedna od najpoznatijih norma u kojoj su propisani zahtjevi koje proizvod mora zadovoljiti da bi bio kompostabilan je norma EN 13432 [37]. Zbog kompleksne prirode mnogih biorazgradivih polimera, ali i zbog nekoliko aspekata povezanih s procesom kompostiranja i kompostom kao visokokvalitetnim krajnjim proizvodom, ispitivanje biorazgradivosti materijala nije dovoljno da bi se dala ocjena ukupne kompostabilnosti [38-40]. Norma EN 13432 daje skup zahtjeva koje proizvod mora zadovoljiti da bi bio kompostabilan, ali i reference na relevantnu metodu ispitivanja specifičnih svojstava (norme o metodama ispitivanja) prema kojoj se evaluacija treba provesti. U navedenoj normi,

Tab.7 Norme koje se odnose na zahtjeve koje proizvod mora zadovoljiti da bi bio kompostabilan

Norma		Napomena
EN 13432	Packaging - Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation - Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging (hrv. Ambalaža - Zahtjevi za uporabivost ambalaže kompostiranjem i biorazgradnjom - Sheme ispitivanja i kriteriji prihvatljivosti ambalaže)	Norma je izdana 2000., u Hrvatskoj prihvaćena 2003., HRN EN 13432:2003.
EN 14995	Plastics - Evaluation of compostability. Test scheme and specifications (hrv. Plastika -- Vrednovanje kompostiranja -- Ispitna shema i specifikacije)	Norma je izdana 2006., u Hrvatskoj prihvaćena 2008., HRN EN 14995:2008.
ISO 17088	Specifications for compostable plastics (hrv. Specifikacije za kompostabilnu plastiku)	Norma je izdana 2008., a revidirana 2012.
ISO 18606	Packaging and the environment - Organic recycling (hrv. Ambalaža i okoliš – Organsko recikliranje)	Norma je izdana 2013.
ASTM D6400	Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities (hrv. Specifikacije za označivanje aerobno kompostabilne plastike u komunalnim ili industrijskim postrojenjima)	Norma je izdana 1999., revidirana 2012.
AS 4736	Biodegradable plastic - Biodegradable plastics suitable for composting and other microbial treatment (hrv. Biorazgradiva plastika – Biorazgradiva plastika pogodna za kompostiranje i druge mikrobne obrade)	Norma je izdana 2006.
AS 5810	Biodegradable plastics - Biodegradable plastics suitable for home composting (hrv. Biorazgradiva plastika – Biorazgradiva plastika prikladna za kućno kompostiranje)	Norma je izdana 2010.

izdvojene su četiri karakteristike koje kompostabilni materijal mora zadovoljiti, a to su [37]:

- Karakteristike materijala - ambalažni materijal mora sadržavati manje od 50 % hlapivih tvari, a sadržaj teških metala i drugih elemenata mora biti ispod graničnih vrijednosti navedenih u Prilogu A same norme;
- Biorazgradivost – biorazgradivost je potrebno odrediti metodom propisanom u normi ISO 14855, a u slučaju ako su potrebne i alternativne metode mogu se koristiti i metode propisane normama ISO 14851 i ISO 14852. Najmanje 90 % mase polimera mora se pretvo-

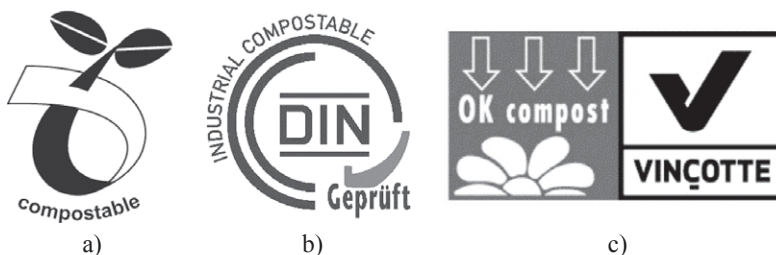
riti u ugljikov dioksid u razdoblju od 180 dana;

- Dezintegracija - analiza u trajanju od 3 mjeseca (12 tjedana) u poluindustrijskim (prema normi ISO 16929) ili industrijskim uvjetima kompostiranja treba dovesti do dovoljne razine dezintegracije (na situ veličine otvora ≥ 2 mm ne smije ostati više od 10 % suhe tvari);
- Ekotoksičnost - kojom se procjenjuje kvaliteta komposta; određuje se pozitivnim testom rasta biljaka na kompostu s biorazgradivim i dezintegriranim polimerom, u usporedbi s rastom biljaka na normalnom kompostu.

Postoje i druge slične norme, a njihov pregled dan je u tablici 7.

U Europi glavna tijela za certifikaciju biorazgradivih polimera su DIN CERTCO [41] i Vinçotte [42]. Treba napomenuti da je većina sustava certificiranja usmjerena na vrednovanje industrijske kompostabilnosti proizvoda načinjenih od biorazgradivih polimera, budući da je kompostiranje jedna od najčešćih opcija zbrinjavanja biorazgradivog otpada na odlagalištima [38].

Proizvođač koji želi svoj proizvod certificirati predaje zahtjev organizaciji za certificiranje, a koji sadrži podatke o materijalu i proizvodu za koji se želi dobiti određeni certifikat. Organizacija za certifikaciju zatim daje popis laboratorija koji imaju važeću dopusnicu za izvođenje metoda propisanih određenom normom. Laboratoriji su testirani od organizacije za certifikaciju i neovisnog inspektorata, a dobivaju akreditaciju u skladu s normom HRN EN ISO/IEC 17025 Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija (eng. *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*), što znači da je laboratorij kvalificiran za obavljanje analiza za koje je ovlašten. Nakon provedenih analiza, akreditirani laboratorij šalje izvješće organizaciji za certifikaciju te na temelju pozitivnih rezultata, organizacija izdaje proizvođaču certifikat sukladnosti i daje dozvolu korištenja određenog znaka. Certifikat se dodjeljuje samo za proizvode koji se stavljaju na tržište, a za materijale kao npr. granulatu ili za međuproizvode kao npr., filmove i folije, te razne aditive kao npr. bojila dodjeljuje se kao obavijest o registraciji [39, 40]. Certifikacijski znak koji je u vlasništvu Europskog udruženja bioplastičara (engl. *European Bioplastics Association*) je „Seedling“ logo (sl.4a) i može biti dodijeljen proizvodima nakon uspješno provedenog postupka certificiranja i od strane DIN CERTCO i Vinçotte tijela za certifikaciju [41]. Međutim, obje organizacije za certifikaciju imaju svo-



Sl.4 Certifikacijske oznake: a) „Seedling“ logo i b) DIN „Geprüft“, c) Vinçotte „OK Compost“ [42, 43]

Tab.8 Pregled norma prema kojima DIN CERTCO, Vinçotte organizacije provode određeni certifikacijski postupak za ocjenjivanje prikladnosti proizvoda za industrijsko kompostiranje

Oznaka	Norma prema kojoj se vrši certificiranje	Organizacija
„Seedling“ logo	EN 13432, ASTM D6400, EN 14995, ISO 17088, ISO 18606	DIN CERTCO i Vinçotte
DIN „Geprüft“	EN 13432, ASTM D6400, ISO 17088, EN 14995, ISO 18606, AS 4736	DIN CERTCO
Vinçotte „OK Compost“	EN 13432, EN 14995	Vinçotte



Sl.5 Certifikacijska oznaka za proizvode pogodne za kućno kompostiranje: a) DIN CERTCO oznaka i b) Vinçotte OK Compost HOME [42, 43]

Tab.9 Pregled norma prema kojima DIN CERTCO, Vinçotte organizacije provode određeni certifikacijski postupak za ocjenjivanje prikladnosti proizvoda za kućno kompostiranje

Oznaka	Norma prema kojoj se vrši certificiranje	Organizacija
DIN „Geprüft“ Home Compostable	AS 5810, NF T51-800:2015 (eng. <i>Plastics - Specifications for plastics suitable for home composting</i> ; <i>Plastika – Specifikacija za plastiku prikladnu za kućno kompostiranje</i>)	DIN CERTCO
Vinçotte „OK compost“ HOME	EN 13432; EN 14995 – prilagođene za kućno kompostiranje	Vinçotte

je certifikacijske oznake koji mogu biti stavljene na proizvode koji su prošli postupak certificiranja (sl.4 b i c). Sve tri navedene oznake odnose se na polimere i proizvode od tih polimera, a koji su prikladni za industrijsko kompostiranje. U tab.8 dan je pregled norma prema kojima se vrši određeni certifikacijski postupak u

svrhu dodjeljivanja prethodno spomenutih oznaka [42, 43].

DIN CERTCO i Vinçotte organizacije nude i certifikacijski postupak za proizvode prikladne za kućno kompostiranje i u tom slučaju proizvodu može biti dodijeljen jedan od znakova prikazanih na sl.5, ovisno kod koje organizacije je certifikacijski postu-



Sl.6 Certifikacijski znak za proizvode koji su: a) biorazgradivi u vodi i b) biorazgradivi u tlu [43]

Tab.10 Pregled norma prema kojima se vrši određeni certifikacijski postupak od strane Vinçotte organizacije u svrhu ocjenjivanja biorazgradivosti proizvoda u vodi, tlu ili morskoj vodi

Oznaka	Norma prema kojoj se vrši certificiranje
Vinçotte „OK biodegradable“ WATER	Specijalan Vinçotte proces baziran na ISO 14851 i ISO 14852 normama
Vinçotte „OK biodegradable“ SOIL	Specijalan Vinçotte proces baziran na ISO 17556 ili ASTM D 5988 ili ISO 11266 normama

pak proveden. U tablici 9 dan je pregled normi prema kojima se vrši određeni prethodno navedeni certifikacijski postupak. [42, 43].

Dodatno, Vinçotte organizacija nudi certifikacijski postupak za proizvode koji su biorazgradivi u vodi i tlu. Proizvodi koji su pozitivno ocijenjeni na jedan od dva navedena postupaka certificiranja, mogu biti označeni prikladnim znakom (sl.6), koji jamče da je proizvod u potpunosti razgradiv u vodi ili tlu bez negativnog utjecaja na okoliš. U tab.10 dan je pregled norma prema kojima se vrši određeni certifikacijski postupak za dobivanje prethodno navedenih oznaka [43].

Američki Institut za biorazgradive proizvode nudi certifikacijski postupak baziran na ASTM D6400 normi i nakon uspješno provedenog postupka certificiranja proizvodi mogu biti označeni znakom prikazanim na sl.7 [44].

Japansko udruženje za bioplastiku nudi certifikacijski postupak baziran



Sl.7 Certifikacijski znak američkog Instituta za biorazgradive proizvode [44]

na ISO 14851, OECD 301C, JIS K 6950 normama i nakon uspješno provedenog postupka certificiranja proizvodi mogu biti označeni znakom prikazanim na sl.8 [45].



Sl.8 Certifikacijski znak japanskog udruženja za bioplastiku [45]

Certificiranje materijala izrađenih od biorazgradivih polimera daje proizvodima razne prednosti. Osim što potrošačima pruža informacije o svojstvima proizvoda odnosno materijala od kojih je načinjen, omogućuje i jednostavnije sortiranje i rukovanje proizvodom na kraju njegovog životnog ciklusa te pruža garanciju kvalitete proizvoda.

Neki primjeri biorazgradivih polimera koji se upotrebljavaju u tekstilnoj industriji, a prošli su jedan od postupaka certifikacije su sljedeći:

- *Ingeo*TM biopolimer, tvrtke *NatureWorks LLC*, ocijenjen je kao prikladan za kompostiranje od strane: DIN CERTCO organizacije prema normi EN 13432,

Američkog instituta za biorazgradive proizvode prema normi ASTM 6400 i Japanskog instituta za normizaciju (JIS) prema *GreenPla* zahtjevima za certifikaciju biorazgradivih polimera [46];

- Lenzing Viscose[®] i Tencel[®] ocijenjeni su kao prikladni za kompostiranje od strane DIN CERTCO organizacije prema normi EN 13432, a Lenzing Viscose[®], TENCEL[®], i Lenzing Modal[®] ocijenjeni su kao prikladni za kućno kompostiranje od strane Vinçotte organizacije za certifikaciju [47].

6. Zaključak

Održivi razvoj i usmjerenost prema zaštiti okoliša danas su neizbježni te su postali dio svakodnevnog života. Potrošači su sve više usmjereni na ekološke aspekte proizvoda i načine njihovog zbrinjavanja. Problemi vezani uz gomilanje otpada danas su sveprisutni, zakoni glede gospodarenja otpadom i očuvanja okoliša sve stroži, a zalihe fosilnih goriva koje se upotrebljava za proizvodnju većine sintetičkih polimera sve manje. Korištenjem biorazgradivih polimera, umjesto sintetičkih koji to nisu, osobito onih dobivenih iz obnovljivih izvora, u mnogim područjima gospodarstva može se značajno doprinijeti zaštiti okoliša.

Već prilikom razvoja i pojave prvih biorazgradivih polimera, mnoge organizacije za normizaciju počele su razvijati i metode prikladne za određivanje njihove biološke razgradnje u okolišu i postojećim sustavima za zbrinjavanje otpada. Razlog tome je nužnost da biorazgradnja bude potpuna jer u suprotnom djelomično razgrađeni polimeri mogu imati štetno djelovanje za okoliš. S druge strane, na tržištu su se pojavili proizvodi koje su proizvođači, iz marketinških razloga, reklamirali biorazgradivima i sigurnim za okoliš, iako to često nisu bili. Trenutno dostupne metode ispitivanja biorazgradivosti polimera odnose se na plastiku i ambalažu te sirovine i aditive potrebne za njihovu

proizvodnju, a sustav certificiranja odnosi se u prvom redu za ocjenjivanje mogućnosti kompostiranja (kompostabilnost) budući da je kompostiranje jedna od prikladnijih metoda zbrinjavanja biootpada ukoliko ne postoji mogućnost recikliranja istog. Industrija biorazgradivih polimera ima pozitivnu budućnost te se očekuje njihova sve veća upotreba u različitim područjima. Stoga se javlja i potreba za prilagodbom postojećih normiranih metoda ispitivanja i ocjenjivanja biorazgradivosti, ali i za iznalaženjem novih postupaka i sustava certificiranja prilagođenih novim primjenama takvih polimera.

Literatura:

- [1] Baljit Singh B., N. Sharma: Mechanistic implications of plastic degradation, *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 561-584
- [2] Vroman I., L. Tighzert: Biodegradable Polymers, *Materials* 2 (2008) 307-344
- [3] Pillai C.K.S.: Recent advances in biodegradable polymeric materials, *Material Science and Technology* 30 (2014) 5, 558-566
- [4] Luckachan G.L., C.K.S. Pillai: Biodegradable polymers – a review on recent trends and emerging perspectives, *Journal of Polymers and the Environment* 19 (2011) 3, 637-676
- [5] Bastioli C.: *Handbook on biodegradable polymers*, 2nd Edition, Smithers Rapra Press, Shrewsbury, 2014
- [6] Mohan S.K., T. Srivastava: Microbial deterioration and degradation of polymeric materials, *Journal of Biochemical Technology* 2 (2010) 4, 210-215
- [7] Katarzyna L., L. Grażyna: Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers - a Review, *Polish Journal of Environmental Studies* 19 (2010) 2, 255-266
- [8] Muthu S.S.: *Assessing the Environmental Impact of Textiles and the Clothing Supply Chain*, Woodhead Publishing, 2014
- [9] Krzan A., S. Hemjinda, S. Mierthus, A. Corti, E. Chiellini: Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastic, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 2819-2833
- [10] Scott G.: *Polymers and the environment*, Royal Society of Chemistry, 1999
- [11] Andrady AL: Assessment of environmental biodegradation of synthetic polymers, *Journal of Macromolecular Science, Polymer Reviews* 34 (1994) 25-76
- [12] Hromiš N: Razvoj biorazgradivog aktivnog ambalažnog materijala na bazi hitozana: sinteza, optimizacija svojstava, karakterizacija i primena, Univezitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Doktorska disertacija
- [13] Falkiewicz-Dulik M., K. Janda, G. Wypych: *Handbook of Material Biodegradation, Biodeterioration, and Biostabilization*, ChemTec Publishing, Toronto, 2010
- [14] Ashwin Kumar A., K. Karthick, K.P. Arumugam: Properties of Biodegradable Polymers and Degradation for Sustainable Development, *International Journal of Chemical Engineering and Applications* 2 (2011) 3, 164-167
- [15] Makhijani K. et al.: Biodegradability of Blended Polymers: A Comparison of Various Properties, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45 (2015) 16, 1801-1825
- [16] Chauhan A.: Environment-friendly biodegradable polymers and their applications, *Malaysian Polymer Journal* 7 (2012) 2, 62-67
- [17] *Plastic Waste in the Environment – Final Report for European Commission DG Environment*, dostupno na: <http://www.ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/plastics.pdf>, pristupljeno 20.04.2017.
- [18] Nampoothiri K.M. et al.: An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresource Technology* 101 (2010) 22, 8493-8501
- [19] Sivan A.: New perspectives in plastic biodegradation, *Current Opinion in Biotechnology* 22 (2011) 3, 422-426
- [20] NN 80/13 Zakon o normizaciji
- [21] Hrvatski zavod za norme: Vrste norma, dostupno na: <http://www.hzn.hr/default.aspx?id=104>, pristupljeno 24.04.2017.
- [22] Rujnić-Sokele M.: Hoće li biorazgradive vrećice spasiti okoliš?, *Polimeri* 32 (2011.) 3-4, 143-146
- [23] Steinbüchel A.: *Biopolymers, Vol.10, General Aspects and Special Applications*, Wiley-Blackwell, 2003
- [24] Strum R.N.: Biodegradable of Nonionic Surfactants: Screening Test for Predicting Rate and Ultimate Biodegradation, *Journal of the American Oil Chemists Society* 50 (1973) 5, 159-167
- [25] ISO 14582 Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium -- Method by analysis of evolved carbon dioxide
- [26] ISO 14851 Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium -- Method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer
- [27] Kapanen A.: Ecotoxicity assessment of biodegradable plastics and sewage sludge in compost and in soil, Academic dissertation in Microbiology, Faculty of Agriculture and Forestry of the University of Helsinki, 2012
- [28] Song J. H. et al.: Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics, *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 364 (2009), 2127-2139
- [29] ISO 14855-1 Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions -- Method by analysis of evolved carbon dioxide -- Part 1: General method
- [30] ISO 14855-2 Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions -- Method by analysis of evolved carbon dioxide -- Part 2: Gravimetric measurement of carbon dioxide evolved in a laboratory-scale test
- [31] ISO 16929 Plastics -- Determination of the degree of disintegration of plastic materials under defined composting conditions in a pilot-scale test
- [32] ISO 20200 Plastics -- Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test

- [33] ISO 17556 Plastics -- Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved
- [34] ISO 14853 Plastics -- Determination of the ultimate anaerobic biodegradation of plastic materials in an aqueous system -- Method by measurement of biogas production
- [35] ISO 15985 Plastics – Evaluation of the ultimate anaerobic biodegradability and disintegration under high solids anaerobic digestion conditions– Method by analysis of released biogas
- [36] Rujnić-Sokele R.: Istine i zablude o bioplastici, *Polimeri* 28 (2007.) 3, 178-181
- [37] EN 13432 Packaging -- Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation -- Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging
- [38] Horvat P., A. Kržan: Certification of bioplastic, *Plastice, Innovative value chain development for sustainable plastics in Central Europe*, 2012
- [39] Kržan A., S. Hemjinda, S. Mierus, A. Corti, E. Chiellini: Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 12, 2819-2833
- [40] Plastice: Bioplastice – Opportunity for the Future, dostupno na: http://www.central2013.eu/fileadmin/user_upload/Downloads/outputlib/Plastice_Bioplastics_Opportunity_for_the_Future_web.pdf, pristupljeno: 03.05.2017.
- [41] Certification Scheme: Products made of compostable materials, European Bioplastic, dostupno na: http://www.okcompost.be/data/pdf-document/Seedling_%20Certification_%20Scheme_Jan%202016.pdf, pristupljeno: 07.05.2017.
- [42] DIN CERTCO tijelo za organizacije, dostupno na: <http://www.din-certco.de/en/dincertco/home.jsp>, pristupljeno: 06.05.2017.
- [43] Vincotte tijelo za certifikaciju, dostupno na: <https://www.vincotte.com/home/>, pristupljeno: 06.05.2017.
- [44] Biodegradable products Institute, dostupno na: <http://www.bpi-world.org/>, pristupljeno: 07.05.2017.
- [45] Japansko udruženje za bioplastiku, dostupno na: <http://www.jbpaweb.net/english/english.htm>, pristupljeno: 07.05.2017.
- [46] Renewing Ingeo: End-of-Life Options – Composting, dostupno na: <http://www.natureworksllc.com/The-Ingeo-Journey/End-of-Life-Options/Composting>, pristupljeno: 20.05.2017.
- [47] Lenzing, Ecological responsibility, Eco-labels and awards, dostupno na: <http://www.lenzing.com/en/responsibility/ecological-responsibility/eco-labelsawards.html>, pristupljeno: 20.05.2017.

SUMMARY

Standardization of testing methods of polymer biodegradation and certification

T. Vukelić, M. Pavunc Samaržija, E. Vujasinović

Many polymeric materials that are now used for a wide range of products and in different industries are often based on environmentally stable synthetic polymers derived from fossil fuels. Intensive use of products made of such polymers resulted in accumulation of large quantities of non-degradable waste in the environment. Increasingly stricter laws on waste management and ecological system protection have led to development of products made from biodegradable polymers, and thus to new product management opportunities at the end of its life cycle with the aim of contributing to sustainable development. However, to make these new polymers safe for the environment it is essential that their biodegradation is complete and that full biodegradability testing is based on standardized methods.

Key words: biodegradable polymers, biodegradation, standardization, certification

University of Zagreb, Faculty of Textile Technology

Department of Materials, Fibers and Textile Testing

Zagreb, Croatia

e-mail: tanja.vukelic@ttf.hr; marijana.pavunc@ttf.hr, edita.vujasinovic@ttf.hr

Received March 1, 2017

Normung der Methoden zur Prüfung der biologischen Abbaubarkeit von Polymeren und des Zertifizierungsprozesses

Viele polymere Materialien, die heute für eine breite Palette von Produkten und in verschiedenen Industrien verwendet werden, basieren häufig auf umweltstabilen synthetischen Polymeren, die aus fossilen Brennstoffen stammen. Die intensive Verwendung von Produkten aus solchen Polymeren führte zur Anhäufung von großer Mengen von nicht abbaubaren Abfällen in der Umwelt. Immer strengere Gesetze zur Abfallwirtschaft und zum Schutz des ökologischen Systems führten zur Entwicklung von Produkten aus biologisch abbaubaren Polymeren, und somit zu neuen Produkt-Management-Möglichkeiten am Ende des Lebenszyklus mit dem Ziel, den Beitrag zur nachhaltigen Entwicklung zu leisten. Um diese neuen Polymere für die Umwelt unschädlich zu machen, ist es jedoch wichtig, dass ihr biologischer Abbau abgeschlossen ist und dass die Kontrolle der vollständigen biologischen Abbaubarkeit auf standardisierten Methoden beruht.