

Anaerobní rozklad PVA a jeho směsí s vybranými polysacharidy

Bc. Simona Honsová

Diplomová práce
2006



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

ABSTRAKT

Abstrakt česky

Polyvinyl alkohol je jedním ze synteticky vyrobených polymerů, který je rozpustný ve vodě a je široce používán v průmyslu. V přírodě je rozložitelný jen velmi málo a pomalu. Proto se ve své diplomové práci zabývám anaerobní biodegradací PVA.

Otestovat nové zařízení pro sledování anaerobního rozkladu organických látek bylo prvním cílem této práce. Druhým cílem bylo provést testy biologické rozložitelnosti u PVA, Gellan gumu, Xanthan gumu, Xanthanu potravinářského a na závěr navrhnout vhodný poměr směsí PVA, Xanthan gumu, Hykolu a glycerinu a otestovat vyrobené fólie obsahující tyto zmiňované směsi. Ze třech druhů fólií byla nejvíce rozložitelná fólie obsahující 70% PVA, 15% glycerinu a 15% Hykolu, a to ze 63%. Menšího anaerobního rozkladu bylo dosaženo u fólie obsahující 70% PVA, 15% glycerinu, 7,5% Hykolu a 7,5% Xanthanu – 51%. Nejméně rozložitelná byla fólie obsahující 70% PVA, 15% glycerinu a 15% Xanthanu – 45%.

Klíčová slova: Polyvinyl alkohol, polysacharidy, biodegradace, anaerobní, PVA fólie, Gellan, Xanthan

Abstrakt ve světovém jazyce (v angličtině)

Polyvinylalcohol is one of the man-made soluble polymers widely used in some industrial fields. It is slowly degradable in the common environment so that the anaerobic biodegradation of PVA is studied in this dissertation.

The first aim of the thesis was testing a new apparatus for monitoring an aerobic degradation of organic substances. The second aim was carry out a test of biological degradation of PVA, Gellan gum, Xanthan gum, food Xanthan and finally suggest a suitable rate of mixture of PVA, Xanthan, Hykol and glycerine and testing films made from these mixtures. The best biodegradable film was film consisting of 70% PVA, 15% glycerine and 15% Hykol - 63% biodegradability. Worse biodegradable film was film consisting of 70% PVA, 15% glycerine, 7,5% Hykol and 7,5% Xanthan – 51% biodegradability. The worst biodegradable film was film consisting of 70% PVA, 15% glycerine and 15% Xanthan – 45% biodegradability.

Keywords: Polyvinyl alcohol, polysaccharides, biodegradability, anaerobic, PVA films, Gellan, Xanthan

Motto:

„Existuje jediný kousek ve vesmíru, který můžeš s jistotou zlepšit, a to jsi ty sám.“

Huxley Aldous.

Chtěla bych poděkovat vedoucí své diplomové práce Ing. Marii Dvořáčkové, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a připomínky, které mi poskytla v průběhu diplomové práce. Děkuji i všem ostatním pracovníkům Ústavu technologie životního prostředí a chemie za vytvoření dobrých podmínek pro vypracování diplomové práce, za jejich ochotu a vstřícnost.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení Vedoucího diplomové práce a ředitele ústavu. V případě publikace budu uvedena jako spoluautor.

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

Ve Zlíně dne 20. května 2006

.....

podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	7
I. TEORETICKÁ ČÁST	8
1 BIODEGRADACE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ	9
1.1 BIODEGRADACE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ ROZPUSTNÝCH VE VODĚ	10
1.2 OBECNÉ FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ BIODEGRADACI POLYMERNÍCH LÁTEK	10
2 ANAEROBNÍ BIODEGRADACE POLYMERNÍCH LÁTEK	11
2.1 MECHANISMUS ANAEROBNÍHO ROZKLADU.....	11
2.2 JEDNOTLIVÁ STÁDIA ANAEROBNÍHO ROZKLADU	12
2.3 MIKROORGANISMY ANAEROBNÍHO ROZKLADU	13
2.4 POROVNÁNÍ ANEROBNÍCH A AEROBNÍCH PROCESŮ.....	14
2.4.1 Výhody a nevýhody anaerobního procesu	14
2.5 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ ANAEROBNÍ ROZKLAD.....	15
3 PVA A MOŽNOST JEHO POUŽITÍ PRO PŘÍPRAVU BIODEGRADABILNÍCH PLASTŮ	18
3.1 VÝROBA PVA	18
3.2 OBECNÉ VLASTNOSTI PVA	20
3.3 SPEKTROSKOPICKÉ VLASTNOSTI PVA.....	22
3.4 POUŽITÍ PVA	24
3.5 BIOROZLOŽITELNOST PVA	25
3.5.1 Anaerobní rozklad polyvinylalkoholu	26
3.6 MODIFIKACE PVA	27
3.6.1 Kolagenový hydrolyzát.....	28
3.6.2 Škrob	29
3.6.3 Gellan.....	31
3.6.4 Xanthan	33
II. CÍLE DIPLOMIOVÉ PRÁCE	37

III. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
4 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A MATERIÁLY	40
4.1 CHEMIKÁLIE	40
4.2 BIOLOGICKÝ MATERIÁL	41
4.3 MINERÁLNÍ MEDIUM	41
4.4 TESTOVANÉ VZORKY	41
4.4.1 Příprava fólií.....	42
5 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ, APARATURA	43
5.1 PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ	43
5.2 APARATURA	44
6 METODY STANOVENÍ.....	44
6.1 STANOVENÍ ANAEROBNÍHO ROZKLADU	44
6.1.1 Podmínky při sledování anaerobního rozkladu pomocí plynové chromatografie	45
6.2 STANOVENÍ SUŠINY KALU.....	46
6.3 STANOVENÍ CELKOVÉHO ORGANICKÉHO UHLÍKU	46
7 ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ	46
7.1 Bilance CH ₄ a CO ₂ při sledování anaerobních rozkladů v lahvích metodou odběru vzorků plynné fáze a jejich analýzou C-C	46
IV. VÝSLEDKY A DISKUSE	55
ZÁVĚR.....	91
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	93
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	97
SEZNAM OBRÁZKŮ	98
SEZNAM TABULEK	100

ÚVOD

Ve 21. století je otázka znečištění životního prostředí stále více a více diskutovaným tématem a toto téma se zároveň řadí mezi jedno z nejožehavějších.

V posledních desetiletích zaznamenala výroba plastů velký rozvoj. Je to dáno především tím, že tyto materiály mají dobré chemické i fyzikální vlastnosti (pevnost, trvanlivost, izolační a antikorozi vlastnosti) a jsou také ekonomicky výhodné. Tyto vlastnosti je předurčují k náhradě klasických materiálů jako je dřevo, sklo, kovy či papír.

Zvětšující se výroba plastů s sebou logicky nese i jednu nevýhodu - větší množství plastových odpadů. Likvidace těchto odpadů je velmi frekventované a problematické téma, neboť plasty se po skončení své životnosti stávají nerozložitelným odpadem, který je odolný vůči mikrobiálnímu rozkladu. Většina plastových odpadů (obaly) je ukládána na skládky, což představuje velký problém pro životní prostředí. Řešením tohoto problému je jednak omezování samotného vzniku odpadů, dále jejich recyklace a využívání jako zdroje druhotných surovin, což je ovšem obtížný proces zejména kvůli třídění a následnému zpracovávání plastů, a také kvůli ekonomické nevýhodnosti. Dalším řešením, z mého pohledu nejperspektivnějším, je výroba tzv. biorozložitelných polymerů, které jsou po skončení své životnosti snadno degradovatelné pomocí mikroorganismů. V současné době má již mnoho zemí ve své legislativě ustanovené, že obalové materiály musí být biologicky odstranitelné.

Existuje několik možností výroby biologicky rozložitelných polymerů. Jednak je to chemická modifikace polymerů, dále tzv. plnění, tedy smíchání plastu s biologicky snadno rozložitelnou látkou – biopolymerem. Jako biopolymery se nejčastěji používá škrob, celulóza, bílkovinný hydrolyzát aj.

Některé typy syntetických polymerů rozpustných ve vodě jsou biodegradovatelné, proto se věnuje této problematice velká pozornost. Jedním ze synteticky vyrobených, ve vodě rozpustných polymerů, je polyvinylalkohol. Ve své práci se zabývám biodegradací PVA mikroorganismy, a to za anaerobních podmínek ve vodním prostředí. Vedle studie biorozložitelnosti samotného PVA tato práce dále zkoumá anaerobní rozklad PVA ve směsi s lehce rozložitelnými biopolymery – polysacharidy (Gellan, Xanthan).

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BIODEGRADACE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ

Plastové výrobky, především obaly, mají vedle svých výhod také jednu významnou nevýhodu – po použití a splnění své funkce se stávají nerozložitelným odpadem. Z hlediska ochrany životního prostředí nastává tedy problém v tom, že se hromadí v prostředí a nezačlení se do přírodního koloběhu. Tyto syntetické polymery (plasty) se přirozenou biologickou cestou neodbourávají prakticky vůbec, nebo v lepším případě se sice odbourají, ale v časovém intervalu, který přesahuje dnešní environmentální zájmy.

Z těchto důvodů se v dnešní době upřednostňují tzv. biodegradabilní polymery, které mají podobné vlastnosti jako přírodní polymery. Během používání by měly být stále a jakmile ukončí svou životnost, tak by se měly rozložit.

Biodegradace je proces přírodního charakteru, při kterém jsou organické látky rozkládány na látky jednodušší a dochází tak k začlenění těchto látek do elementárních cyklů. Hlavní úlohu při biodegradaci hrají mikroorganismy, které jsou schopné organické látky přeměnit až na minerální sloučeniny (CO_2 , CH_4 , H_2O) a to díky činnosti svých enzymů.

Biodegradabilní polymery jsou v dnešní době velmi žádané a používané. To dokazuje mj. jejich světová spotřeba, která stále vzrůstá. Zatímco v roce 1996 činila 14 milionů kg, v roce 2001 již nabyla hodnoty 68 milionů kg. Biodegradabilní polymery by se měly uplatnit zejména při výrobě balících materiálů (potravinové obaly, pytle na odpadky, folie, vrstvený papír), hygienických produktů, spotřebního zboží či folií využívaných v zemědělství [1].

Je mnoho možností jak zvýšit biologickou rozložitelnost polymeru. Je možné změnit chemickou stavbu polymeru, např. kopolymerací, zavedením funkčních skupin, změnou struktury apod. a tím splnit požadavek primárního biologického rozkladu. Další možností je smíchání plastu (tzv. plnění) s lehce rozložitelnou látkou – biopolymerem (plnivem), který je díky své struktuře lehce biologicky rozložitelný. Tímto se usnadní rozštěpení polymeru na menší fragmenty, které jsou poté lépe napadnutelné mikroorganismy. Tato plniva musí být především levná a nesmí negativně ovlivňovat mechanické vlastnosti konečného výrobku. Pokud je to možné, je velmi výhodné použít k těmto účelům odpadních materiálů. Nejčastěji používanými plnivy jsou hlavně rostlinné materiály, především škrob, ale také např. celulóza. Potenciálním plnivem se v posledních letech jeví mj. hydrolyzáty získávané z odpadních bílkovinných materiálů. Ve své práci se

budu zabývat rozkladem PVA a jeho směsí s vybranými polysacharidy - Gellany a Xanthany.

1.1 Biodegradace polymerních materiálů rozpustných ve vodě

Mezi různými syntetickými a polosyntetickými polymerními materiály představují polymery rozpustné ve vodě oblast, která je hlavním zdrojem znečištění vodních toků, řek a také mořských ekosystémů. Díky svojí rozpustnosti totiž mohou přímo zasahovat do životního cyklu vodních organismů. Například mohou omezit až pozměnit koloběh výměny plynů mezi ekosystémy a tím vážně narušit jejich rovnováhu [2].

1.2 Obecné faktory ovlivňující biodegradaci polymerních látek

Molekulová hmotnost

Dlouhé řetězce a velké molekulové hmotnosti ještě nemusí bránit biodegradaci. Existuje ovšem obecný vztah mezi průměrnou molekulovou hmotností polymerů a jejich sklonem k biodegradaci: čím kratší řetězec, tím větší ochota k biorozkladu [3, 4, 5].

Chemická struktura polymeru

Biodegradabilní syntetické polymery by měly tvořit stavební jednotky, které jsou spojeny vazbami štěpitelnými extracelulárně za účasti hydrolytických enzymů. Chemická struktura těchto polymerů musí být podobná přírodním polymerům, tím je zvýšena možnost adaptace mikroorganismu a rozklad dané látky jeho enzymy. Rychlost biodegradace je ovlivněna také síťováním a větvením řetězce polymerní molekuly, kdy dochází ke zpomalování či úplnému zastavení biodegradčního procesu [6]. Krystalické a semikrystalické uspořádání polymerů snižuje schopnost enzymů pronikat do polymeru a tím i rychlost biodegradace [7, 8].

Vliv na rychlost odbourávání mají také funkční skupiny. Látky obsahující skupiny -OH, -CH₂OH jsou dobře odstranitelné, naopak skupiny -Cl, -NO₂, -NH₂, -SO₃H zpomalují degradaci [9].

Hydrofilnost polymeru

Ve vodě rozpustné syntetické polymery (např. PVA) jsou lépe rozložitelné než nerozpustné polymery se srovnatelnou molekulovou hmotností. Pokud se zlepší hydrofilnost polymeru nebo smáčivost povrchu chemickou modifikací, tak se zvýší i

biorozložitelnost tohoto polymeru. Rozpustnost polymeru ve vodě usnadňuje přístup mikroorganismů k substrátu a zajišťuje příznivé prostředí pro enzymatické degradační reakce.

Vlastnosti prostředí

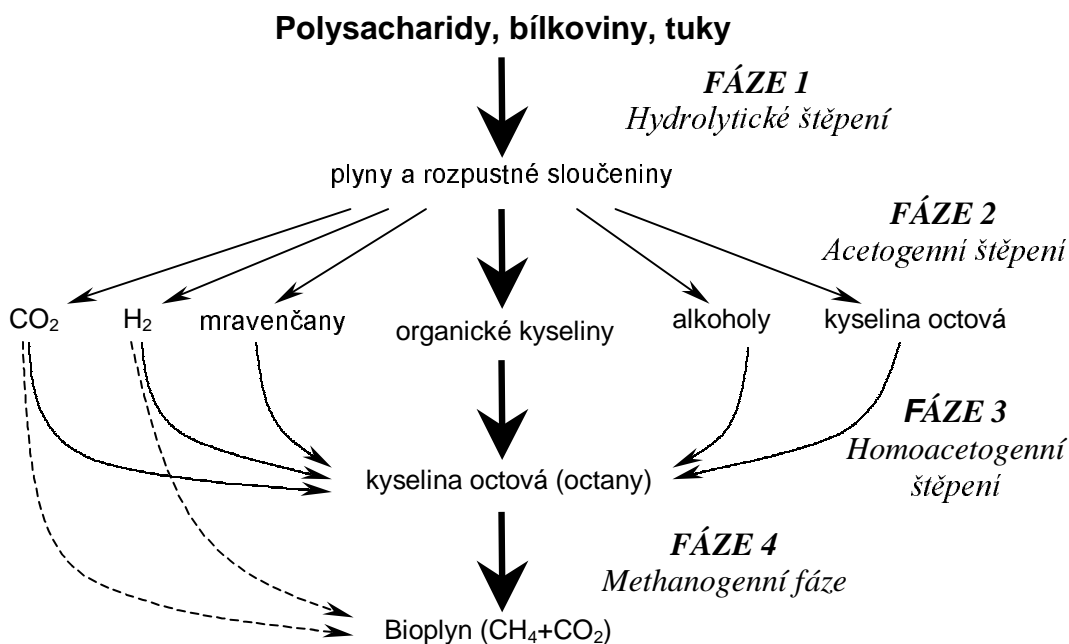
Pro rozklad polymerů je ve většině případů nutná přítomnost několika enzymů, které často nejsou produkovány pouze jedním druhem mikroorganismů. Dobrá biodegradabilita polymeru je určena prostředím, ve kterém se nachází, a ve kterém koexistují všechny mikrobiální druhy potřebné pro úplný rozklad daného polymeru. Koexistencí několika takových mikrobiálních druhů, kde produkty jedné kultury slouží jako substrát pro jinou, pak může být polymer zcela využit jako zdroj energie a může tedy být úplně biologicky rozložen [4]. Fyzikální vlastnosti prostředí (pH, vlhkost, teplota) obvykle více než na plast působí na činnost přítomné mikroflóry.

2 ANAEROBNÍ BIODEGRADACE POLYMERNÍCH LÁTEK

2.1 Mechanismus anaerobního rozkladu [10]

Anaerobní rozklad je soubor dílčích, na sebe navazujících biologických procesů, na kterých se podílí několik základních skupin anaerobních mikroorganismů.

Rozklad organických látek až na konečné produkty – metan a oxid uhličitý – vyžaduje jejich koordinovanou metabolickou součinnost. Produkt jedné skupiny mikroorganismů se stává substrátem skupiny druhé a proto nedostatečná aktivita i jen jedné skupiny může způsobit porušení dynamické rovnováhy v celém systému a sníží účinnost procesu.



Obr.1 Schéma anaerobního biologického rozkladu [11]

2.2 Jednotlivá stádia anaerobního rozkladu [10]

Celkový průběh anaerobního rozkladu lze rozlišit na stadium hydrolýzy, acidogeneze, acetogeneze a methanogeneze (viz. obr. 1). Soubor těchto jednotlivých stádií rozkladu bývá zahrnován pod pojmem „metanizace“, což je jinými slovy soubor procesů, při nichž směsná kultura mikroorganismů postupně rozkládá biologicky rozložitelnou organickou hmotu bez přístupu vzduchu. Konečnými produkty metanizace jsou vzniklá biomasa, plyny (CH₄, CO₂, H₂, N₂, H₂S) a nerozložený zbytek organické hmoty, který je již z hlediska hygienického a senzorického nezávadný pro prostředí, tj. je již stabilizován.

Hydrolýza

Je prvním stádiem rozkladu, při kterém jsou rozkládány makromolekulární rozpuštěné i nerozpuštěné organické látky (polysacharidy, lipidy, proteiny) na nízkomolekulární látky rozpustné ve vodě pomocí extracelulárních hydrolytických enzymů. Vznikající nízkomolekulární látky jsou na rozdíl od vysokomolekulárních schopny transportu dovnitř buňky.

Acidogeneze

Produkty hydrolyzy - nízkomolekulární látky, jsou uvnitř buňky rozkládány na jednodušší organické látky (kyseliny, alkoholy, CO_2 , H_2). Fermentací těchto látek se tvoří řada konečných redukovaných produktů, které jsou závislé na charakteru počátečního substrátu a na podmínkách prostředí. Při nižším parciálním tlaku vodíku jsou produkovány kyselina octová, H_2 , CO_2 , při vyšší koncentraci vodíku jsou tvořeny vyšší organické kyseliny než kyselina octová, mléčná kyselina, ethanol a pod.

Acetogeneze

V tomto stádiu probíhá oxidace látek vzniklých při acidogenezi na H_2 , CO_2 a kyselinu octovou. Velmi důležitou skupinou jsou syntrofní acetogenní mikroorganismy produkující vodík z důvodu rozkladu organických kyselin vyšších než octová (hlavně propionová kyselina), alkoholu a některých aromatických sloučenin. Protože přebytek jimi produkováného vodíku inhibuje činnost těchto mikroorganismů, je velmi důležitá jejich těsná součinnost s dalšími skupinami mikroorganismů, které tento vyprodukovaný vodík spotřebovávají (methanogeny, sulfát redukující bakterie).

Methanogeneze

Methanogenní mikroorganismy rozkládají pro ně přijatelné substráty, což jsou některé jedouhlikaté látky (methanol, kyselina mravenčí, methylaminy, CO_2 , H_2) a z víceuhlíkatých pouze kyselina octová. Konečnými produkty rozkladu jsou methan a oxid uhličitý.

2.3 Mikroorganismy anaerobního rozkladu [12]

Mikroorganismy, podílející se na rozkladném procesu, lze rozdělit do čtyř skupin:

1. hydrolytické a fermentační bakterie odpovědné za první dva kroky anaerobního rozkladu, hydrolyzu a acidogenezi
2. acetogenní bakterie odpovědné za acetogenezi
3. hydrogentrofní methanogenní mikroorganismy, tvořící methan z CO_2 a H_2
4. acetotrofní methanogenní mikroorganismy, jež se podílí na tvorbě methanu z kyseliny octové

Anaerobní mikroorganismy produkující methan patří mezi nejstarší živé organismy na Zemi. Pro všechny druhy methanogenních organismů je kyslík prudkým jedem a to i ve

velmi nízkých koncentracích. Nikde v přírodě nelze nalézt methanogenní kultury jako samostatná společenství, neboť tyto mikroorganismy se úspěšně množí právě jen ve směsných kulturách, v nichž jim jejich symbionti zajišťují nejen energetické zdroje, ale i trvale bezkyslíkaté prostředí [13].

2.4 Porovnání anaerobních a aerobních procesů [10]

Z bilance energie vyplývá:

1. Při aerobních procesech je přibližně 60 % energie spotřebováno na syntézu nové biomasy a 40 % se ztrácí ve formě reakčního tepla.
2. Při anaerobních procesech je téměř 90 % energie obsažené v substrátu zachováno ve vzniklém bioplynu, 5 až 7 % je spotřebováno na růst nové biomasy a 3 až 5 % se ztrácí ve formě reakčního tepla.

Z bilance uhlíku vyplývají následující závěry:

1. Při aerobních procesech je asi 50 % uhlíku ze substrátu proměněno v biomasu a 50 % v CO₂.
2. Při anaerobních procesech přechází asi 95 % uhlíku ze substrátu do bioplynu a 5 % do biomasy.

2.4.1 Výhody a nevýhody anaerobního procesu [10]

Z technologického hlediska představují anaerobní procesy energeticky málo náročné metody anaerobní stabilizace kalů a anaerobního čištění odpadních vod. Odstranění jednotkového množství znečištění anaerobním způsobem je vždy ekonomicky výhodnější než aerobním způsobem.

Výhody:

1. Nízká spotřeba energie. Na rozdíl od aerobních procesů se nevynakládá energie na aeraci, navíc je anaerobní proces za optimálních podmínek energeticky aktivní (vytvoří se bioplyn).
2. Nižší produkce biomasy. Produkce anaerobní biomasy je asi desetkrát nižší ve srovnání s produkcí aerobní biomasy. Anaerobní kal nemusí být již dále stabilizován.
3. Nízké požadavky na živiny.
4. Možnost udržet vysokou koncentraci biomasy v reaktoru.
5. Nízká reakční rychlost.

Nevýhody:

1. Relativně vysoká koncentrace organických látek na odtoku. Ve většině případů je nutno odtok z anaerobních reaktorů aerobně dočistit před vypouštěním do recipientu.
2. Citlivost methanogenních bakterií na změny životních podmínek (nízké růstové rychlosti anaerobních mikroorganismů, zejména methanogenních bakterií).
3. Dlouhá doba zpracování anaerobních procesů.

2.5 Faktory ovlivňující anaerobní rozklad

Anaerobní rozklad organických látek je ovlivněn řadou faktorů, které buď přímo nebo nepřímo mění životní prostředí anaerobních mikroorganismů (teplota, pH, nutrienty, toxické látky atd.)

Vliv teploty [10]

Teplota patří mezi nejvýznamnější faktory, které ovlivňují rychlost růstu mikroorganismů. Teplota ovlivňuje anaerobní procesy podobně jako jiné biochemické reakce - s rostoucí teplotou (do určité míry) vzrůstá rychlost všech procesů probíhajících při methanizaci. Proto také vyhřívané reaktory vykazují kratší dobu zdržení. Nachaiyasit et al. [14] zkoumali vliv teploty na anaerobní biologický rozklad, kdy odstraněné množství substrátu (vyjádřeno v CHSK) při 35°C bylo považováno za 100%. Při snížení teploty na 25°C klesla účinnost procesu o 5%, při 15°C již o 20%.

Teplota podstatně ovlivňuje hlavně interakce mezi jednotlivými druhy mikroorganismů. Vliv teploty na každý organismus je jiný, a proto má teplota rozhodující úlohu ve složení směsných kultur. Mikrobiální tvorba methanu probíhá v širokém teplotním rozmezí od 4 – 65°C. Většina anaerobních reaktorů pro stabilizaci kalů a pro čištění odpadních vod pracuje v mesofilní oblasti (30-45°C), část v termofilní oblasti (45-60°C).

Anaerobní rozklad je charakterizován řadou následných rozkladných procesů (hydrolyza, acidogeneze, acetogeneze, metanogeneze). Takto probíhá anaerobní rozklad za mesofilních i za termofilních podmínek. Hlavní rozdíl mezi mesofilním a termofilním procesem je v reakční rychlosti jednotlivých stupňů rozkladu. Obecně reakční rychlost s rostoucí teplotou vzrůstá, ale každá reakce může mít jinou teplotní závislost.

Výhody a nevýhody termofilního procesu:

Jako nevýhody termofilních procesů se uvádějí zvýšené náklady spojené s ohřevem na vyšší teplotu a na nutnou izolaci. Obecně je termofilní proces považován za méně stabilní než mesofilní. Za hlavní důvody nestability se pokládají: náhlé změny teploty, přerušování živiny, šokové zatížení a vyšší koncentrace mastných kyselin v odtoku z reaktoru.

Výhody lze shrnout do třech bodů:

1. zvýšení rychlosti rozkladu org. látek
2. zvýšení účinnosti, tj. hloubky rozkladu org. látek
3. zvýšený hygienizační účinek procesu, tj. snížení obsahu patogenních zárodků

Vliv pH

Koncentrace vodíkových iontů (jejímž měřítkem je pH) je dalším z důležitých faktorů ovlivňujících průběh biologických procesů. Mechanismus účinku pH je velmi složitý a rozdílný pro různé mikroorganismy. Různé skupiny mikroorganismů mají různé optimální hodnoty pH pro svůj růst. Obecně můžeme říci, že aktivita mikroorganismů závisí na pH a je inhibována, pokud je hodnota pH mimo rozsah optimální pro růst daného mikroorganismu. Extrémně nízké, nebo naopak vysoké hodnoty pH působí přímo inhibičně na mikroorganismy. Optimální pH růstu methanogenních mikroorganismů leží v neutrální oblasti s přípustným rozmezím závislým na druhu organismu; pro většinu vyhovuje 6,2-7,8. Optimální pH u čistých kultur se u jednotlivých druhů liší, většina druhů nejlépe roste v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí. Nejčastější příčinou výkyvu pH je jeho pokles vlivem přetížení anaerobního kalu, kdy produkce nižších mastných kyselin rychlejšími mikroorganismy acidogenní fáze je vyšší, než jejich spotřeba v acetogenní a methanogenní fázi a tím dochází k jejich akumulaci v systému. Ke snížení pH může také dojít následkem inhibice methanogenních bakterií buď toxickou látkou nebo teplotou [10].

Vliv složení substrátu

Pro optimální průběh anaerobního rozkladu je nutný vyvážený poměr N a P k organickému uhlíku. Dusík a fosfor jsou životně důležité prvky pro bakteriální růst. Minimální koncentrace dusíku má být 2,5% v sušině kalu, u fosforu 0,5%. Poměr dusíku a fosforu k organickým látkám C : N : P při anaerobním rozkladu má být 100 : 1 : 0,2 [11, 15]. Tento poměr je vzhledem k pomalému růstu anaerobních mikroorganismů mnohem nižší než u aerobních procesů (C : N : P = 100 : 10 : 1). Na složení substrátu, zejména na oxidačním stupni uhlíkového atomu, závisí i výtěžnost methanu.

Vedle dusíku a fosforu je výhodná přítomnost řady mikronutrientů. Poslední výzkumy ukazují, že přítomnost některých stopových prvků (Ni, Co, Mo) zvyšuje methanogenní aktivitu, zvyšuje růst anaerobní biomasy a stimuluje její agregaci.

Přítomnost toxických a inhibujících látek

Za toxické nebo inhibiční látky jsou pokládány ty, které nepříznivě ovlivňují biologický proces. Prakticky platí, že všechny látky potlačují biologickou aktivitu, jsou – li přítomny v dostatečně vysokých koncentracích, a proto je přesnější používat termín toxická koncentrace než toxická látka. Mezi nepříznivě působící látky patří vyšší koncentrace těžkých kovů (Cu, Pb, Cr, Zn aj.), kyanidy, sulfidy. Vliv chromu, kadmia, olova, mědi, zinku a niklu na produkci těkavých mastných kyselin při anaerobním rozkladu byl studován s následujícími výsledky [16]. Relativní toxicita těžkých kovů na produkci kyseliny octové a kyseliny máselné byla $Cu > Zn > Cr > Cd > Pb > Ni$ a $Cu > Zn > Cr > Cd > Ni > Pb$. Měď měla největší a olovo nejmenší vliv na organismy produkující těkavé mastné kyseliny [16].

Dále jsou pro anaerobní bakterie škodlivé oxidanty (molekulární kyslík, H_2O_2 a pod.). Z organických látek negativně působí např. pesticidy, tenzidy, rozpouštědla aj. látky.

Doba zdržení biomasy má rozhodující význam pro odolnost procesu – dlouhá doba zdržení biomasy umožňuje adaptaci mikroorganismů na nepříznivé podmínky.

Hydrofilnost polymeru

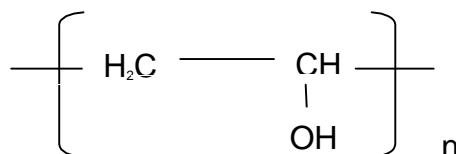
Zásadním faktorem hydrofilnosti je vysoká polarita a obsah hydrofilních skupin. Ve vodě rozpustné biopolymery jsou lépe rozložitelné než nerozpustné se srovnatelnou molekulovou hmotností. Zvýšení hydrofilnosti biopolymeru nebo smáčivosti povrchu chemickou modifikací vede ke zvýšení biorozložitelnosti biopolymeru. Rozpustnost polymeru ve vodě usnadňuje přístup mikroorganismů k substrátu a zajišťuje příznivé prostředí pro enzymatické degradační reakce [10].

Vliv míchání

Míchání zajišťuje dostatečně rovnoměrné rozdělení přiváděných živin do celého objemu, ve kterém probíhá rozklad a dobrý kontakt mikroorganismů s živinami. Zabraňuje místnímu hromadění toxických produktů rozkladu a udržuje činnost mikroorganismů na optimální úrovni.

3 PVA A MOŽNOST JEHO POUŽITÍ PRO PŘÍPRAVU BIODEGRADABILNÍCH PLASTŮ

Polyvinylalkohol – PVA:



Obr. 2 Vzorec PVA

Polyvinylalkohol je jedním ze synteticky vyrobených, ve vodě rozpustných polymerů, široce používaných v průmyslu. V přírodě je rozložitelný jen velmi málo a pomalu. Proto jsou zkoumány biologické metody, biodegradace PVA mikroorganismy, které mohou být použity jako zdroj urychlení degradace PVA v biologickém systému čištění a úpravy odpadních vod. Rozšíření a počet mikroorganismů schopných degradovat PVA je však omezen, tyto mikroorganismy nejsou všudypřítomné, ale vyskytují se jen v určitých oblastech životního prostředí.

Čistý polyvinylalkohol (dále PVA) vzorce $[\text{—CH}_2\text{CHOH—}]_n$ je prášek bílé až krémové barvy. Pro komerční účely je důležitý zejména PVA s molekulovou hmotností v rozmezí $2,5 \cdot 10^4$ až $1 \cdot 10^5$. Vlastnosti výrobků z PVA závisí na vlastnostech a struktuře polymeru sloužícího k jeho přípravě. Stupeň hydrolyzy se obvykle pohybuje v rozmezí asi od 79 do 99 % [17].

3.1 Výroba PVA

Polyvinylalkohol (PVA) je ve vodě rozpustný syntetický polymer, který se připravuje hydrolyzou polyvinylacetátu (PVAc). Je to bílá práškovitá hmota krystalického charakteru. PVA má převážně strukturu 1,3- glykolu, je odolný proti benzínu a některým rozpouštědlům. PVA je jeden z mála polymerů s kostrou uhlík-uhlík, který je biodegradabilní.

Stupeň hydrolyzy a polymerační stupeň ovlivňují fyzikální, chemické, mechanické i zpracovatelské vlastnosti PVA. Tyto vlastnosti jsou závislé především na obsahu hydroxylových skupin $-OH$ a zbytkových acetátových skupin. Při obsahu 70 až 80 % zbytkových acetátových skupin je polymer nerozpustný ve vodě, ale rozpustný v aromatických uhlovodících a cyklických esterech. Je-li v polymeru 35 % zbytkových acetátových skupin je polymer rozpustný ve studené vodě, působením tepla se sráží. V případě, že obsah zbytkových acetátových skupin je menší než 35 % PVA se rozpouští v teplé i studené vodě [18].

PVA získáváme hydrolyzou polyvinylacetátu (PVAc). Polymerizace vinylacetátu (VAc) nastane buď radikálovým mechanismem v alkoholu (metanolu, etanolu) [19] sloužícím jako rozpouštědlo, nebo suspenzní polymerací. Druhý způsob se využívá jen ve specifických případech [20].

Průmyslová výroba PVA je prováděna hydrolyzou PVAc v reaktoru. Různé druhy PVA jsou získávány v závislosti na stupni hydrolyzy. Polymerační reakce mohou probíhat vsádkově, což představuje jednorázový proces, nebo v kontinuálních procesech. Kontinuálních procesů se využívá hlavně při velkovýrobách. Při kontinuální průmyslové výrobě je prvním krokem radikálová polymerizace vinylacetátu, po které následuje alkalická alkoholýza PVAc. Molární hmotnost PVA je ovlivňována nastavením vhodné doby zdržení PVAc v reaktoru, množstvím vinylacetátu, množstvím rozpouštědla, teplotou při polymerizaci a koncentrací radikálového iniciátoru. Stupeň hydrolyzy u PVA je závislý pouze na době zdržení PVAc v reaktoru, koncentraci katalyzátoru a na teplotě. Běžně dostupný je PVA se stupněm hydrolyzy v rozmezí 70 až 99% [21].

PVA je vyráběn ve velkém množství. PVA je produkován ve větším množství než jiné ve vodě rozpustné syntetické polymery. Světová produkce PVA je 650000 tun za rok [22] a velké množství použitého a vyřazeného PVA se stalo znatelným odpadovým problémem. Může být jedním z důležitých polutantů v některých typech odpadních vod.

Rozšíření a počet mikroorganismů schopných degradovat PVA je omezen ve srovnání s těmi, které mohou degradovat alifatické polyestery. Mikroorganismy schopné degradovat PVA nejsou všudypřítomné, ale vyskytují se jen v určitých oblastech životního prostředí [22].

3.2 Obecné vlastnosti PVA

Vlastnosti PVA závisejí na polymeračním stupni a stupni hydrolyzy. Zatímco rozpustnost ve vodě se u PVA zvyšuje se snižováním molekulové hmotnosti, stabilita, protažení, strukturální pevnost a flexibilita se naopak se vzrůstající molekulovou hmotností zvyšují.

Rozpustnost

Rozpustnost ve vodě je kontrolována stupněm hydrolyzy a polymeračním stupněm. Plně hydrolyzovaný PVA se musí rozpouštět v horké až vařící vodě, ale v roztoku zůstává i po ochlazení. Optimální rozmezí hydrolyzy pro rozpustnost v horké i ve studené vodě je 87-89 %. Rozpustnost PVA se zlepšuje se snižováním velikosti částic a polymeračního stupně, ale je snižována tepelným zpracováním nebo vzrůstem krystalinity. Jako rozpouštědlo lze pro všechny komerční PVA použít např. H₂O, roztoky glykolů, glycerol, piperazin, formamid, triethylenediamin, směsi nižších alkoholů a další látky [23].

Optické vlastnosti

Mezi významné optické vlastnosti PVA patří index lomu PVA roztoků, který lineárně roste s koncentrací až do „kritické“ koncentrace PVA. Ta závisí na molární hmotnosti a viskozitě roztoku.

Autoři [24] zkoumali vliv molekulové hmotnosti na optické a mechanické vlastnosti PVA filmů. UV-VIS spektra dávala stejné polohy pásů, ale intenzita absorpce s rostoucí molární hmotností klesala. Zatímco optické rozdíly, Youngův modul a mez pevnosti ve zlomu s rostoucí molekulovou hmotností PVA filmů klesají, chvostování pásů roste.

Tepelná stabilita

Tepelný rozklad PVA bez přítomnosti kyslíku je dvoustupňový proces:

- dehydratace při 200 °C doprovázena tvorbou nestabilních produktů;
- rozklad při 400-500 °C poskytující uhlík a uhlovodíky.

PVA je relativně vysoce citlivý vůči tepelné degradaci. Proto má proces zpracování PVA vyfukováním určité specifické prvky. V prvních fázích tepelného zpracování vylučuje nízkomolekulární část – vodu. To má za následek tvorbu dvojných vazeb v hlavním polymerním řetězci. Ty pak mohou být příčinou vzniku následných příčných vazeb.

Kyselina octová vzniká ze zbytkových acetátových skupin PVA. Tyto dva efekty spolu s kyselou hydrolyzou způsobují síťování během zpracovatelského procesu. Dochází k růstu viskozity taveniny a obtížím při jejím dalším zpracování [23].

Odolnost vůči vlivům prostředí

PVA je vysoce odolný vůči slunečnímu záření. Po dlouhodobé expozici vykazuje jen nepatrnou ztrátu stability [23].

Vliv γ -záření

γ -záření na vzduchu při pokojové teplotě způsobuje oxidační přeměnu hydroxylových skupin na skupiny karbonylové. Nastane štěpení řetězce s tvorbou karbonylových a karboxylových koncových skupin a dojde ke zvýšení rychlosti síťování. Ozařování vodných roztoků PVA má značný vliv na síťování a může být prevencí pro připojení thiomocoviny. γ -záření ovlivňuje také tepelné vlastnosti v důsledku zvyšování molární hmotnosti [23].

Chemická stabilita

PVA je oxidován peroxidem vodíku, kyselým roztokem dichromanu draselného, dusičnanem ceričitým a jodistanem. Botná v polyhydrických alkoholech, zejména za vysoké teploty. Je odolný vůči uhlovodíkům (včetně benzínu), chlorovaným uhlovodíkům, alkoholu, esterům karboxylových kyselin, rostlinným a živočišným tukům a olejům [23].

Hydrolytická stabilita

Malé koncentrace silných kyselin a zásad PVA z roztoku nevysráží. Avšak u PVA, částečně hydrolyzovaného ve vodném roztoku, může přídavek silné kyseliny nebo zásady způsobit zvýšení stupně hydrolyzy. Za extrémních podmínek pH se hydrolyza ukončuje.

Úplně hydrolyzované vzorky PVA jsou v podstatě neovlivnitelné hodnotou pH. PVA může absorbovat velké množství vody. Při vyšších koncentracích reaguje s vodnými alkáliemi za vzniku gelů [23].

Biologická stabilita PVA

PVA je poměrně méně odolný vůči deformačním procesům (ve srovnání s ostatními plasty); je považován za biologicky špatně odbouratelný polymer za anaerobních i aerobních podmínek. K vyššímu % rozkladu dochází jen v přítomnosti adaptované mikrobiální kultury. V suchém stavu je odolný vůči plísním a bakteriím, ale jeho vodné roztoky podléhají mikrobiální degradaci.

Vodné roztoky PVA musí být tedy chráněny proti bakteriím a plísním. PVA může být efektivně biodegradován v aklimatizovaných systémech aktivovaného kalu odpadních vod. Zdá se, že přítomnost PVA nezasahuje do zpracování jiných biodegradabilních materiálů normálně přítomných v odpadní vodě. PVA jako jeden z mála plastů podléhá biodegradaci v aerobních i anaerobních podmínkách, přičemž se využívá např. činnosti bakterií, které jsou přítomny v kalové vodě. Biodegradabilita je závislá na struktuře, molekulové hmotnosti PVA a dalších činitelích [23].

3.3 Spektroskopické vlastnosti PVA [23]

Spektroskopické metody pro stanovení PVA zaznamenaly v posledních letech důležitý rozvoj. Pro zkoumání vlastností PVA lze použít UV a VIS spektroskopii, IČ spektroskopii, FTIR, Ramanovu spektroskopii, NMR, strukturní spektroskopii atd.

UV spektrum PVA

UV oblast se nachází v rozmezí 200 a 400 nm. U PVA se dá očekávat pouze absorpce ve "vzdálené" UV oblasti. Ve skutečnosti však absorbuje až do oblasti modrého viditelného světla. Je to způsobeno tím, že vzorky prošly lehkou oxidací (pravděpodobně v průběhu sušení na vzduchu), která zavádí karbonylové skupiny do hlavního řetězce. Tím je podporována dehydratace přilehlých alkoholových zbytků s tvorbou konjugovaných mono-, di- a trienových ketonových struktur. Navíc přítomnost acetaldehydu během

polymerizace vinylacetátu (přítomného buď ve formě nečistot nebo spuštěním hydrolyzy) zařazuje ketonové skupiny do polymeru.

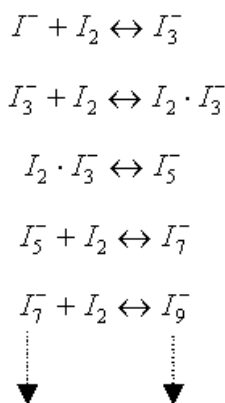
Komerční vzorky PVA mají absorpční maxima při 230- 280 nm. To odpovídá monoením ketonovým skupinám, $-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, a dienovým ketonům, $-(\text{CH}=\text{CH})_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$.

Naopak hranice 330 nm odpovídá trienovým ketonovým skupinám, $-(\text{CH}=\text{CH})_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$.

Bromace dvojných vazeb ostře snižuje UV absorpci. Pohltivost roste s délkou konjugovaného řetězce [23].

VIS spektrum komplexu PVA s jodem

Rozmezí viditelného spektra je od 400 nm (modré) do 800 nm (červené). Plně hydrolyzovaný PVA vytváří modře zbarvený komplex s vodným roztokem jodu v jodidu draselném ($\lambda_{\text{max}} = 680 \text{ nm}$). Chromofory obou systémů se skládají z podobných polyjodidových iontů, produkovaných agregací jodidových iontů (I^-) s molekulami jodu (I_2), obvykle reprezentovaných jako I_{2n+1}^- , kde n je počet jodidových iontů v agregátu. V systému je přítomna celá řada multinábojových iontů, které mohou být vyjádřeny jako PVA- I_2 komplex, založený na různých agregačních stupních:



První rovnice této série dosahuje rychlé rovnováhy bez přítomnosti PVA. Následující reakce jsou pomalejší a probíhají pouze za přítomnosti polymeru. Jsou mezi sebou úzce spojeny a rovnovážný stav systému (PVA- I_2 -kyselina boritá) se mění s teplotou a také při extrakci volného I_2 rozpouštědlem (např. jako CCl_4) či resorpcí „volných“ iontů I^- př. s anexem (s trimethylamoniumchloridovými skupinami). H_3BO_3 slouží jako stabilizátor chromoforů, ale exaktní mechanismus není znám.

Zdá se, že v tomto stavu je komplex tvořen tak, že polyjodidové ionty (I_{2n+1}^-) jsou obklopeny několika „rozbalenými“ PVA segmenty (řetězci). Přídavek H_3BO_3 a rozšíření

jodem nasorbovaných PVA řetězců je příčinou změn v okolí „polyjodidového“ řetězce. Sorpce I_2 v polymerním filmu uvolní vodu a „stahuje“ amorfni síť řetězců a také i polymerní film. Při vysokých koncentracích I_2 ($>2 \cdot 10^{-2}$ mol/l) tvoří atomy I_2 s PVA krystaly.

Autoři [25] zkoumali spektroskopické chování PVA folií s různými molekulovými hmotnostmi. Pro tento účel byly použity čisté PVA filmy s molekulovými hmotnostmi 5000, 17000, 72000, 125000 g/mol. Tloušťka připravených folií byla 0,21 mm. U těchto vzorků byla měřena optická absorpce nebo transmise. Absorpční spektra v UV oblasti daly stejnou polohu pásů, ale intenzita absorpce se snižovala s rostoucí molekulovou hmotností. Tento jev mohl být způsoben snižováním koncentrace C=C a C=O skupin. Pomocí FTIR a NMR byla provedena identifikace struktury a stanovení vazebné energie. Dále byly u jednotlivých vzorků měřeny indexy lomu. Bylo zjištěno, že index lomu klesá se vzrůstající molekulovou hmotností.

3.4 Použití PVA

PVA je jedním ze synteticky vyrobených, ve vodě rozpustných polymerů. Je široce používán v průmyslových aplikacích jako adhezivum, v textilním průmyslu, při výrobě hlazeného papíru, zlepšuje povrchy filmů a používá se i k výrobě barev.

PVA se používá jako meziprodukt při výrobě polyvinylacetalů, polyvinylbutyralu a polyvinylformalu a při přípravě polyvinylsulfátů, polyvinylfosfátů, polyvinylkarbonátů nebo polyvinylnitratů. Dále se PVA využívá jako adheziva; vykazuje dobrou adhezi k hydrofilním materiálům. Za nejlepší adhezivum je považován úplně hydrolyzovaný PVA. Částečně hydrolyzovaný PVA je meziproduktem s dobrými adhezivními vlastnostmi vůči hydrofobním substrátům, jako jsou např. mnohé plasty. PVA se užívá také jako modifikátor pro jiné adhezivní systémy za účelem zlepšení vlastností. Adheziva na bázi PVA se uplatňují při vrstvení papíru, při výrobě sádrové lepenky, dále se používají jako lepidla ke slepování dopisních obálek a známek atd. V současné době je zejména z ekologického hlediska velmi významná možnost využití PVA pro přípravu biodegradabilních plastů [26].

Možnost použití PVA jako indikátoru pro jodometrii

Jodometrie je jedna z nejjednodušších a přesnějších metod užívajících se ke stanovení zbytkové koncentrace chloru. Tato metoda používá škrob jako barevný indikátor v koncovém bodu, přičemž dochází k reakci jodu se škrobem.

Autoři [27] vycházeli z poznatku, že škrob jako barevný indikátor má určité nevýhody:

- nerozpustnost škrobu ve studené vodě,
- nestabilita škrobových disperzí ve vodě (při skladování roztoku na místech vystavených slunečnímu záření dochází k flokulaci a rozkladu škrobu),
- škrob tvoří s jodem ve vodě nerozpustný komplex, což předem vylučuje přidavek při titraci,
- posun koncového bodu, který je zvláště zřetelný u zředěných roztoků.

Dále pro stanovení použili deriváty škrobu i sodné soli škrobu a kyseliny glykolové (SSG), ve kterých byl poměr jednotek kyseliny glykolové ke glukózovým jednotkám 1:10.

Při porovnání vlastností PVA, škrobu a jeho derivátů SSG bylo zjištěno, že PVA (částečně saponifikovaný, stupeň saponifikace např. 88 %), je mnohem užitečnějším barevným indikátorem než škrob. Např. při 20 °C dával PVA podobné koncentrace ve srovnání s titrací škrobem při 0 °C. Při 0 °C detekoval PVA indikátor 1,1 mg I₂/l (11 µg I₂ na 10 ml objemu vzorku) s vysokým procentem vratnosti (cca 95 %).

3.5 Biorozložitelnost PVA

V přírodě se vyskytují často různorodé polymerní směsi. Všechny přírodní polymery jsou biodegradabilní. Syntetické polymery obecně mohou obsahovat stejné chemické vazby jako přírodní polymery. Protože často užívané syntetické polymery, jsou málo hydrofilní, obsahují krystalické oblasti, jsou pouze špatně biologicky odbouratelné [28].

PVA patří k nepatrnému počtu plastů, které se alespoň z části a pomalu rozkládají. Pro biodegradaci platí obecný vztah mezi průměrnou molekulovou hmotností polymerů a jejich sklonem k rozkladu. Platí, že kratší řetězec projevuje větší ochotu se biologicky rozkládat, než delší řetězec.

V literatuře [5] byla určena biodegradace PVA pro navržení biodegradabilních, ve vodě rozpustných funkčních polymerů s použitím PVA asimilujících aerobních a anaerobních mikrobů. PVA s průměrnou molární hmotností (\overline{M}_n) mezi 90000 a 530 byl rovnoměrně a značně biodegradován aerobními mikroby. Nebyl pozorován žádný rozdíl mezi biodegradabilitou u PVA s molekulovou hmotností vyšší než výše zmíněnou a PVA monomerními jednotkami. Izotaktické podíly PVA byly ve srovnání s ataktickými či syndiotaktickými podíly biodegradovány přednostně. Avšak rychlost anaerobní

biodegradace byla nižší než biodegradace v aerobních podmínkách. Rovněž PVA frakce s nižší molární hmotností měly v anaerobních podmínkách sklon k rychlejší biodegradaci.

3.5.1 Anaerobní rozklad polyvinylalkoholu

Anaerobní biodegradabilitou PVA se zabývala práce Matsumury et al. [29]. Jako inokula bylo využíváno anaerobně vyzrálých mikroorganismů, které byly získány z říčních usazenin a z aktivovaného kalu z komunální kanalizační čističky. Za striktně anaerobních podmínek byly zkoumány podrobeny dva vzorky PVA – PVA se střední molární hmotností (14kD) a PVA nízkomolární (2,2 kD). Rychlost a rozsah biodegradace PVA byly během experimentu pečlivě sledovány měřením produkce bioplynu (CO_2), dále stanovením TOC této anaerobní kultury a SEC vyhodnocením molární hmotnosti polymeru a distribucí molární hmotnosti. Matsumura a kol. zjistili, že jak rychlost, tak i rozsah produkce CO_2 jsou ovlivněny molární hmotností daného PVA. Větší produkce CO_2 byla získána u nízkomolárního vzorku PVA. Stanovením TOC bylo zjištěno, že konečná biodegradace nízkomolárního PVA, která byla provedena pomocí mikroorganismů z říčních usazenin, nyla až 75 %. Kdežto biodegradace PVA se střední molární hmotností dosahovala nižší hodnoty (50-60%) a to během stejného časového intervalu rozkladu. Nižší, ale přesto významná byla biodegradace obou vzorků PVA provedená pomocí mikroorganismů z anaerobního kalu. SEC analýza ukázala, že oba dva vzorky PVA (nízkomolární a středněmolární) byly za anaerobních podmínek efektivně rozloženy. Nicméně bylo zároveň zcela evidentní, že nízkomolární PVA bylo rozloženo daleko rychleji než PVA se střední molární hmotností, a také to, že u PVA se střední molární hmotností zůstaly určité frakce řetězce PVA v anaerobním médiu a to i po prodloužení inkubační doby (125 dní). Tento jev byl ještě více zřetelný při použití mikroorganismů z anaerobního kalu. Pomocí GPC bylo zjištěno, že PVA_{14000} vykazuje po 10 dnech markantní posun k vyšším mol. hm., tedy v době kdy ještě nedocházelo k úbytku TOC. Je to asi způsobeno anaerobní transformací -OH skupin na karbonylové. Předpokládá se stejný mechanismus jako u aerobních pochodů, tj. $\text{PVA} \rightarrow \beta\text{-diketony}$ (v důsledku transformace -OH skupin PV-oxidázou nebo PVA-dehydrogenázou) \rightarrow hydrolyza $\beta\text{-diketon}$ hydrogenázou u $\beta\text{-diketonů}$. Posun k vyšším molárním hmotnostem to podporuje.

Gartiser et al. [30] porovnávali anaerobní degradaci osmi průmyslově vyráběných polymerů (mimo jiné také polyvinylalkohol) podle standardních zkušebních metod (ASTM D.5210-91 a ISO 11734). Hlavní rozdíl mezi ASTM a ISO metodami spočívá v puřovacím

systemu. U ASTM normy je to hydrogenuhlícitan, u ISO média hydrogenfosforečan. Významným nedostatkem pufrovacího systému ASTM média je uvolnění uhličitanu do bioplynu (po okyselení kyselinou chlorovodíkovou), jehož objem je tímto přeceňován. U ISO norem produkovaný oxid uhličitý, který je rozpuštěný ve vodní lázni, může být stanoven a zahrnut do závěrečného zhodnocení výsledků. U PVA, který také podléhal tomuto výzkumu, byla zjištěna pouze malá míra degradace, zatímco např. škrobové směsi podléhaly rozkladu snadno. Obě metody testování poskytly stejné výsledky, ale při použití ISO media byla pozorována delší lagová fáze a větší rozptyl. Z měření dále vyplývá, že ASTM normy poskytují vyšší stupeň degradace, kratší lagovou fází a menší rozptyl než paralelní experimenty v ISO médiu. Tyto efekty jsou zřejmě způsobeny nízkými koncentracemi oxidu uhličitého v ISO médiu. Přítomnost oxidu uhličitého může mít podstatný vliv na růst heterokultur anaerobů, zejména homoacetogenních a methanogenních mikroorganismů.

3.6 Modifikace PVA

Důvodem modifikace PVA je především zlepšení zpracovatelských vlastností, mechanických vlastností a zvýšení biologické rozložitelnosti. Za tímto účelem je možné použít např. kolagenový hydrolyzát, škrob, Gellan či Xanthan.

Velmi často jsou k tomuto účelu využívány polysacharidy. Polysacharidy jsou biopolymery, které lze získat z různých zdrojů: z mikrobiálního zdroje (gellan, dextran), ze zvířecích zdrojů (chitosan) anebo z rostlinných zdrojů (škrob). Polysacharidy mají spoustu výhod – jsou netoxické, vykazují interakce s živými buňkami, ve srovnání s jinými biopolymery (např. kolagen) jsou levné, mají schopnost zhustit vodné roztoky, emulgovat, stabilizovat, koagulovat, vytvářet filmy, gely a membrány. Bylo zkoumáno, že pokud jsou smíšeny s plasty, jako PVA nebo PAA, tak mají ztužující efekt, který zlepšuje mechanické vlastnosti těchto směsí [31].

Ve své diplomové práci jsem se zaměřila na studium Gellanu a Xanthanu jako biopolymerů, které lze s výhodou využít ke tvorbě směsí s PVA. Proto jsem se zaměřila na literaturu, která se zabývá jejich chováním v anaerobním prostředí. Pouze pro přehlednost uvádím i několik příkladů modifikací PVA Hykolem a škrobem.

3.6.1 Kolagenový hydrolyzát

Tento komerční produkt bývá označován jako Hykol E. Hykol (HK) se ve směsích s PVA používá i jako modifikátor, zlepšující biodegradační vlastnosti. Do určité míry zlepšuje mechanické vlastnosti a je výhodný také z důvodů ekonomických. Pokud je ovšem přidán ve vyšší koncentraci, způsobuje problémy během výrobního procesu, neboť dochází k nárůstu viskozity v tavenině [32].

Studie [33] zkoumala vlastnosti směsí založených na PVA a kolagenovém hydrolyzátu, které byly zpracovány do formy biodegradabilních folií. Optimalizace složení směsí byla provedena tak, aby byly respektovány mechanické vlastnosti příslušných folií. Výpočetní metoda předvídala strukturní vlastnosti blendů při použití glycerolu jako plastifikátoru. Užití metody nabízí možnost nalezení rozmezí složení směsí vhodných k přípravě produktů s cennými mechanickými a termickými vlastnostmi. Biodegradační experimenty, jež byly provedeny v anaerobních podmínkách, dokázaly pozitivní efekt kolagenového hydrolyzátu na rychlost biodegradace směsí PVA a kolagenového hydrolyzátu.

Testováním kolagenového hydrolyzátu jako modifikátoru PVA folií se zabývala studie [34]. Kolagenový hydrolyzát (regenerovaný odpadní produkt z kožedělného průmyslu) byl přidán v množství od 0 do 15 hm.% do směsí PVA a glycerinu. U připravených vzorků byly zkoumány základní mechanické vlastnosti, rozpustnost, vlastnosti roztoků a biodegradační vlastnosti. Výsledky studie byly shrnuty do následujících bodů:

- Přítomnost kolagenového hydrolyzátu v PVA směsích používaných pro přípravu vyfukovaných folií je zpravidla velmi vhodná.
- Modifikace kolagenovým hydrolyzátem nemá negativní vliv na mechanické vlastnosti.

Naopak zde dochází k mnohem lepší rozpustnosti s velmi významným poklesem viskozity taveniny v porovnání s PVA foliemi bez kolagenového hydrolyzátu.

- Modifikované folie byly lépe biorozložitelné než folie, v nichž kolagenový hydrolyzát obsažen nebyl.
- Regenerovaný odpad z kožedělného průmyslu ve formě kolagenového hydrolyzátu je možné použít k přípravě modifikovaných PVA folií s lepšími vlastnostmi a biorozložitelností.

3.6.2 Škrob

Škrob je jednou z nejčastějších látek, které se využívají k modifikaci PVA. Je to polysacharid složený ze dvou polymerů glukosy, amylosy a amylopektinu. Amylopektin je velmi rozšířen v rostlinách, obzvláště v oddencích, hlízách, semenech a plodech. Zde plní funkci zásobní látky a zdroje energie. Proto je hlavním zdrojem energie živočichů. Škrobová zrníčka nejsou rozpustná ve studené vodě, ale zahříváním přechází do formy roztoku.

V posledních letech našel škrob široké uplatnění jako plnivo k získání „biodegradabilních“ plastů plněním běžných plastů jako jsou polyolefiny, polystyren, polyvinylchlorid, poly(ϵ -kaprolaktan), polyvinylalkohol či poly(N-methylolakrylamid). Důvodem jsou jednak ekonomické přednosti, vysoká čistota, dostupnost z řady zemědělských plodin i možnost jeho úpravy před vlastní aplikací do plastu.

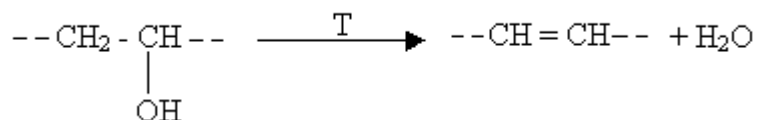
Škrob je úplně biorozložitelný a obnovitelný polymer. Rychlost biologického rozkladu je určena řadou jeho vlastností (velikost částic, teplota zpracování, vlhkost), dále obsahem pro-oxidantů, fotoakceleratorů či iniciátorů volných radikálů. Škrob není ideálním plnivem. Nemá totiž dostatečně dobré fyzikálně chemické a zpracovatelské vlastnosti. Jeho produkty jsou většinou křehké. Důležitý je i obsah vody v použitém škrobu při mísení s plastem; vyšší vlhkost (nad 0,5 %) např. způsobuje potíže při zpracování (vzduchové bubliny). Zásadní podmínkou úspěšné degradace jsou vhodné životní podmínky pro biomasu (aerobní či anaerobní), typ kultury (homogenní, heterogenní), a druh mikroorganismů. Některé vlastnosti škrobu lze zlepšit jeho smísením s plasty [35, 36, 37].

Studie [37] popisuje testování možnosti použití směsí PVA a škrobu jako biodegradabilního materiálu. Uvedený výzkum se soustředil na zkoumání mechanických vlastností, termálního chování a biodegradability polymerních materiálů z PVA a škrobu v přítomnosti močoviny a glycerinu. Průběh biodegradace byl zaznamenáván pomocí skenovací elektronové mikroskopie, diferenciální skenovací kalorimetrie a termogravimetrickým měřením. Bylo také provedeno vyhodnocení ztráty hmotnosti vzorků na konci biodegradčního procesu. Ztráta hmotnosti, která se po 18 dnech inokulace mikroorganismy pohybovala v rozmezí 38 až 73 %, byla ovlivněna složením směsi i povahou použitých mikroorganismů. Během biodegradace byly glycerin, močovina a škrob spotřebovány společně s částí amorfního PVA. Krystalické struktury PVA, které zbyly po biodegradaci, přispívaly ke zjevnému vzrůstu termální stability biodegradovaných vzorků.

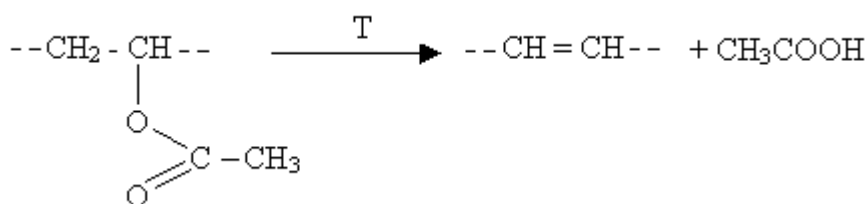
Pokusy popsané v literatuře [38] měly objasnit degradační mechanismus plastů vyrobených z PVA–škrobových směsí. Část škrobové frakce přitom byla rozpuštěna na vodnou fázi pro kontrolní test. Degradace pomocí bakterií nebo enzymů rozkládajících PVA dávaly maximální ztrátu hmotnosti kolem 70 % a došlo k lámání filmů. Protože tyto plasty obsahovaly 40 % PVA, je zřejmé, že při zpracování filmů za použití enzymů rozkládajících PVA došlo ke ztrátě jak PVA frakce, tak i značné části škrobové frakce. Protože použité bakterie a enzymy rozkládající PVA neprojevily při rozkladu škrobu žádnou aktivitu, ztráta škrobu se zdá být závislá na jeho rozpuštění při degradaci PVA frakce. Tyto experimentální výsledky dokazují, že degradace PVA frakce je nutná pro celkovou degradaci nebo rozklad těchto plastových folií.

Studie [39] byla zaměřena na biodegradaci kompostováním strukturálně modifikovaných smíšených filmů na bázi škrobu a PVA. Některé polymerní směsi složené z PVA, škrobu a glycerolu byly pro tento účel připraveny míšením roztoků. Poté byl po dobu 45 dnů zkoumán průběh jejich biodegradace. Během této doby došlo k úplné degradaci škrobu a glycerolu, zatímco PVA nebyl téměř vůbec degradován. I folie obsahující nejmenší množství PVA (20 %) byla označena jako polymer s dostatkem PVA k poskytnutí důležitých fyzikálních vlastností, ale také s dostatkem škrobu k tomu, aby mohly být označeny jako biodegradabilní. Vlastnosti filmů byly dále vylepšeny strukturální modifikací za použití chitosanu. Tato modifikace nezasahovala do průběhu biodegradace škrobové složky. Mimoto se zde objevil důkaz toho, že při kompostování byla zahájena biodegradace PVA u modifikovaných směsí škrobu a PVA.

Při zpracování PVA vyfukováním dochází k jeho tepelné degradaci. V počátečních fázích tepelného zpracování je vylučován nízkomolekulární produkt - voda:



V dalším kroku může docházet k tvorbě příčných vazeb. Ze zbytkových acetátových skupin vzniká kyselina octová:



První fáze degradace může být katalyzována kyslým prostředím. Následkem uvedených reakcí dochází k síťovacímu procesu, který způsobuje zvýšení viskozity taveniny a vede k potížím při dalším zpracování [40].

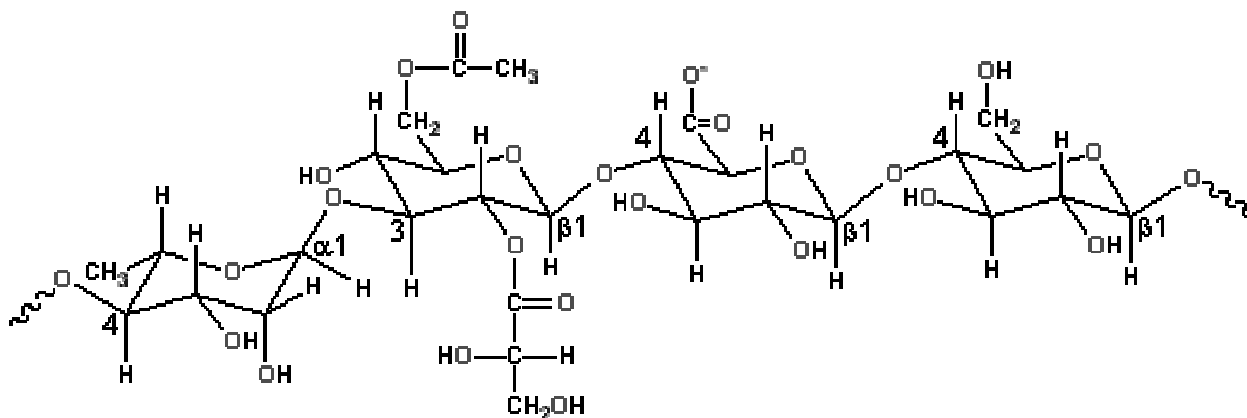
3.6.3 Gellan gum

▪ zdroj:

Gellan je polysacharid, který je komerčně vyráběn aerobním kvašením z mikroorganismu Spingomonas elodoa (dříve nazývaný Pseudomonas elodea).

▪ stavební jednotka:

Je to lineární heteropolysacharid složený ze čtyř opakujících se sacharidických jednotek a obsahuje postranní karboxylové skupiny.



▪ vlastnosti a využití:

Gellan je zcela biologicky rozložitelný. Je široce využíván v potravinářském průmyslu (pod kódem E418), protože vytváří průhledné gely, které jsou odolné vůči teplu a kyselinám na rozdíl od jiných polysacharidových gelů [31].

V potravinářském průmyslu se používá jako přídatná látka, jejíž použití do potravin povoluje vyhláška MZ č.304/ 2004 Sb. v platném znění. Je umělého původu, při vyšších dávkách působí projímavě. Slouží zde jako zahušťovadlo (zvyšuje viskozitu potravin, pomáhá vázat vodu), stabilizátor emulzí (pomáhá udržovat fyzikální vlastnosti potravin,

dále pomádá stabilizovat, posilovat a udržovat zbarvení potravin), želírující látka (vytváří gel). Používá se při výrobě pudíngů, krémů, mlékárenských výrobků a polévek. Snižuje hladinu cholesterolu.

▪ PVA/gellan

Směsnými filmy na bázi PVA a gellanu se zabývají v Indii [41]. Směsné filmy Gellanu s PVA připravili „metodou lití“ z vodných roztoků PVA a Gellanu pomocí glycerolu jako změkčovadla. U těchto filmů zkoumali teplotní parametry pomocí DSC (rozlišovací skenovací kalorimetrie) a mezimolekulové interakce pomocí FT-IR spektroskopie. Dále zkoumali mechanické vlastnosti, odolnost proti přetržení, pevnost v tahu a celkové prodloužení. Při přípravě těchto směsných filmů postupovali následujícím způsobem. Série filmů gellan/PVA byla připravena tak, že se měnilo množství přidávaného gellanu od 33 do 100%, jako rozpouštědlo byla použita voda. Tyto filmy měly tloušťku 90 až 100 μm a byly skladovány při teplotě okolního vzduchu 27°C. Gellan/PVA byly použity v těchto hmotnostních poměrech: 3:1, 3:2, 1:1, 2:3 a 1:3. Biodegradční vlastnosti těchto filmů zkoumány nebyly.

V Itálii [31] se zabývají studiem hydrogelů na bázi Gellanu a PVA. Hydrogely jsou použitelné v medicíně a biotechnologiích. Směsi PVA s gellanem byly připraveny pomocí technologie založené na zmrazení a následném rozmrazení. Tyto materiály byly poté naplněny lidským růstovým hormonem a bylo zkoumáno uvolňování tohoto léku. Získané výsledky dokazují, že gellan pomáhá vytvářet materiál s lepší homogenní a stabilní strukturou než by vytvářel hydrogel samotného PVA. Došlo se k závěru, že hydrogely Gellan/PVA uvolňovaly růstový hormon a uvolňování bylo ovlivněno množstvím Gellanu. Tyto materiály vykazují vysokou porozitu, dobrou mechanickou odolnost, nízkou toxicitu, výbornou stabilitu v biomédii a výbornou schopnost propouštět. Tyto vlastnosti jim umožňují, že jsou vhodné jako přenosné systémy v medicíně.

V Itálii [42] zkoumají také kompozitní polymerní materiály založené na polysacharidech. Aby se předešlo špatným biologickým vlastnostem syntetických polymerů a aby se zvýšila mechanická odolnost biopolymerů, tak byly založeny nové specifické materiály složené z obou těchto materiálů a nazývají se „kompozitní polymerní materiály“. Kompozitní polymerní materiály jsou tedy materiály, založené na směsi biopolymerů – polysacharidů a syntetických polymerů – v tomto případě PVA

(polyvinylalkohol) a PAA (kys.polyakrylová). Jako polysacharidů zde bylo využito dextranu, chitosanu, škrobu a gellanu. Tyto kompozitní polymerní materiály byly připraveny jako filmy a hydrogely a byly zkoumány jejich mechanické, fyzikálně-chemické a biologické vlastnosti. Cílem tohoto výzkumu bylo zhodnotit mísitelnost těchto směsí a také navrhnout jejich možné použití v praxi.

Výsledky tohoto výzkumu dokazují, že směs PAA/dextran je výborně mísitelná, zatímco směsi PVA/dextran, PVA/chitosan, PVA/škrob a PVA/gellan se chovaly převážně jako dvoufázové systémy, i když autoři připouštějí, že se může objevit vzájemné ovlivňování mezi těmito jednotlivými složkami směsi. Zesíťované filmy PVA/škrobu mohou být použity jako dialyzační membrány – vykazují totiž srovnatelné transportní vlastnosti (a v některých případech dokonce lepší) než běžně komerčně používané membrány. Hydrogely směsí PVA/dextran a PVA/chitosan se mohou využít jako přenosné systémy - ukázalo se, že jsou schopné uvolňovat jisté množství lidského růstového hormonu. Tento výzkum dále dokázal, že když jsou polysacharidy smíchány se syntetickými polymery (PVA nebo PAA), tak jsou schopné uplatnit svůj ztužující efekt, který zlepšuje mechanické vlastnosti těchto výsledných směsí.

U směsného filmu Gellan/PVA byla zvýšena stabilita těchto filmů pomocí chemického zesíťování glutaraldehydem. Glutaraldehyd použitý jako síťovací činidlo byl užitečný v tom, že zvýšil stabilitu materiálu. Na druhou stranu zesíťování nemělo žádný vliv na mechanické, tepelné a povrchové vlastnosti materiálu. U těchto filmů byly tedy zkoumány tepelné vlastnosti, mechanické vlastnosti a také slučitelnost těchto dvou materiálů, avšak nebyla zkoumána biorozložitelnost těchto filmů. Velmi zajímavým výsledkem tohoto pokusu je, že jakmile bylo ve směsi dosaženo 50% gellanu, tak PVA a gellan existovaly jako dvě oddělené fáze.

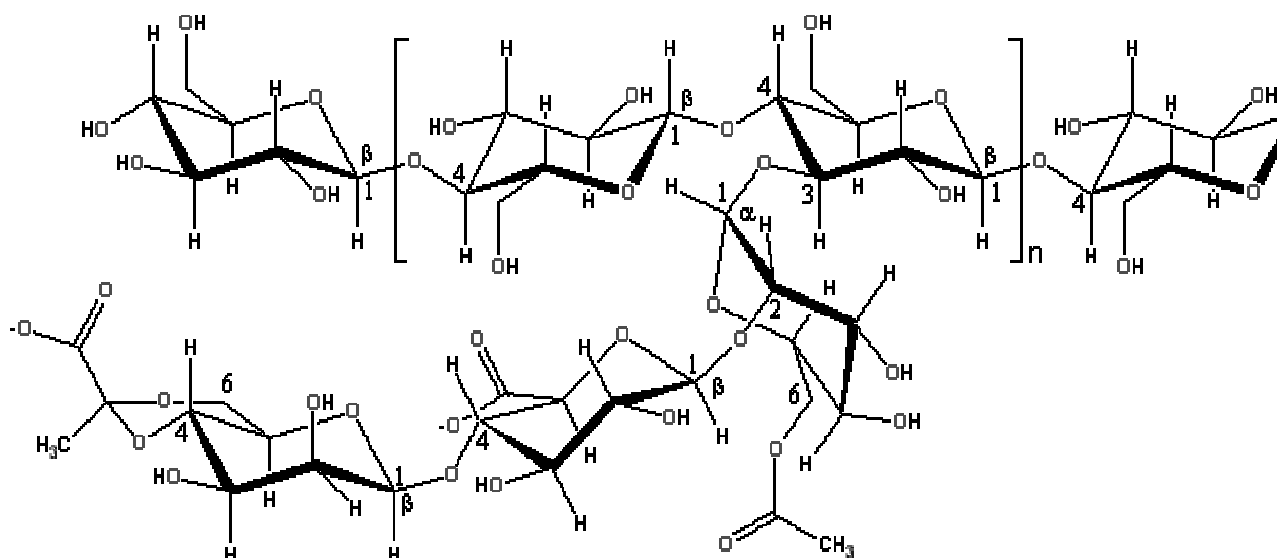
3.6.4 Xanthan gum

▪ zdroj:

Xanthan gum je biopolymer produkovaný bakterií Xanthomonas campestris.

▪ stavební jednotka:

Xanthan je heteropolysacharid s vysokou molární hmotností, složený z opakujících se jednotek. Základní cukernou jednotkou tvořící strukturu Xanthanu je D-glukoza, D-mannosa a D-glukuronová kyselina.



▪ vlastnosti a využití:

Xanthan byl objeven na konci 50.let 20.století a od této doby zaznamenává obrovský vědecký a průmyslový význam. Velký zájem o tuto látku je především díky jejím výjimečným vlastnostem, dokonalé biodegradaci a také kvůli její úspěšně zvládnuté průmyslové produkci, která byla zahájena v roce 1960. Tato látka se dostala poprvé na trh roku 1964.

Je to slizovitý gel přirozeně produkovaný bakterií *Xanthomonas campestris*, který slouží k ulpění této bakterie na listech palem. Tento sliz pomáhá bakterii chránit před světlem, před viry a zabraňuje jejímu vyschnutí. Není však pro tuto bakterii zdrojem energie, a to kvůli obecně platící překážce, že bakterie není schopná katabolizovat svůj vlastní extracelulární polysacharid.

Je to chemikálie, která je povolena pro výrobu dětské výživy, pro ekologické zemědělství a potravinářství. V potravinářském průmyslu se používá jako přídatná látka (E415), jejíž použití do potravin povoluje vyhláška MZ č.304/ 2004 Sb. v platném znění. Podporuje trávení, vyšší dávky působí projímavě, na rozdíl od Gellanu je přírodního původu. V potravinářství slouží jako zahušťovadlo (zvyšuje viskozitu potraviny, váže vodu), stabilizátor emulzí (pomáhá udržovat fyzikální vlastnosti potraviny, dále pomáhá stabilizovat, posilovat a udržovat zbarvení potraviny), plnidlo (pomáhá zvětšovat objem potraviny a nezvyšuje přitom výrazně její energetickou hodnotu). Používá se stejně jako Gellan při výrobě pudinků, krémů, mlékárenských výrobků a polévek.

▪ Biodegradace xanthanu

V Nizozemí a Švýcarsku [43] se zabývali biodegradací extracelulárních polysacharidů obsažených v potravě. Polysacharidy jsou důležitou složkou potravy. Jsou přítomny jako endogenní složka (buňčná stěna) nebo jsou přidány jako přísady (zahušťovadla, želatinační činidla, stabilizátory). Navíc, polysacharidy mohou být produkovány také na místě jako extracelulární polysacharidy (EPS) a to mléčnými bakteriemi v kvašených produktech (například jogurty). Extracelulární polysacharidy, produkované mléčnými bakteriemi, které jsou běžné v kvašené potravě, jsou vyhlášené tím, že mají různorodý pozitivní vliv na lidské zdraví. V závislosti na jejich osudu při trávení, vliv těchto extracelulárních polysacharidů, obsažených v potravě, na zdraví spotřebitele se velmi liší. Polysacharidy, které jsou degradovány v tlustém střevě mohou být rozloženy pomocí střevní mikroflóry, což způsobí tvorbu krátkých řetězců mastných kyselin. Tyto řetězce mastných kyselin poskytují energii epitelovým buňkám a jsou dále známy tím, že hrají roli při ochraně proti rakovině konečníku. Pokud nejsou polysacharidy degradovány, tak mohou poskytnout ochranu proti rakovině konečníku tím, že zvyšují stolici nebo absorbují karcinogenní látky. Polysacharidy přítomné v potravě jsou proto velmi důležité při ochraně proti rakovině konečníku.

I přestože biodegradace extracelulárních polysacharidů je důležitá s ohledem na jejich biologické vlastnosti, znalosti v této oblasti jsou dosti omezené. V této studii byla testována degradace osmi extracelulárních polysacharidů a byla porovnána s mikroorganismy z lidské stolice a z půdy. Šest z těchto testovaných polysacharidů bylo produkováno mléčnými bakteriemi, které byly izolovány z různé potravy. Mléčné bakterie, které se účastnily testu : *Lactococcus lactis* ssp. *Cremoris* B40, *Lactobacillus sakei* 0-1, *Streptococcus thermophilus* SFi12, SFi39, SFi20 a *Lactobacillus helveticus* Lh59. Dále byl testován Xanthan produkový bakterií *Xanthomonas campestris* a Clavan produkový bakterií *Clavibacter michiganensis* LMG 5604.

Degradace EPS byla určena podle úbytku koncentrace cukru u polysacharidů a dále pomocí vysoce účinné chromatografie. Výsledkem studie bylo následující zjištění. Xanthan, Clavan a EPS produkové bakteriemi *Streptococcus thermophilus* SFi 39 a SFi 12 byly snadno rozložitelné, na rozdíl od EPS produkových bakteriemi *Lactococcus lactis* ssp. *cremoris* B40, *Lactobacillus sakei* 0-1, *Streptococcus thermophilus* SFi 20 a *Lactobacillus helveticus* Lh59.

▪ PVA/xanthan:

V Japonsku [44] byl proveden farmaceutický výzkum, který se týkal přilnavosti ve vodě rozpustných polymerů k nosní sliznici. Testy byly provedeny in vivo (zaživa – pokusné zvíře králík) a in vitro (ve zkumavce – na agarovém podkladu).

V této studii byla hodnocena přilnavost ve vodě rozpustných polymerů - hydroxypropylcelulózy (HPC), Xanthan gumu (XG), Tamarind gumu (TG) a polyvinylalkoholu (PVA) – k nosní sliznici. Postup byl takový, že se smíchal daný polymer s barvivem a byl aplikován do nosní dutiny pokusných králíků ve formě prášku a byl pozorován zůstatek tohoto barviva. Výsledkem pokusu bylo zjištění, že XG vykazoval největší přilnavost s barvivem v nosní dutině, dále v klesajícím pořadí: TG, HPC a PVA. Směs PVA a gellanu v poměru 2:8 vykazovala stejnou přilnavost jako samotný HPC a TG. Tyto polymery tedy mohou být užitečné a v praxi najít uplatnění v práškové formě jako základ látky, která je přilnavá k sliznici.

II. CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce je provést testy nového zařízení pro sledování anaerobního rozkladu organických látek na vybraných modelových sloučeninách - kyselině šťavelové, octové, mravenčí, šťavelanu sodném, octanu sodném, šťavelanu amonném a octanu amonném.

Dále je cílem této práce provést testy biologické rozložitelnosti u vzorků PVA s komerčním označením Sloviol 88-08, Gellanu a Xanthanu a zaměřit se na analýzu plynných produktů anaerobního rozkladu, sledovat tedy produkci methanu a oxidu uhličitého pomocí plynové chromatografie.

V neposlední řadě je cílem diplomové práce navrhnout vhodný poměr směsí PVA, Xanthanu, Hykolu a Glycerinu za účelem zkoumání jejich využitelnosti jako biorozložitelných plastů a otestovat jejich chování v anaerobním vodném prostředí.

Veškerá naměřená data jsou zpracována písemně, tabelárně a graficky.

III. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4. POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A MATERIÁLY

4.1. Chemikálie

Pokud není uvedeno jinak, byly chemikálie distribuovány firmou Lachema a.s. Brno

KH_2PO_4 - dihydrogenfosforečnan draselný

K_2HPO_4 - hydrogenfosforečnan draselný

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ - dodekahydrát hydrogenfosforečnanu sodného

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - síran amonný

CaCl_2 - chlorid vápenatý

$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ - hexahydrát chloridu železitého

$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ - heptahydrát síranu hořečnatého

$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ - heptahydrát síranu železnatého

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ - heptahydrát síranu zinečnatého

$\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ - tetrahydrát síranu manganatého

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ - pentahydrát síranu měďnatého

$\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ - heptahydrát síranu kobaltnatého

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ - tetrahydrát molybdenanu amonného

$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ - trihydrát octanu sodného

$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ - octan amonný

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ - kyselina octová

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ - kyselina šťavelová

CH_2O_2 - kyselina mravenčí

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - šťavelan sodný

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - šťavelan amonný

Gellan gum – výr. FLUKA

Xanthan gum – výr. FLUKA

Xanthan potravinářský –výr. FLUKA

PVA - Sloviol 08-88, výr. NOVÁCKÉ CHEMICKÉ ZÁVODY, a.s. Slovensko

$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ - glycerin

Kolagenový hydrolyzát - Hykol E, výrobce Kortran, Hrádek nad Nisou (ČR)

4.2 Biologický materiál

Zaočkování mikrobiální kulturou bylo provedeno vyhnílym kalem z anaerobní stabilizace přebytečného aktivovaného kalu z čistírny městských odpadních vod ve Zlíně - Malenovicích. Kal byl před použitím uchováván v termostatu při 37°C, poté byl zbaven hrubých nečistot, odstředěn na odstředivce při 3000 otáčkách po dobu 10 minut, promyt vodou a ještě jednou odstředěn po dobu 10 minut při 3000 otáčkách. Anaerobní kal byl ředěn minerálním médiem tak, aby koncentrace sušiny kalu byla u prvního pokusu cca 1 g/l, u druhého pokusu 2-3 g/l, u třetího pokusu 4g/l.

4.3 Minerální médium

Minerální médium bylo připraveno dle interního předpisu ÚÍŽPCH, vycházejícího z norem ASTM D 5210-91 a ISO 11734 pro testování biodegradability za anaerobních podmínek z následujících zásobních roztoků a doplněno destilovanou vodou na objem 1 litru:

- ◆ 40 ml fosfátového pufru obsahujícího : (8,5 g/l KH_2PO_4 ; 21,75 g/l K_2HPO_4 ;
44,7 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$);
- ◆ 50 ml $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (10 g/l)
- ◆ 1 ml CaCl_2 (27,5 g/l)
- ◆ 1 ml $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0,25 g/l)
- ◆ 1 ml $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (22,5 g/l)
- ◆ 1 ml roztoku stopových prvků obsahujícího: (0,75 g/l H_3BO_3 ; 3 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
0,5 g/l $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; 0,05 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; 0,1813 g/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$;
0,05 g/l $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$);

4.4 Testované vzorky

Jako modelového substrátu určeného k testování spolehlivosti aparatury a zjištění aktivity inokula bylo u všech pokusů využito octanu sodného. Ten je biologicky velmi dobře rozložitelný. Octan sodný byl dávkován ve všech pokusech ve formě roztoku tak, aby výsledná koncentrace uhlíku v testovací baňce byla u prvního a druhého pokusu cca 30mg a u posledního pokusu cca 20 mg. Přesný obsah uhlíku byl před zahájením každého pokusu měřen na analyzátoru uhlíku Shimadzu, model TOC -5000 A.

U prvního pokusu byly použity tyto vzorky: kyselina šťavelová, kyselina octová, kyselina mravenčí, šťavelan sodný, octan sodný, šťavelan amonný a octan amonný.

U druhého pokusu byly testovány tyto substráty : PVA Sloviol 88-08, Gellan gum, Xanthan gum, Xanthan potravinářský.

U třetího pokusu byly testovány tyto substráty: Glycerin, Hykol E a tři typy fólií na bázi PVA, které byly vyrobené na Fakultě technologické, UTB ve Zlíně.

Jmenované vzorky byly připraveny a dávkovány u prvního a třetího pokusu ve formě roztoku a u druhého pokusu ve formě pevné jako prášek. Tyto zmiňované vzorky byly dávkovány u prvního pokusu na výslednou koncentraci cca 30 mg uhlíku v testovací baňce a u druhého pokusu (mimo octan sodný) a u třetího pokusu na výslednou koncentraci cca 20 mg uhlíku v testovací baňce . Přesný obsah uhlíku byl u každého vzorku před zahájením každého pokusu měřen na analyzátoru uhlíku Shimadzu, model TOC -5000 A.

4.4.1 Příprava fólií

Fólie testované ve třetím pokusu byly připraveny litím z těchto roztoků: 10% PVA – Sloviol 88-08 ; 0,5% Xanthan potravinářský; 10% Hykol a Glycerin. Tyto zmiňované roztoky byly míchány v určitém množství, a to tak, aby byl vždy zachován poměr, který je znázorněn v tabulce I. Výsledná směs roztoků byla nalita na Petriho misky na alobal a sušena 24 hod při teplotě 55°C. Velmi důležitou roli hraje ve fóliích glycerin. Množství glycerinu ve fóliích je rozhodující pro konečné mechanické vlastnosti fólií, protože glycerin působí jako změkčovadlo. Jako optimální množství se ukázalo 15% glycerinu.

Tabulka I. Procentuální zastoupení jednotlivých složek ve fóliích a charakteristika vyrobených fólií

	PVA	Hykol	Glycerin	Xanthan	Tloušťka [μm]	TOC [%]
1. Fólie:	70%	15%	15%	0%	25	42,9
2. Fólie:	70%	0%	15%	15%	30	46,52
3. Fólie:	70%	7,5%	15%	7,5%	25-30	45,32

5. PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ, APARATURA

5.1 Přístroje a zařízení

Plynový chromatograf CHROM 5 (kolona náplň PORAPAK QS, detektor katarometr, nosný plyn helium)

Zapisovač Line Recorder TZ 4601, Praha (chart speed 0,15cm/min)

Integrátor Hewlet packard

Třepací vodní lázeň GFL 1092 (kontinuálně míchaná 127 min^{-1} , temperovaná na 37°C) pro umístění testovaných vzorků

Analytické váhy KERN 770, SRN

pH metr OP 208, Maďarsko

Elektromagnetická míchačka Variomag Telemodul 40S, H+P Labortechnik GmbH, SRN

Analyzátor celkového organického uhlíku TOC-5000 A, Shimadzu Corp., Austrálie

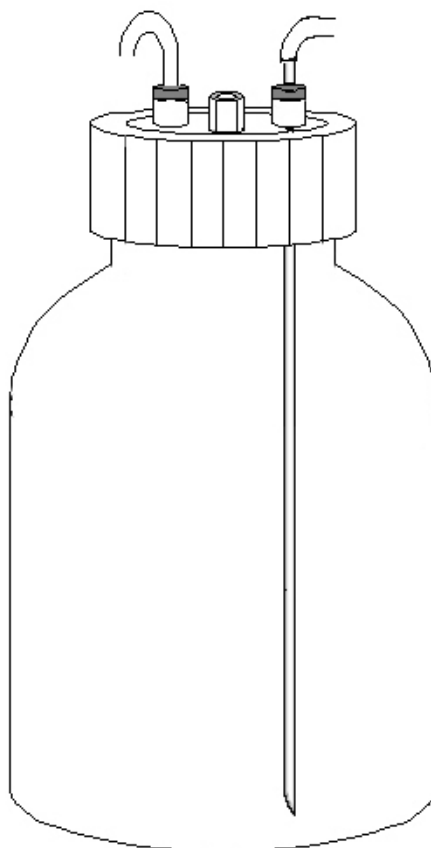
Chlazená centrifuga MR23i, Jouan, Francie

Sušárna Chirana, ČR

Běžné laboratorní sklo a vybavení

5.2 Aparatura

Aparaturou pro chromatografické sledování anaerobního rozkladu je testovací láhev zobrazená na obr.3.



Obr.3 Aparatura pro sledování anaerobního rozkladu látek

6. METODY STANOVENÍ

6.1 Stanovení anaerobního rozkladu

Testovací lahve (objem cca 305ml) byly probublány dusíkem. Do lahví byl napipetován kal s minerálním médiem a byl přidán substrát. Minerální médium bylo před smícháním s aktivovaným kalem probubláváno cca 20 minut dusíkem.

1.pokus: 150 ml kalu s minerálním médiem + 5 ml vzorků ve formě roztoku (tak, aby v každé baňce bylo 30 mg uhlíku). Z toho bylo 50 ml odebráno na analýzu pH, uhlíku a sušiny. Kal byl ředěn minerálním médiem tak, aby výsledná koncentrace sušiny byla cca 1 g/l.

2.pokus: 100 ml kalu s minerálním médiem + vypočtené množství vzorků (tak, aby v baňce octanu sodného bylo 30 mg uhlíku, v ostatních baňkách 20 mg uhlíku). Z tohoto množství se nic neodebíralo, na analýzy se připravily analogické roztoky mimo testovací láhev. Kal byl ředěn minerálním médiem tak, aby výsledná koncentrace sušiny byla cca 2-3 g/l.

3.pokus: 150 ml kalu s minerálním médiem + 5 ml vzorků ve formě roztoku (tak, aby v každé baňce bylo 20 mg uhlíku). Z toho bylo 50 ml odebráno na analýzu pH, uhlíku a sušiny. Kal byl ředěn minerálním médiem tak, aby výsledná koncentrace sušiny byla cca 4 g/l.

Takto naplněné baňky byly nakonec probublány dusíkem, a to po dobu 10 minut. Poté byly umístěny ve vodní lázni temperované na 37°C a kontinuálně míchané. 1krát za dva až tři dny jsem odebírala 0,2 ml plynné fáze na analýzu CH₄ a CO₂.

Anaerobní rozklad byl sledován na základě produkce CH₄ a CO₂. Jako koncovka byla použita plynová chromatografie.

6.1.1 Podmínky při sledování anaerobního rozkladu pomocí plynové chromatografie

Při měření byly dodrženy tyto podmínky:

Kolona: náplň PORAPAK QS, délka 3,6 m, průměr 3 mm

Detektor: TCD, teplota 100°C, proud 120 mA, coar se 6, citlivost 4

Nosný plyn: helium o čistotě 99,999%, průtok 30 ml / min

Termostat: 50°C

Sample (injektor): 100°C

Posun papíru na zapisovači: 0,15 cm/ min

Nastavení integrátoru: zero =5 ; att 2[^]= 5 ; cht sp (posun papíru) = 0,6 ; ar rej = 0 ;

thrsh (citlivost) = 6 ; pk wd (šířka píku) = 0,04

Směs plynu používaná ke kalibraci : 4,05% CH₄, 0,798% CO₂, 95,152% N₂ – výrobce

Linde Technoplyn a.s., Laboratoř speciálních plynů, Praha 9

6.2 Stanovení sušiny kalu

10 ml suspenze aktivovaného kalu bylo vakuově zfiltrováno přes filtrační papír červené pásky, který byl vysušen při teplotě 105^oC do konstantní hmotnosti a po vychladnutí v exikátoru zvážen. Koncentrace sušiny aktivovaného kalu byla vyjádřena v g/l.

6.3 Stanovení celkového organického uhlíku

Celkový organický uhlík (TOC) vzorků byl stanoven pomocí analyzátoru uhlíku Shimadzu, model TOC-5000 A z rozdílu hodnot TC a IC.

Princip stanovení TC spočívá v oxidaci veškerého uhlíku ve vzorku ve spalovací trubici při 670^oC s platinou v proudu kyslíku. Vzniklý CO₂ je veden do IČ detektoru, signál vzniklý absorpcí příslušné vlnové délky se registruje jako pík a je přímo úměrný koncentraci TC ve vzorku.

Při stanovení IC je vzorek nastříknut v proudu kyslíku do nádoby s kyselinou fosforečnou, kde dochází k vytěsnění oxidu uhličitého. Analytická koncovka je shodná jako u stanovení celkového uhlíku.

7. ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ

7.1 Bilance CH₄ a CO₂ při sledování anaerobních rozkladů v lahvích metodou odběru vzorků plynné fáze a jejich analýzou C-C [45]

Při vyhodnocování průběhu pokusů anaerobního rozkladu organických látek je prováděna bilance množství uhlíku převedeného na CH₄ a CO₂. Proto je vhodné k popisu těchto systémů používat v co největší možné míře přímo koncentrace uhlíku v jeho různých formách jako: TC, TOC, IC, [CH₄], [CO₂], jak to umožňují použité analytické metody.

Bilance CO₂ musí za obvyklých podmínek uvažovat mimo tvorbu iontu HCO₃⁻ též velkou rozpustnost CO₂ v kapalně fázi. Hydrogenuhličitanů vznikají ve větší míře zejména pokud jsou k vázání CO₂ dostupné vhodné kationty Na⁺, K⁺ nebo NH₄⁺. Amonné ionty vznikají při anaerobním rozkladu org. látek obsahujících dusík. Rozpustnost dusíku a methanu v kapalně fázi je podstatně menší než u CO₂ a obvykle není nutno jejich rozpuštěná množství do bilance zahrnovat. Aby se zmenšily úniky plynné fáze, eventuelní

nebo

$$p = c.R.T \quad /3/$$

Rozpustnost plynu v kapalině lze popsat rozdělovacím koeficientem plynu mezi kapalnou a plynnou fází

$$\frac{c_l}{c_g} = K_{l,g} \quad /4/$$

Složení plynné fáze je udáno objemovými zlomky složek v suché plynné fázi

$$\varphi_i = y_i = \frac{P_i}{P_s - P_{sv}} = \frac{P_i}{P_d} \quad /5/$$

$$P_d = P_{N_2} + P_{CH_4} + P_{CO_2} = P_{N_2} + P_c \quad /6/$$

$$P_c = P_{CH_4} + P_{CO_2} \quad /7/$$

$$y_c = y_{CH_4} + y_{CO_2} = \frac{P_{CH_4} + P_{CO_2}}{P_{CH_4} + P_{CO_2} + P_{N_2}} \quad /8/$$

Uvažujme obvyklý případ odběru plynného vzorku přes septum. Objem lahve, ve které probíhá anaerobní rozklad je V_b . Z toho je objem kapalně fáze V_{bl} a objem plynné fáze V_{bg} , tj. platí

$$V_b = V_{bg} + V_{bl} \quad /9/$$

Při zahájení pokusu byla láhev propláchnuta při teplotě láhve T_b dusíkem za atmosférického tlaku p_a^0 , tj. pro parciální tlaky dusíku a vodní páry platilo $p_{bN_2} + p_{bv} = p_a^0$. Koncentrace plynného dusíku rozpuštěného v kapalně fázi je zanedbatelná, navíc se v průběhu pokusu příliš nemění.

Z plynné fáze V_{bg} je odebrán vzorek objemu V_s při teplotě T_s , které odpovídá nasycený tlak vodní páry p_v . Pokud teplota láhve T_b se výrazně liší od teploty stříkačky T_s , objemové koncentrace složek v atmosféře lahve a vzorku se mohou poněkud lišit. Při

odběru vzorku platí podmínky hmotové bilance a rovnosti tlaku v lahvi a stříkačce. Pokud rozpustnost plynu nehraje podstatnou roli, lze psát pro koncentrace a objemy obecný bilanční vztah

$$c_i^0 \cdot V_{bg} = c_i \cdot V_{bg} + c_{si} \cdot V_s \quad /10/$$

kde c_i^0 je počáteční koncentrace složky i v atmosféře lahve před odběrem vzorku, c_i je koncentrace složky i v atmosféře lahve po odběru vzorku, c_{si} je koncentrace složky i v odebraném vzorku ve stříkačce. Tato bilance dobře platí pro dusík a methan, které se v kapalně fázi rozpouštějí málo. Bilanci CO_2 je vhodné rozšířit o kapalnou fázi. U vody by bylo nutno zahrnout i vypařování nebo kondenzaci. Vody je však velký přebytek a není nutno ji bilancovat.

Podmínku vyrovnání tlaků v lahvi a ve stříkačce

$$p_b = p_s = p \quad /11/$$

lze využitím vztahu /3/ psát ve tvaru

$$(c_{bd} + c_{bv}) T_b = (c_{sd} + c_{sv}) T_s \quad /12/$$

Uvažujme v prvním kroku pro jednoduchost a názornost bilanci dusíku při odběru vzorku čistého (jen 100% vlhkého) dusíku.

Počáteční koncentrace dusíku při plnění lahve je dána vztahem

$$c_{N_2}^0 = \frac{(p_a^0 - p_{bv})}{RT_b}$$

Z bilance odběru vzorku /10/ vypočítáme koncentraci ve stříkačce po odběru c_{sN_2} a koncentraci v lahvi po odběru c_{N_2} . Platí rovnice bilance /10/ a rovnost tlaků /12/

$$c_{N_2}^0 \cdot V_{bg} = c_{N_2} \cdot V_{bg} + c_{sN_2} \cdot V_s \quad /13/$$

a

$$(c_{N_2} + c_{bv}) \cdot T_b = (c_{sN_2} + c_{sv}) \cdot T_s \quad /14/$$

K dosažení za c_{N_2} z /13/ do /14/ dostaneme postupně

$$c_{N_2} = c_{N_2}^0 - c_{sN_2} \cdot V_s / V_{bg} \quad / 15/$$

$$c_{sN_2} = (c_{N_2} + c_{bv}) \frac{T_b}{T_s} - c_{sv} = -c_{sv} + \frac{T_b}{T_s} \left(c_{bv} + c_{N_2}^0 - c_{sN_2} \cdot \frac{V_s}{V_{bg}} \right) \quad /16/$$

tj.

$$c_{sN_2} \left(1 + \frac{V_s \cdot T_b}{V_{bg} \cdot T_s} \right) = \frac{T_b}{T_s} (c_{bv} + c_{N_2}^0) - c_{sv} \quad /17/$$

resp.

$$c_{sN_2} = \frac{\frac{T_b}{T_s} (c_{bv} + c_{N_2}^0) - c_{sv}}{\left(1 + \frac{V_s \cdot T_b}{V_{bg} \cdot T_s} \right)} \quad /18/$$

a

$$c_{N_2} = \frac{T_s}{T_b} \cdot c_{sv} - c_{bv} + \frac{T_s}{T_b} \cdot c_{sN_2} = \frac{T_s}{T_b} \cdot c_{sv} - c_{bv} + \frac{c_{bv} + c_{N_2}^0 - c_{sv} \cdot \frac{T_s}{T_b}}{\left(1 + \frac{V_s \cdot T_b}{V_{bg} \cdot T_s} \right)} \quad /19/$$

Pokud však v systému není pouze vlhký dusík, a analýza zjistila přítomnost CH₄ a CO₂, resp. změnu jejich koncentrace, místo standardní koncentrace $c_{N_2}^0$ v láhvi před odběrem vzorku je nutno bilancovat suché plyny N₂ + CH₄ + CO₂, tj. uvažovat c_d^0 pro které platí

$$c_d^0 = c_{d-1} \cdot \frac{1 - y_{c-1}}{1 - y_c} \quad /20/$$

, kde -1 v indexu značí předchozí hodnotu (z minulého měření) viz. text pod /22/.

Dále se podle /18/ počítá c_{sd}

$$c_{sd} = \frac{\frac{T_b}{T_s} \cdot (c_{bv} + c_d^0) - c_{sv}}{\left(1 + \frac{V_s \cdot T_b}{V_{bg} \cdot T_s}\right)} \quad /21/$$

a podle /19/ se počítá c_d

$$c_d = \frac{T_s}{T_b} \cdot c_{sv} - c_{bv} + \frac{c_{bv} + c_d^0 - c_{sv} \cdot \frac{T_s}{T_b}}{\left(1 + \frac{V_s \cdot T_b}{V_{bg} \cdot T_s}\right)} \quad /22/$$

V dalším odběru se pak poslední c_d dosazuje do /20/ jako c_{d-1} ; y_c z minulé analýzy se bere jako y_{c-1} čerstvá (poslední) analýza se bere jako y_c a tak se vypočítá nové c_d^0 . Jednoduchým výpočtem se z toho c_d^0 pomocí /21/ vypočítá c_{sd} a jednoduchý je též výpočet c_d pomocí /22/.

Výpočet tlaků plyne ze vztahu /3/ dosazením aktuálních hodnot např.

$$p_d = c_d \cdot R \cdot T_b \quad /23/$$

nebo pro celkový tlak

$$p = (c_d + c_{bv}) \cdot R \cdot T_b = (c_{sd} + c_{sv}) \cdot R \cdot T_s \quad /24/$$

Žádoucí podmínku rovnosti tlaku v lahvi po odběru s tlakem atmosferickým lze pak psát ve tvaru

$$p_a = (c_d + c_{bv}) \cdot R \cdot T_b = (c_{sd} + c_{sv}) \cdot R \cdot T_s \quad /25/$$

odkud lze snadno vypočítat žádoucí c_d nebo c_{sd} .

Při znalosti celkové koncentrace suchého plynu c_d nebo c_{sd} , lze snadno provádět bilance jeho složek tj. CH_4 , CO_2 , N_2 .

Z analýzy vzorků je známo relativní objemové zastoupení složek suchého plynu $\phi_i=y_i$ (objemové zlomky jsou rovny molárním zlomkům a proto jednoduše souvisí s koncentracemi složek).

$$y_i = \frac{c_i}{c_{N_2} + c_{CH_4} + c_{CO_2}} = \frac{c_i}{c_{N_2} + c_c} = \frac{c_i}{c_d} = \frac{c_{si}}{c_{sd}} \quad /26/$$

resp.

$$c_i = y_i \cdot c_d \quad /27/$$

nebo

$$c_{si} = y_i \cdot c_{sd} \quad /28/$$

tj. složení suchého plynu y_i je stejné v lahvi i ve stříkačce, koncentrace suchého plynu c_{sd} ve stříkačce je při nižší teplotě než v lahvi větší než koncentrace suchého plynu v lahvi.

Lze tedy po odběrech vzorků bilancovat množství vzniklého CH_4 a CO_2 mezi jednotlivými odběry, lze bilancovat i množství dusíku v systému a lze vypočítat tlak v systému nebo navrhnout velikost odebraného (dodaného) vzorku, aby tlak v systému byl roven atmosférickému. Snadný výpočet aktuálních parciálních tlaků složek umožňuje rozšířit bilanci o množství složek akumulovaných rozpuštěním v kapalně fázi; což může hrát významnou roli v bilanci CO_2 .

Protože vstupní data do bilancí uhlíku jsou často udávána v mg C nebo mg C/l je možné místo molární koncentrace např. 1 mol/m^3 používat odpovídající formální ekvivalentní hmotnostní koncentraci uhlíku w_{ic} $12000 \text{ mg C}/1000 \text{ l}$ tj.: 12 mg C/l pro C_{CO_2} , CH_4 nebo C_c (byly –li 1 mol/m^3), ale po přepočtu lze takto vyjádřit i c_{bv} a c_{sv} . Potom pro výpočet tlaku platí z rovnice /23/

$$p_i = \frac{w_{ic}}{12} \cdot R \cdot T \quad /29/$$

Oxid uhličitý je v kapalně fázi přítomen jako volný CO_2 nebo jako iont HCO_3^- pochopitelně s patřičným množstvím kationtů Na^+ , NH_4^+ nebo K^+ . Koncentrace HCO_3^- je dána především koncentrací těchto kationtů, které jsou schopny ho vázat a které (zejména

NH_4^+) se v podstatné míře uvolňují až během biodegradace. Stanovení HCO_3^- by mohlo být nahrazeno odhadem změny koncentrace těchto kationtů určené z vodivostního měření nebo pomocí ISE elektrod. Jednodušší je případ rozpuštěného volného CO_2 . Rozpouštěcí rovnováha je popsána rozdělovacím koeficientem K_{lg} z rovnice /4/. Neuvažujeme-li koncentraci CO_2 ve formě HCO_3^- , které vyžaduje přímé měření nebo alespoň odhad koncentrace kationtů, které ho váží, je koncentrace volného CO_2 rozpuštěného v kapalně fázi dána vztahem

$$c_{l_{\text{CO}_2}} = c_{b_{\text{CO}_2}} \cdot K_{lg} \quad /30/$$

Množství CO_2 akumulované ve formě volného CO_2 v kapalně fázi v lahvi je potom

$$n_{l_{\text{CO}_2}} = V_l \cdot c_{b_{\text{CO}_2}} \cdot K_{lg} \quad /31/$$

Tj. zahrnutím akumulace v kapalně fázi se zvýší odhad jeho množství bilancovaného pouze v plynně fázi v poměru

$$\frac{n_{b_{\text{CO}_2}} + n_{s_{\text{CO}_2}} + n_{l_{\text{CO}_2}}}{n_{b_{\text{CO}_2}} + n_{s_{\text{CO}_2}}} = \frac{V_{bg} \cdot c_{\text{CO}_2} + V_s \cdot c_{s_{\text{CO}_2}} + V_l \cdot c_{\text{CO}_2} \cdot K_{lg}}{V_{bg} \cdot c_{\text{CO}_2} + V_s \cdot c_{s_{\text{CO}_2}}} = 1 + \frac{V_l \cdot c_{\text{CO}_2} \cdot K_{lg}}{V_{bg} \cdot c_{\text{CO}_2} + V_s \cdot c_{s_{\text{CO}_2}}} \quad /32/$$

$$= 1 + \frac{V_l \cdot K_{lg}}{V_{bg} + V_s} = 1 + \frac{V_l \cdot K_{lg}}{V_{bg}}$$

Změna je významná pouze v případech když $\frac{V_l \cdot K_{lg}}{V_{bg}} > 0,05$ /33/

tj. považujeme-li za přípustnou systematickou chybu 5% (tu zanedbání změny HCO_3^- určitě překročí). Akumulace volného CO_2 v kapalně fázi je potlačena při nízkých hodnotách $V_l \cdot K_{lg} / V_{bg}$, tj. především při nízkém poměru V_l / V_{bg} ; $K_{lg} = 0,8$ a s rostoucí teplotou poněkud klesá.

Výsledky sledování anaerobních rozkladů je vhodné vyjádřit jako výběrky produktů rozkladu tj. CH_4 , CO_2 vzhledem k očekávanému maximálnímu teoretickému množství. Pro výpočet tohoto očekávaného výtěžku je zapotřebí znát:

- a) navážku látky

b) elementární složení (resp. vzorec látky).

Vyčíslením rovnice pro disproportionaci látky na CH_4 a CO_2 lze vypočítat tato teoreticky očekávaná maximální množství. Pokud jsou v látce obsaženy kationty Na^+ , NH_4^+ , K^+ , které by bez přítomnosti aniontů silné kyseliny vázaly CO_2 jako HCO_3^- (eventuálně ionty NH_4^+ při rozkladu vznikají z organicky vázaného dusíku) lze vypočítat množství CO_2 , které bude vázáno jako HCO_3^- a určit zbylé množství volného CO_2 .

Lze očekávat, že problémy nebudou s bilancí CH_4 (vzhledem k jeho nízké rozpustnosti a nulové koncentraci na počátku. Pochopitelně při samozřejmých požadavcích naprosté hermetičnosti aparatury i vůči dlouhodobé difuzi O_2 do systému a CH_4 a CO_2 ze systému.

Pokud není známo elementární složení rozkládaných látek (nebo jejich vzorce) je nutno znát alespoň obsah uhlíku TC a CHSK (pro určení poměru vznikajícího CH_4 (CO_2) a obsah Na; K;..... N pro výpočet množství CO_2 vázaného do HCO_3^- .

IV. VÝSLEDKY A DISKUSE

V této části diplomové práce jsou soustředěny výsledky jednotlivých pokusů, rozdělených na 3 části tak, jak následovaly za sebou.

V prvním pokusu byla testována nová metodika pro sledování anaerobního rozkladu organických látek na modelových sloučeninách. V tomto úvodním pokusu šlo především o testování metodiky obecně.

V následujícím pokusu byla testována biologická rozložitelnost PVA Sloviolu 88-08, Xanthan gumu, Xanthanu potravinářského a Gellan gumu v anaerobním vodném prostředí.

Třetí pokus byl zaměřen na sledování anaerobního rozkladu fólií, které byly připraveny litím z roztoků PVA, Hykolu, Xanthanu a Glycerinu.

Výsledky jsou zpracovány tabelárně a graficky a jsou diskutovány u každého pokusu.

POKUS č.1

Cílem prvního pokusu bylo otestovat novou metodiku pro sledování anaerobního rozkladu organických látek na modelových sloučeninách, dále ověření kalibrace a otestovat, jaká je vhodná sušina kalu.

Tento pokus probíhal od 6.10.2005 do 22.11.2005, tedy cca 6 týdnů. Bylo nasazeno 16 vzorků: 2krát slepý pokus, 2krát octan sodný, 2krát octan amonný, 2krát šťavelan amonný, 2krát šťavelan sodný, 2krát kyselina mravenčí, 2krát kyselina octová, 2krát kyselina šťavelová.

Inokulum - vyhnílý kal z anaerobní stabilizace přebytečného aktivovaného kalu z čistírny městských odpadních vod ve Zlíně-Malenovicích

- sušina kalu 17,76 g/l
- přivezený kal byl 6 dní uchováván v temperovaném boxu při teplotě 35°C
- těsně před nasazením byl odstředěn při 3000 G po dobu 10 min pro odstranění rozpuštěných látek, které by mohly zvyšovat produkci bioplynu, jak u slepého pokusu, tak u vlastních vzorků. Poté byl kal promyt vodou a znovu odstředěn při 3000 G po dobu 10 min.
- kal byl ředěn minerálním médiem tak, aby koncentrace sušiny byla 1 g/l

Substrát:

- Octan sodný, octan amonný, šťavelan amonný, šťavelan sodný – dávkováno 5 ml roztoku do testovacích lahví
- Kyselina octová, mravenčí, šťavelová – dávkováno 2,5 ml roztoku do testovacích lahví (z důvodu vyššího pH na počátku pokusu)

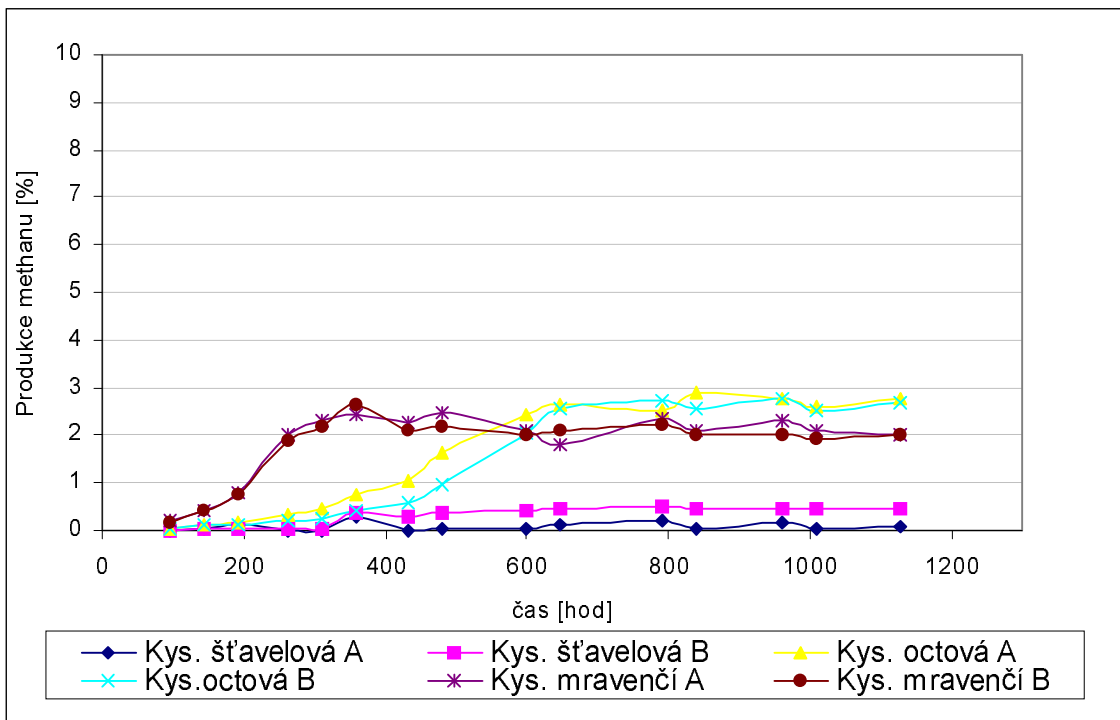
Pozn. Vypočtené navážky vzorků byly dány do 25 ml odměrné baňky a doplněny po rysku destilovanou vodou. Z této 25 ml odměrné baňky bylo poté dávkováno 5 ml (2,5 ml) roztoku do testovacích lahví

Tabulka II. Sušina, pH a množství uhlíku v baňkách na vstupu po odečtení slepého p okusu

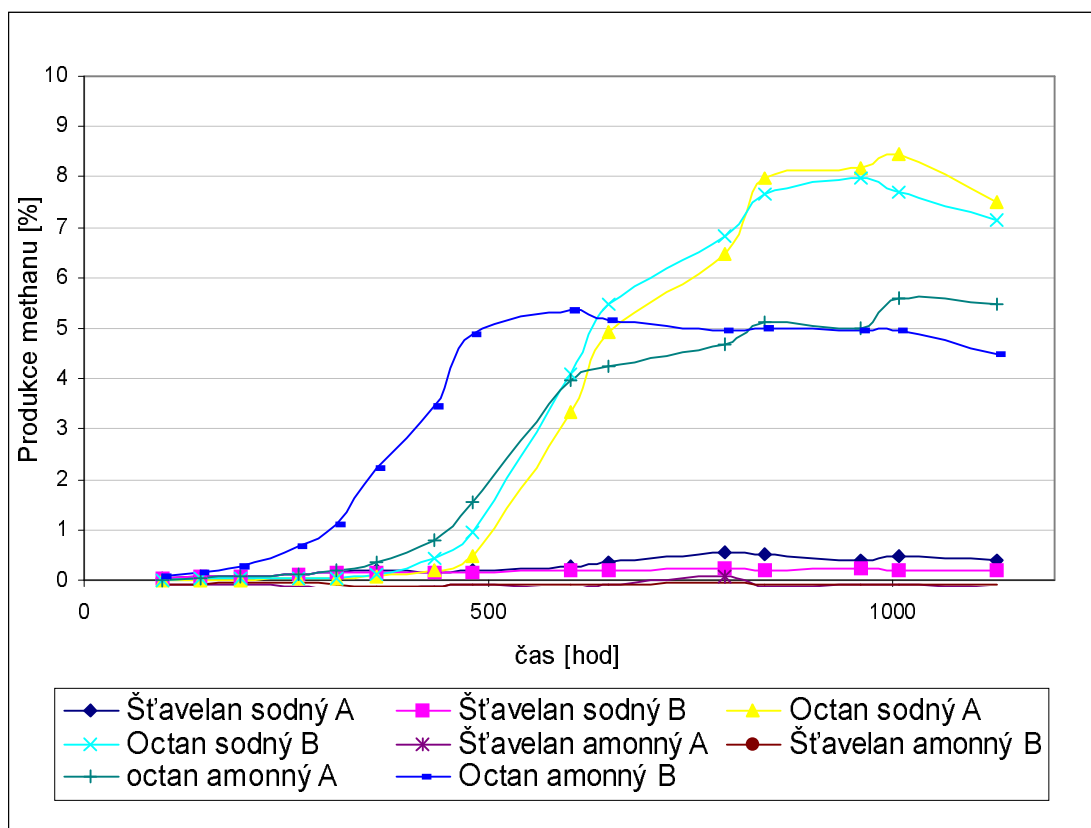
VZORKY :		TOC (Shimadzu)	TOC z navážky	pH	sušina [g/l]
		[mg]	[mg]		
1A	kyselina šťavelová	9,19	15,22	6,58	0,716
1B	kyselina šťavelová	5,68	15,19	6,60	0,859
2A	kyselina octová	7,03	16,04	7,03	0,956
2B	kyselina octová	7,53	16,06	7,03	1,085
3A	kyselina mravenčí	6,35	16,16	6,52	1,209
3B	kyselina mravenčí	10,40	16,17	6,48	0,794
4A	šťavelan sodný	7,57	29,99	7,56	0,856
4B	šťavelan sodný	13,83	29,98	7,59	0,836
5A	octan sodný	21,23	29,78	7,60	0,991
5B	octan sodný	21,02	29,81	7,49	0,892
6A	šťavelan amonný	16,11	30,06	7,48	0,889
6B	šťavelan amonný	17,33	30,03	7,46	1,069
7A	octan amonný	13,55	26,45	7,43	0,887
7B	octan amonný	11,84	26,41	7,44	0,597

Tabulka III. Sušina, pH a množství uhlíku v baňkách na výstupu po odečtení slepého pokusu

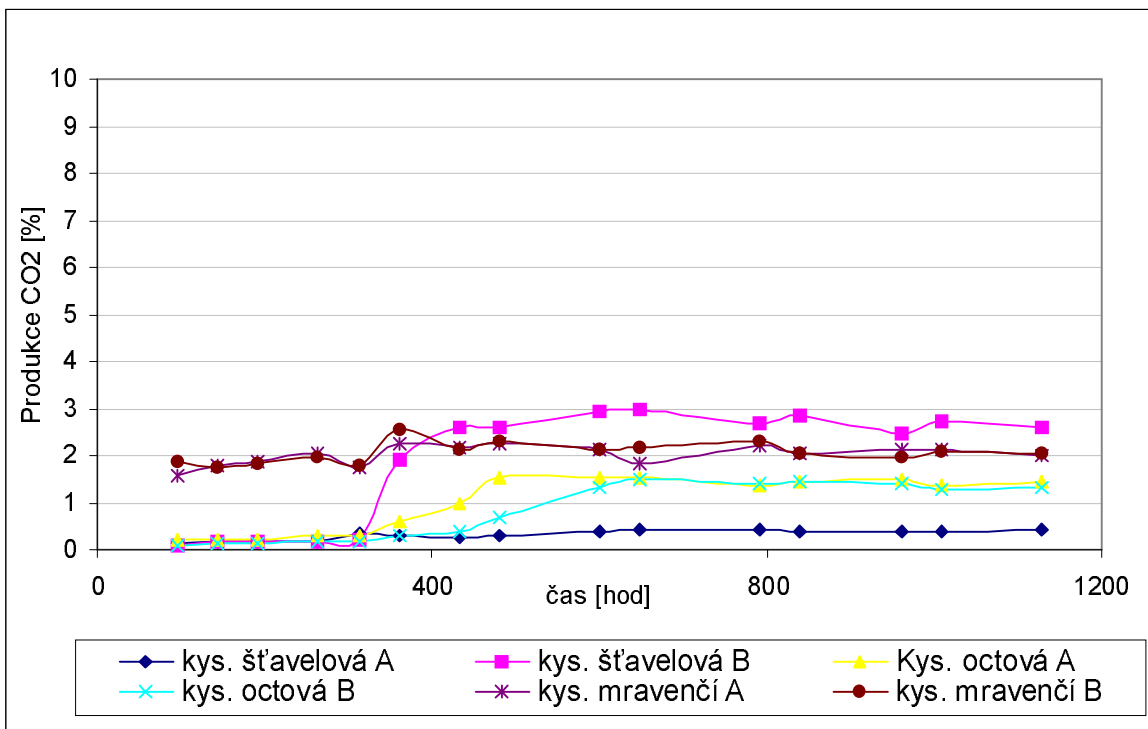
VZORKY :		TC (Shimadzu)	IC (Shimadzu)	TOC (Shimadzu)	pH	sušina [g/l]
		[mg]	[mg]	[mg]		
1A	kyselina šťavelová	5,67	< 1	8,09	6,68	0,627
1B	kyselina šťavelová	< 1	< 1	< 1	7,22	0,648
2A	kyselina octová	< 1	2,08	< 1	7,47	0,718
2B	kyselina octová	< 1	< 1	< 1	7,47	0,684
3A	kyselina mravenčí	< 1	< 1	< 1	7,24	0,589
3B	kyselina mravenčí	< 1	< 1	< 1	7,25	0,759
4A	šťavelan sodný	9,56	< 1	11,25	7,66	0,674
4B	šťavelan sodný	10,82	< 1	12,46	7,68	0,619
5A	octan sodný	9,16	9,47	< 1	8,16	0,774
5B	octan sodný	9,23	9,28	< 1	8,16	0,795
6A	šťavelan amonný	6,15	< 1	8,55	6,52	0,609
6B	šťavelan amonný	15,76	12,80	3,07	7,97	0,632
7A	octan amonný	5,06	6,24	< 1	8,00	0,510
7B	octan amonný	4,76	5,75	< 1	7,96	0,671



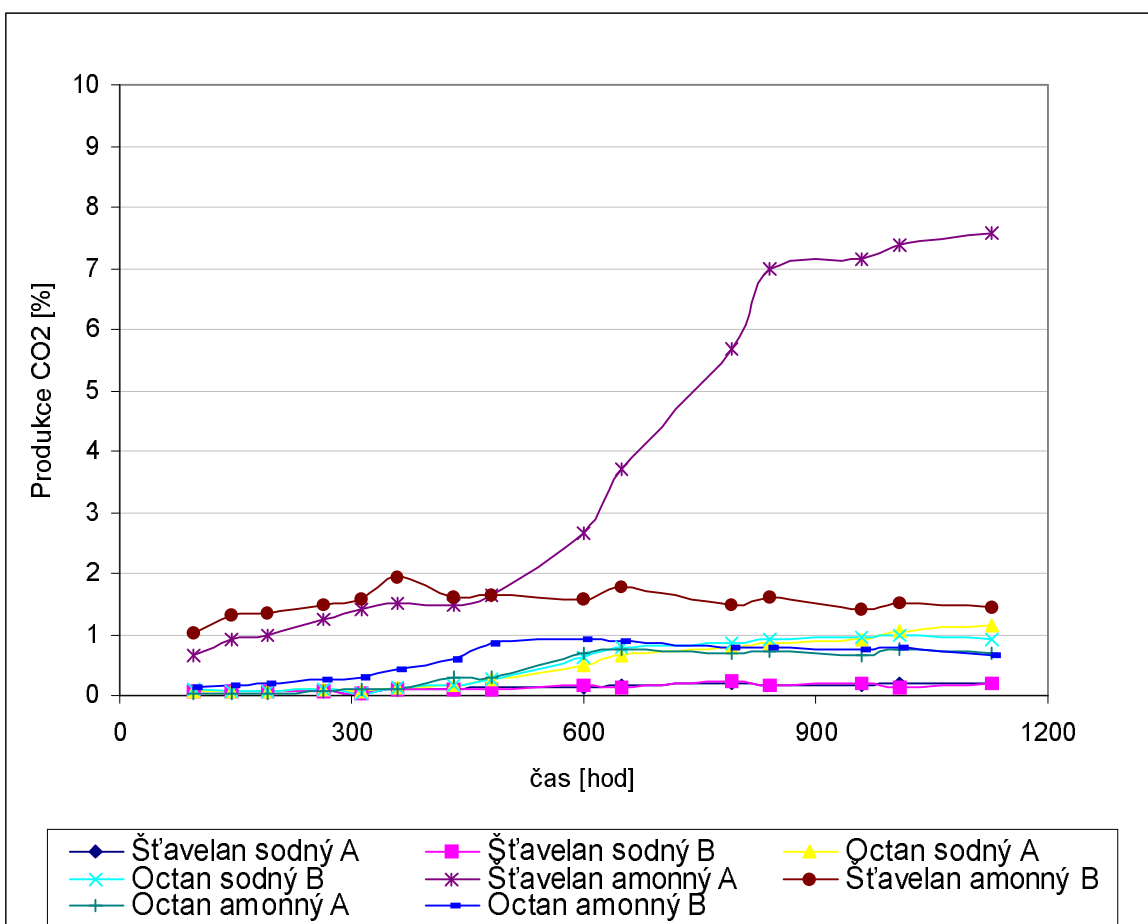
Obr. 4 Závislost produkce CH₄ na čase u vzorků kyselin



Obr. 5 Závislost produkce CH₄ na čase u vzorků sodných a amonných solí kyselin



Obr. 6 Závislost produkce CO₂ na čase u vzorků kyselin



Obr. 7 Závislost produkce CO₂ na čase u vzorků sodných a amonných solí kyselin

V tomto úvodním pokusu bylo použito jako substrátů zmiňovaných modelových látek z důvodu testování metodiky obecně, a nebylo zde tedy hlavním cílem otestovat jejich biologickou rozložitelnost. Tento první pokus sloužil dále k vyloučení chyb a také bylo cílem ověřit kalibraci a otestovat, jaká je vhodná sušina kalu.

Sušina kalu byla cca 1 g/l, což se ukázalo jako nedostatečné, a proto byla v dalších pokusech koncentrace sušiny kalu zvýšena. Při dlouhodobém testování jsme si ověřily, že je dobrá těsnost sept v aparatuře, že je nutná pravidelná regenerace kolony, a že pro vysokou přesnost výsledků je vhodné vzorky měřit 4-5x vedle sebe. Po provedení tohoto úvodního pokusu se prokázalo, že metodika je přesná a tedy vhodná pro měření anaerobního rozkladu, a proto jsme nadále pokračovaly v testování dalších materiálů v následujících dvou pokusech.

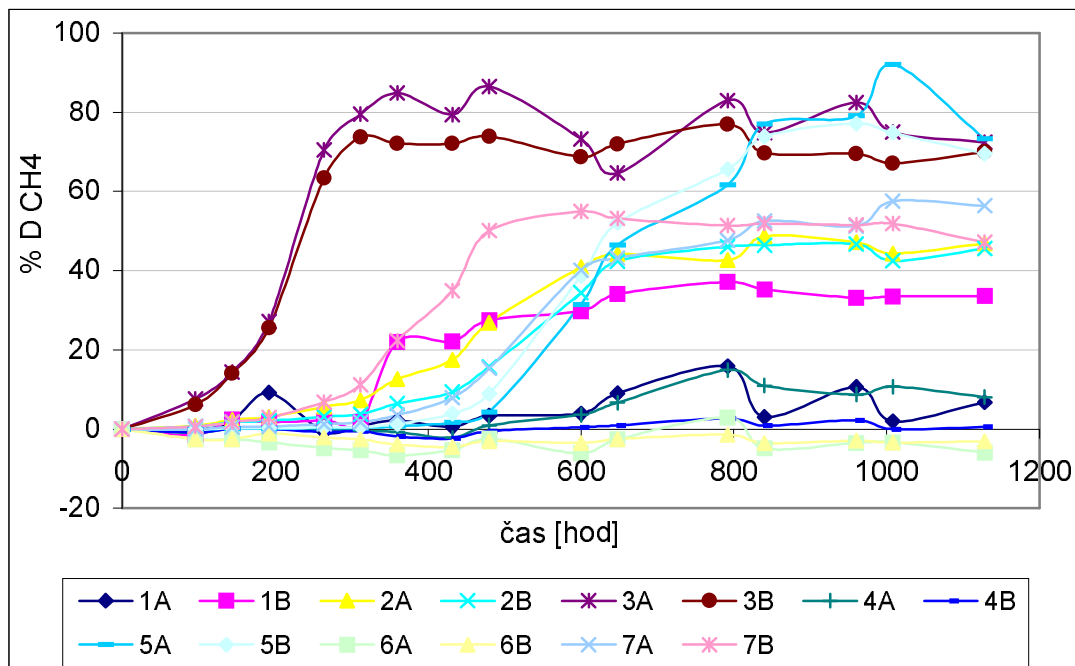
Obr. 4 znázorňuje závislost produkce methanu na čase u vzorků kyseliny šťavelové, octové a mravenčí. Nejvíce methanu bylo produkováno kyselinou octovou a kyselinou mravenčí – cca 2,5 %, naopak kyselina šťavelová produkovala methanu nejméně – cca 0,5 %.

Obr. 5 znázorňuje závislost produkce methanu na čase u vzorků octanu sodného, šťavelanu sodného, octanu amonného a šťavelanu amonného. Nejvíce methanu bylo produkováno octanem sodným – cca 8-9 %, méně methanu bylo produkováno octanem amonným – cca 5,5 %, šťavelan sodný produkoval cca 0,5% methanu a nejméně methanu bylo produkováno šťavelanem amonným – cca 0,2%.

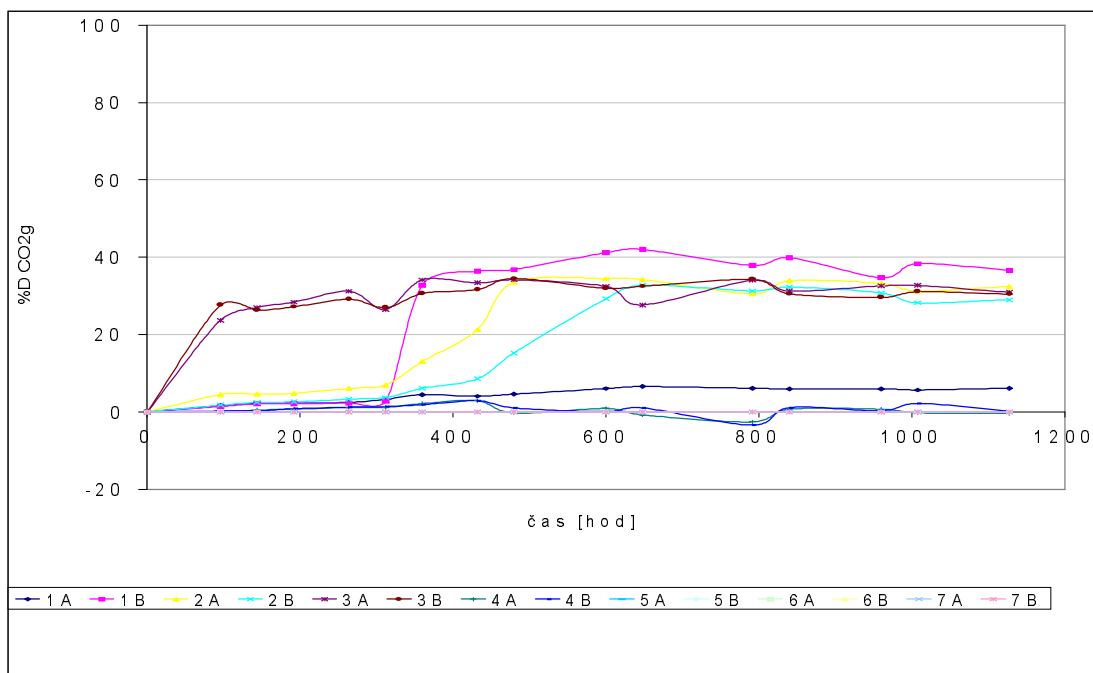
Obr. 6 znázorňuje závislost produkce oxidu uhličitého na čase u vzorků kyseliny šťavelové, octové a mravenčí. Kyselina mravenčí produkovala cca 2,2 % CO₂, kyselina octová produkovala cca 1,5% CO₂ a u produkce CO₂ kyselinou šťavelovou se vyskytly blíže neobjasněné nejasnosti v tom, že vzorek kys. šťavelové B produkoval cca 3% CO₂, zatímco vzorek kys. šťavelové A produkoval pouze cca 0,4% CO₂.

Obr. 7 znázorňuje závislost produkce oxidu uhličitého na čase u vzorků octanu sodného, šťavelanu sodného, octanu amonného a šťavelanu amonného. Nejvíce CO₂ bylo produkováno šťavelanem amonným, ale příliš se lišila produkce u jednotlivých vzorků A a

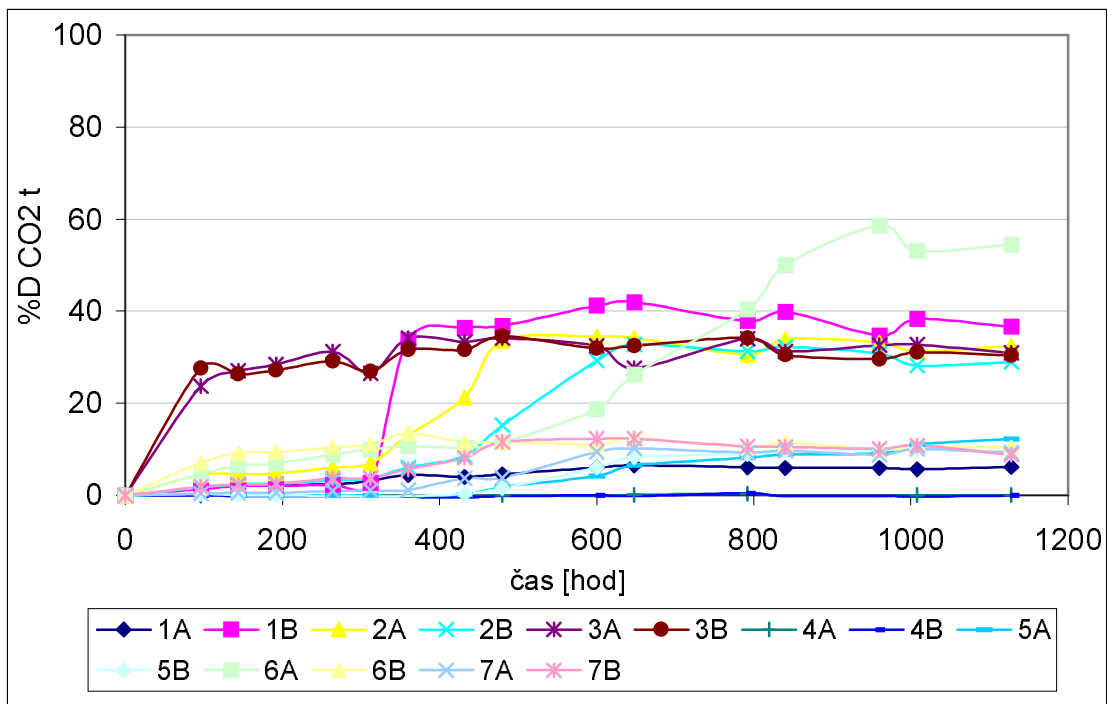
B – vzorek A produkoval cca 7,5 % CO₂, zatímco vzorek B produkoval jen cca 1,5% CO₂. Nebyla zjištěna příčina tohoto rozptylu. Octan sodný produkoval cca 1% CO₂. Octan amonný produkoval cca 0,8% CO₂. Nejméně CO₂ bylo produkováno šťavelanem sodným – cca 0,2% CO₂.



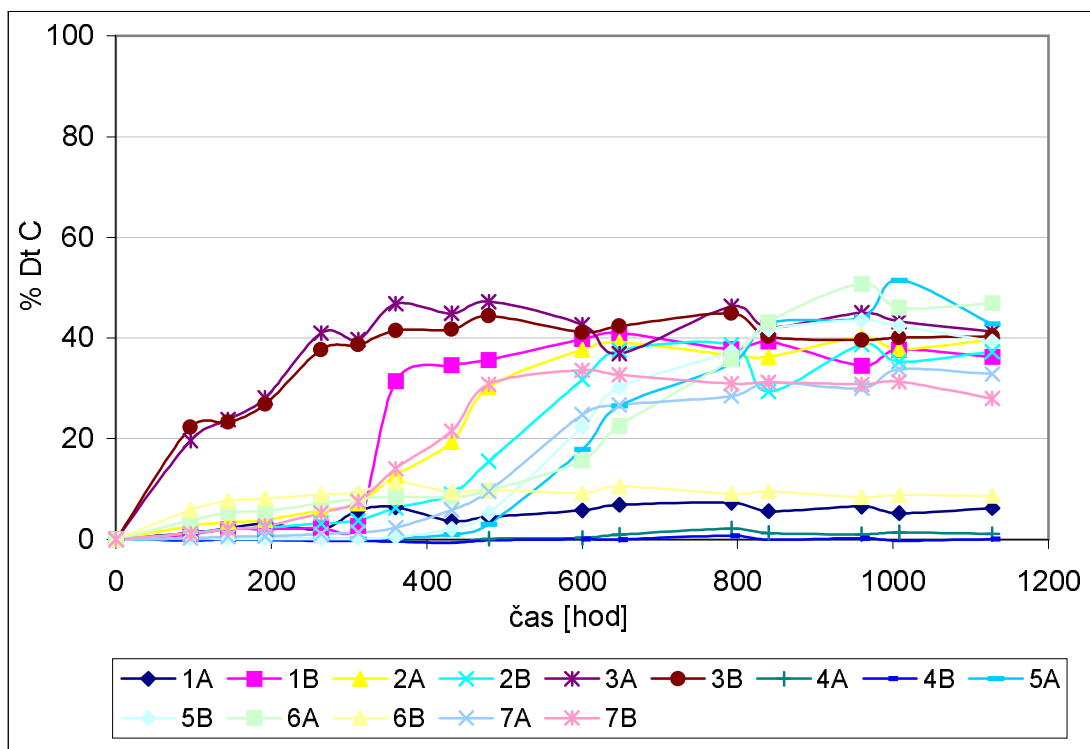
Obr. 8: Závislost % D_{CH4} na čase u vzorků kyselin a sodných a amonných solí kyselin



Obr. 9: Závislost % D_{CO2g} na čase u vzorků kyselin a sodných a amonných solí kyselin



Obr. 10: Závislost % $D_{CO_2 t}$ na čase u vzorků kyselin a sodných a amonných solí kyselin



Obr. 11: Závislost % D_{tC} na čase u vzorků kyselin a sodných a amonných solí kyselin

Pozn. Vysvětlivky pro obr. 8-11:

1A, 1B	kyselina šťavelová	5A, 5B	octan sodný
2A, 2B	kyselina octová	6A, 6B	šťavelan amonný
3A, 3B	kyselina mravenčí	7A, 7B	octan amonný
4A, 4B	šťavelan sodný		

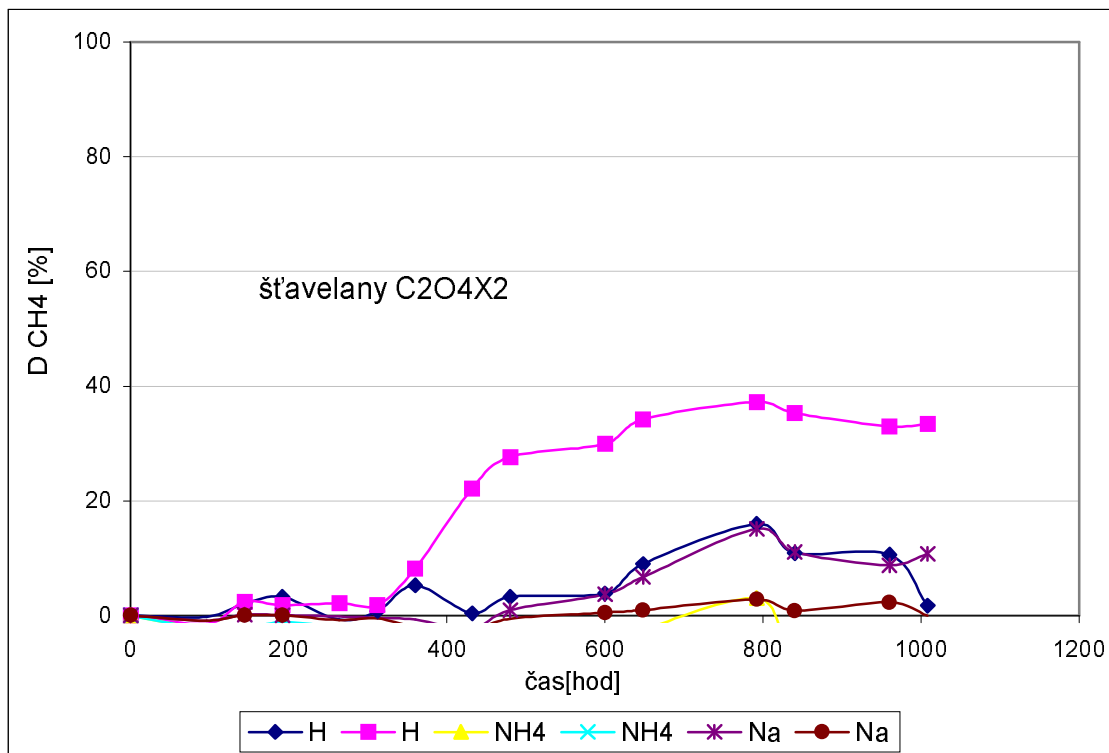
Obr. 8 znázorňuje závislost $\% D_{\text{CH}_4}$ na čase u vzorků kyselin a sodných a amonných solí kyselin, tedy závislost rozkladu látky na základě produkce methanu na čase. Největšího procenta rozkladu na základě produkce methanu bylo dosaženo u kyseliny mravenčí (až 80%), u octanu sodného (80%), u octanu amonného (50%) a u kys. octové (50%). Naopak nejméně u kyseliny šťavelové (15-30%), u šťavelanu sodného (5-10%) a šťavelanu amonného (kolem 0%).

Obr. 9 znázorňuje závislost $\% D_{\text{CO}_2 \text{ g}}$ na čase u vzorků kyselin a sodných a amonných solí kyselin, tedy závislost rozkladu látky na základě produkce volného CO_2 na čase. Největšího procenta rozkladu na základě produkce volného CO_2 bylo dosaženo u kyseliny šťavelové (40%), u kyseliny octové a mravenčí (30%). Naopak nejméně u solí těchto kyselin (kolem 0%).

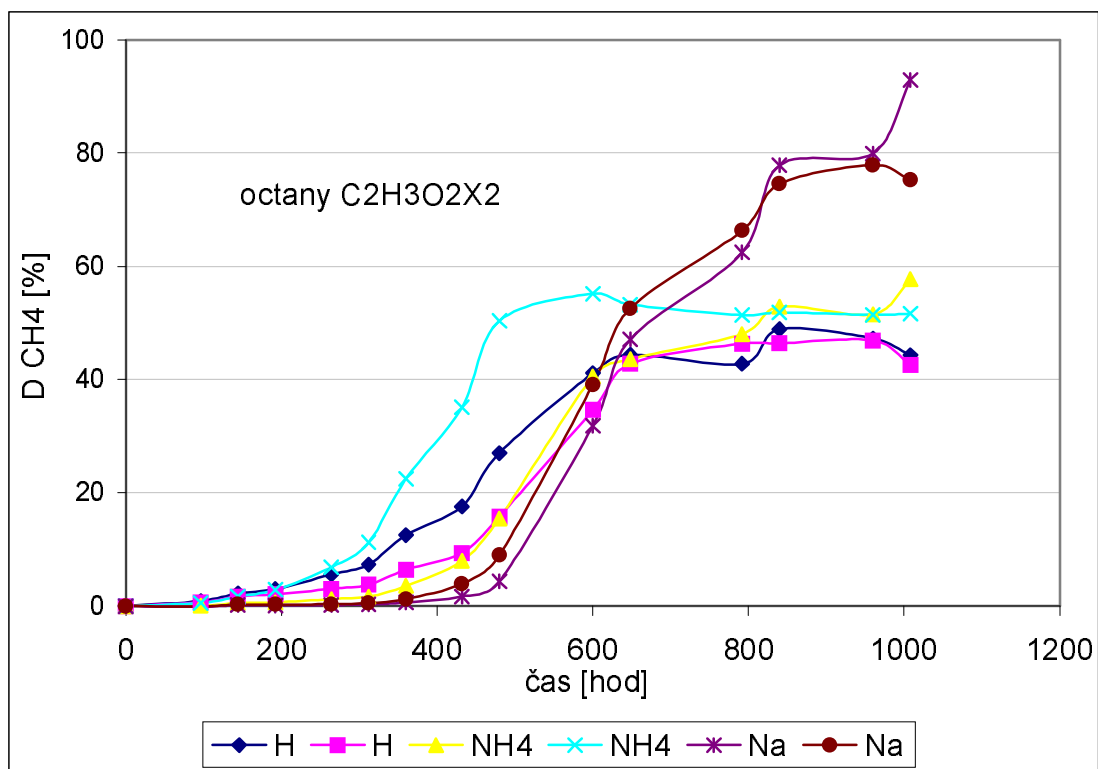
Obr. 10 znázorňuje závislost $\% D_{\text{CO}_2 \text{ t}}$ na čase u vzorků kyselin a sodných a amonných solí kyselin, tedy závislost rozkladu látky na základě produkce veškerého CO_2 na čase. Největšího procenta rozkladu na základě produkce veškerého CO_2 bylo dosaženo u šťavelanu amonného (50%), u kyseliny šťavelové (40%), u kyseliny octové a mravenčí (30%). Naopak nejméně u šťavelanu sodného, octanu sodného a octanu amonného (0-5%).

Obr. 11 znázorňuje závislost $\% D_{\text{IC}}$ na čase u vzorků kyselin a sodných a amonných solí kyselin, tedy celkový rozklad substrátů v závislosti na čase. Největší $\%$ rozkladu lze pozorovat u octanu sodného (50%), u kyseliny mravenčí, octové a šťavelové (40%). Šťavelan amonný byl rozložen ze 40%, octan amonný z 30%. Nejméně byl rozložen šťavelan sodný (1%).

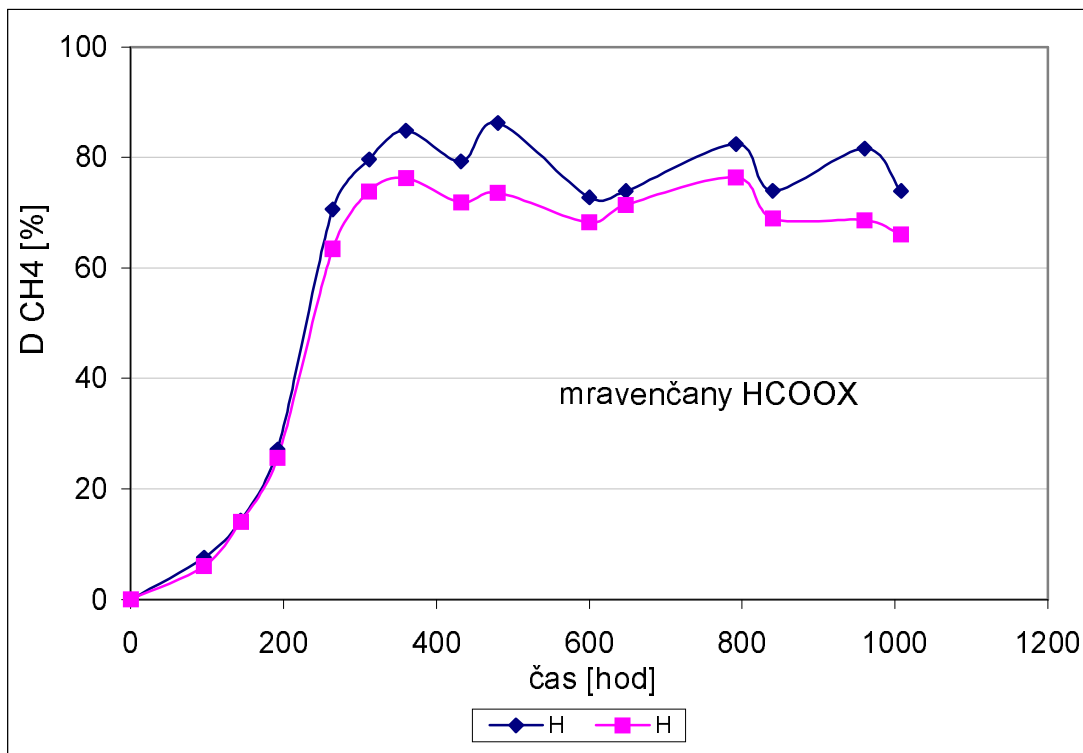
Těchto rozkladů bylo dosaženo cca za 30 dní, dále se průběh rozkladu v čase příliš neměnil.



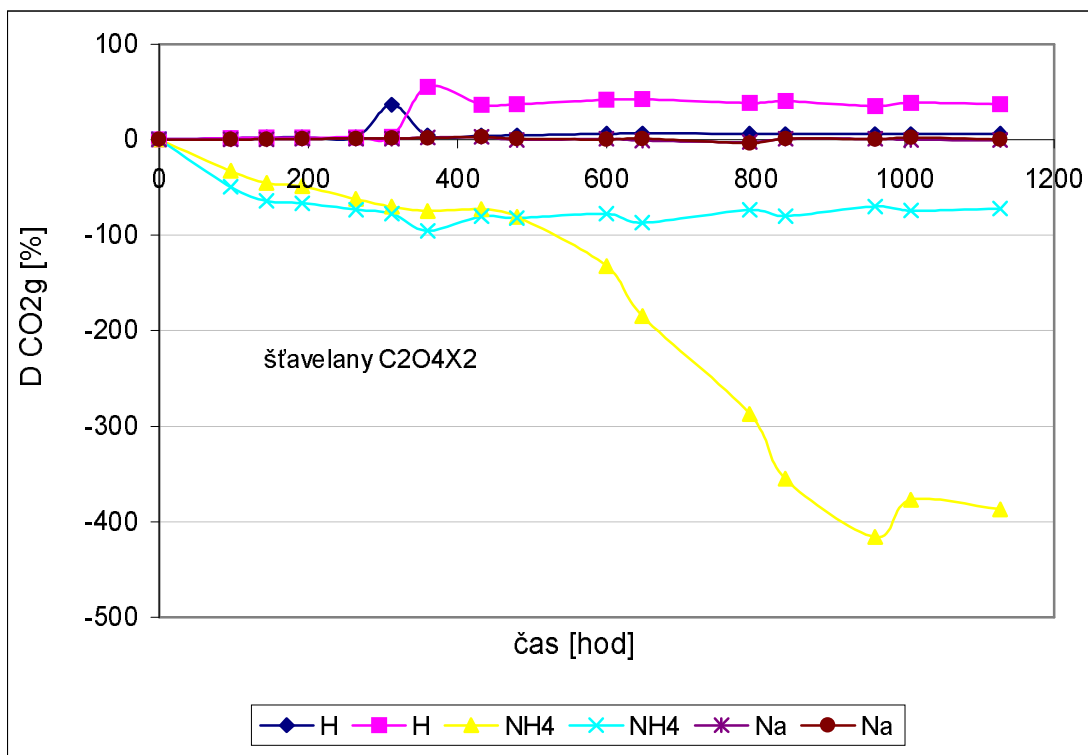
Obr. 12 : Závislost %D_{CH4} na čase u šřavelanů



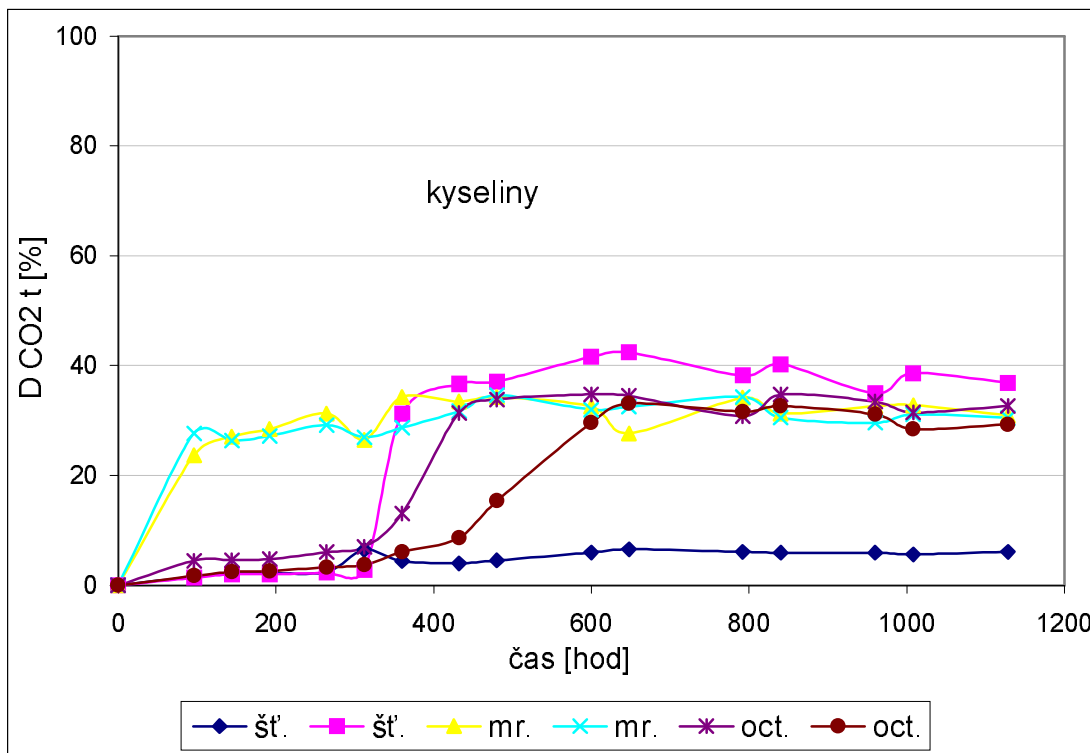
Obr.13: Závislost %D_{CH4} na čase u octanů



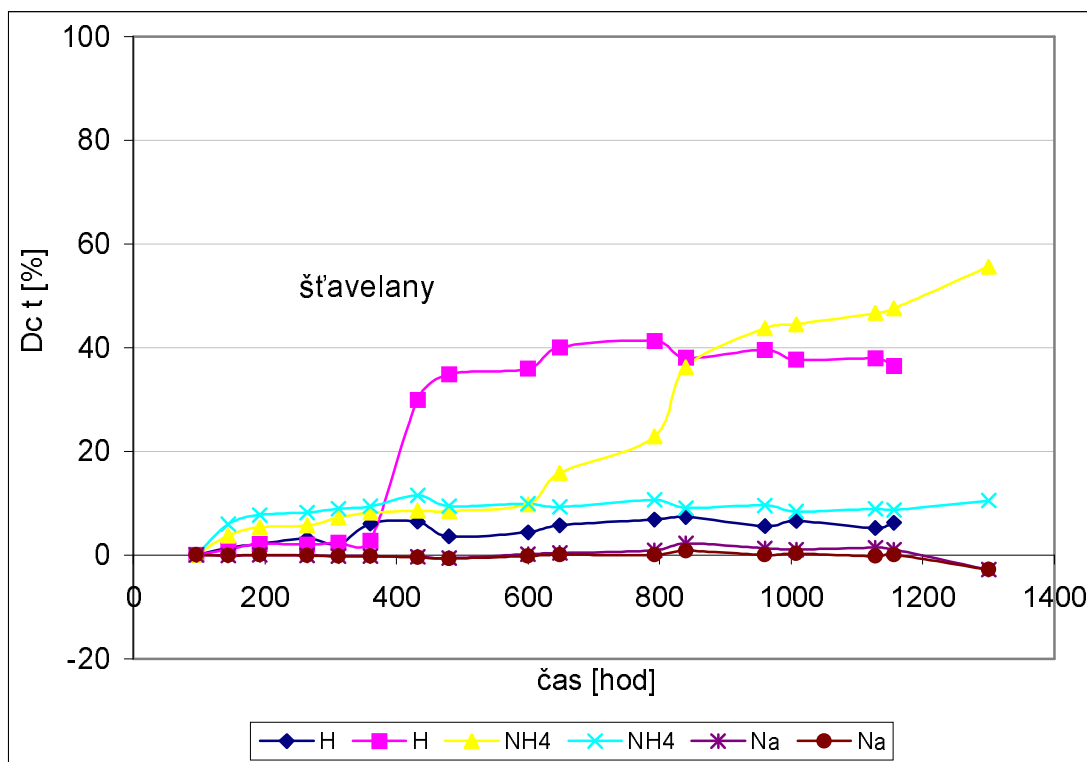
Obr.14: Závislost %D_{CH4} na čase u mravenčanů



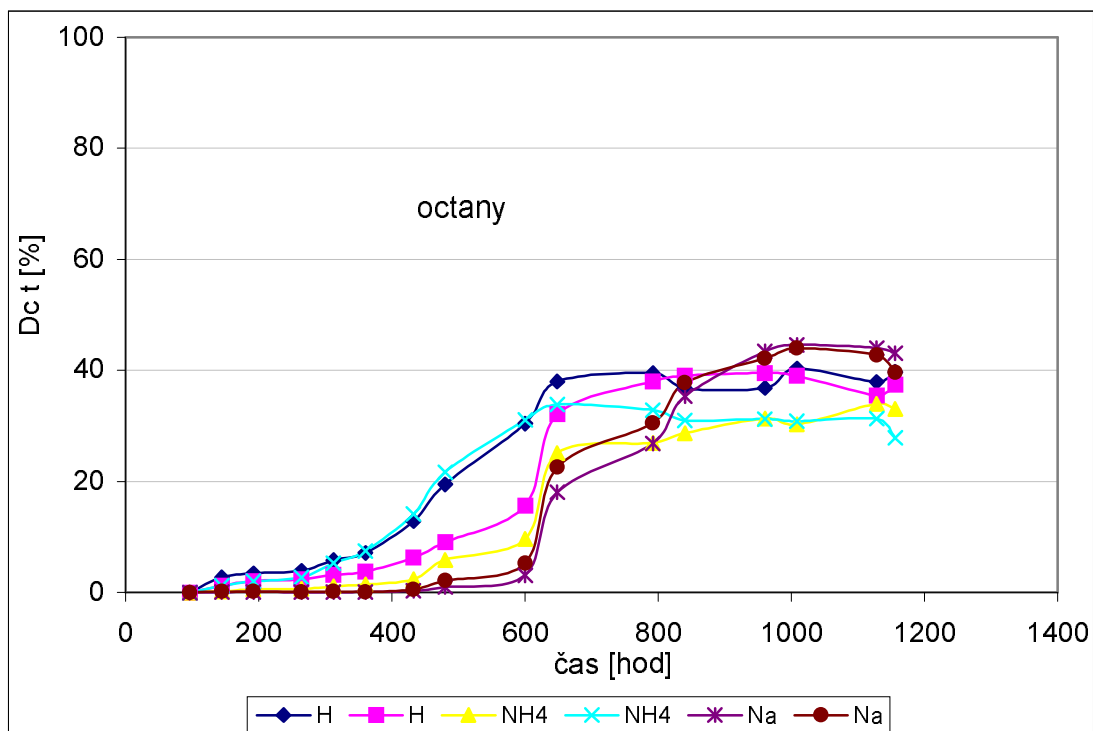
Obr.15: Závislost %D_{CO2g} na čase u šťavelanů



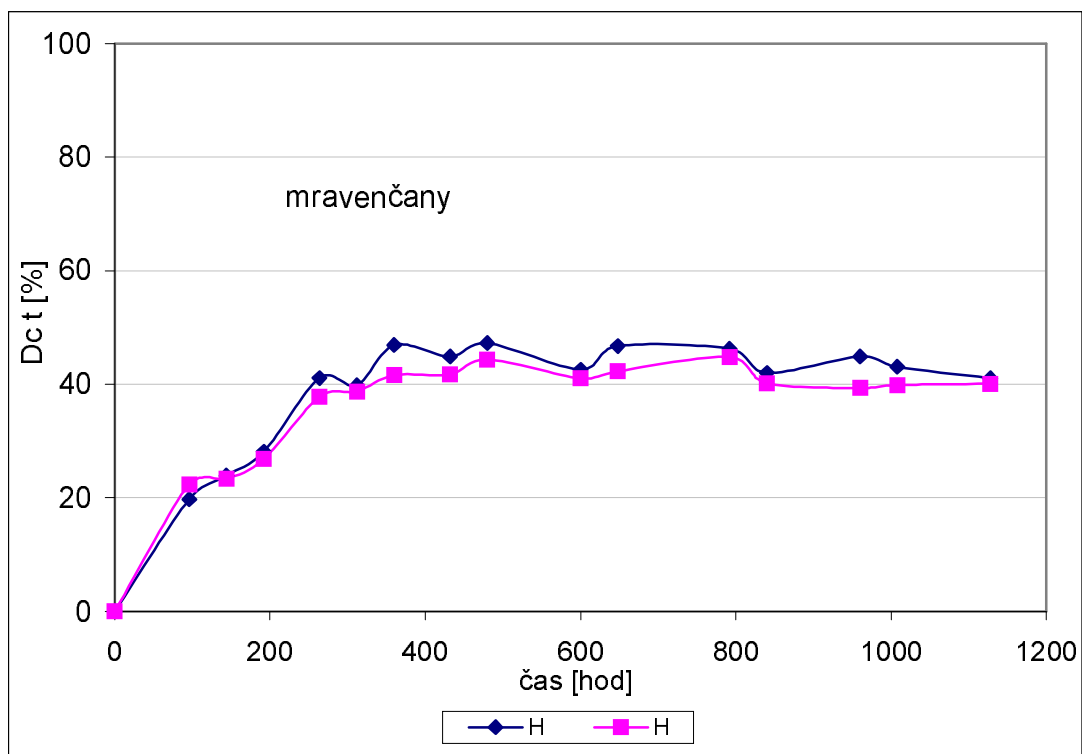
Obr.16: Závislost %D_{CO₂t} na čase u vzorků kyselin



Obr.17: Závislost %D_{c t} na čase u šťavelanů



Obr.18: Závislost %D_{ct} na čase u octanů



Obr.19: Závislost %D_{ct} na čase u mravenčanu

Obr. 12 – 14 znázorňuje závislost $\%D_{CH_4}$ na čase u šťavelanů, octanů a mravenčanů, tedy závislost rozkladu látky na základě produkce methanu na čase.

Největšího procenta rozkladu na základě produkce methanu bylo dosaženo u mravenčanů (kyseliny až 80%) a u octanů (kyseliny 80% a jejich sodné a amonné soli cca 50%). Naopak nejméně u šťavelanů (kyseliny 15-30% a jejich sodné a amonné soli 0-10%).

Obr. 15 znázorňuje závislost $\%D_{CO_2 g}$ na čase u šťavelanů, tedy závislost rozkladu látky na základě produkce volného CO_2 na čase. U šťavelanů bylo dosaženo velmi malého procenta rozkladu na základě produkce volného CO_2 .

Obr. 16 znázorňuje závislost $\%D_{CO_2 t}$ na čase u vzorků kyselin, tedy závislost rozkladu látky na základě produkce veškerého CO_2 na čase. Kyseliny dosáhly 30-40% rozkladu na základě produkce veškerého CO_2 na čase.

Obr. 17-19 znázorňuje závislost $\%D_{c t}$ na čase u šťavelanů, octanů a mravenčanů, tedy celkový rozklad substrátů v závislosti na čase. Je zde tedy porovnán celkový rozklad těchto substrátů. Největší % rozkladu lze pozorovat u mravenčanů (kyseliny dosáhly rozkladu 40%), dále u octanů (kyseliny 40%, sodné soli až 50% a amonné soli 30%) a nejméně u šťavelanů (kyseliny 40% , jejich sodné soli 1% a amonné soli 40%).

Těchto rozkladů bylo dosaženo za cca 30 dní, dále se průběh rozkladu v čase příliš neměnil.

Tabulka IV. Přehled $\%D_{t c}$ (celkový rozklad substrátů - spolu s plynou fází je zabilancován i anorganický uhlík v kapalně fáze) u jednotlivých vzorků v čase 1156 hod

Substrát	$D_{t c}$ [%] v čase 1156 hod
Kyselina šťavelová	40
Kyselina octová	40
Kyselina mravenčí	40
Šťavelan sodný	1
Šťavelan amonný	40-50
Octan sodný	45-50
Octan amonný	30

POKUS č.2

Cílem tohoto pokusu bylo otestovat biologickou rozložitelnost vzorků v anaerobním vodném prostředí, a to opět analýzou plynné fáze na plynovém chromatografu.

Tento pokus probíhal od 28.11.2005 do 8.2.2006, tedy cca 9 týdnů. Bylo nasazeno 18 vzorků: 3krát slepý pokus, 3krát octan sodný, 3krát gellan gum, 3krát xanthan gum, 3krát xanthan potravinářský a 3krát PVA-Sloviol 88-08.

Pozn. Vzorek PVA – Sloviol 88-08 (A+C) jsem testovala až do 2. května – tedy cca 21 týdnů.

Inokulum - původ a úprava vyhnílého kalu jsou stejné jako u předešlých pokusů

- sušina kalu 26 g/l
- přivezený kal byl 7 dní uchováván v temperovaném boxu při teplotě 35°C
- kal byl ředěn minerálním médiem tak, aby koncentrace sušiny byla 2-3 g/l, tedy vyšší než v prvním pokusu

Substrát:

- Octan sodný – dávkováno 5 ml roztoku do testovacích lahví
- Gellan gum, Xanthan gum, Xanthan potravinářský, PVA – dávkováno vypočtené množství přímo do testovacích lahví ve formě prášku

Pozn. Vypočtená navážka u octanu sodného byla dána do 25ml odměrné baňky a doplněna po rysku destilovanou vodou. Z této 25ml odměrné baňky jsem poté dákovala 5 ml do pokusných lahví.

Tabulka V. Sušina, pH a množství uhlíku v baňkách na vstupu po odečtení sl. pokusu

VZORKY :		TOC (Shimadzu)	TOC z navážky	pH	sušina
		[mg]	[mg]		[g/l]
1A	octan sodný	26,88	29,98	7,43	1,175
1B	octan sodný	26,91	29,97	7,43	1,170
1C	octan sodný	26,54	29,94	7,43	1,264
2A	gellan gum	neměřeno	20,24	7,43	neměřeno
2B	gellan gum	neměřeno	20,63	7,43	neměřeno
2C	gellan gum	neměřeno	20,49	7,43	neměřeno
3A	xanthan gum	neměřeno	20,78	7,43	2,383
3B	xanthan gum	neměřeno	20,16	7,43	2,440
3C	xanthan gum	neměřeno	19,63	7,43	neměřeno
4A	xanthan potravin.	neměřeno	19,84	7,43	1,905
4B	xanthan potravin.	neměřeno	20,12	7,43	2,242
4C	xanthan potravin.	neměřeno	20,09	7,43	neměřeno
5A	PVA - Sloviol	neměřeno	20,51	7,43	1,548
5B	PVA - Sloviol	20,82	19,56	7,43	1,549
5C	PVA - Sloviol	neměřeno	20,10	7,43	neměřeno

Pozn. Původní změřené pH na vstupu bylo velmi vysoké (způsobeno špatnou přípravou fosfátového pufru, který se přidával do biomédia), a proto jsme se rozhodly roztoky okyselit kys. HCl - do každé lahve bylo přidáno 1,5 ml kys. HCl, aby se pH snížilo na 7,43.

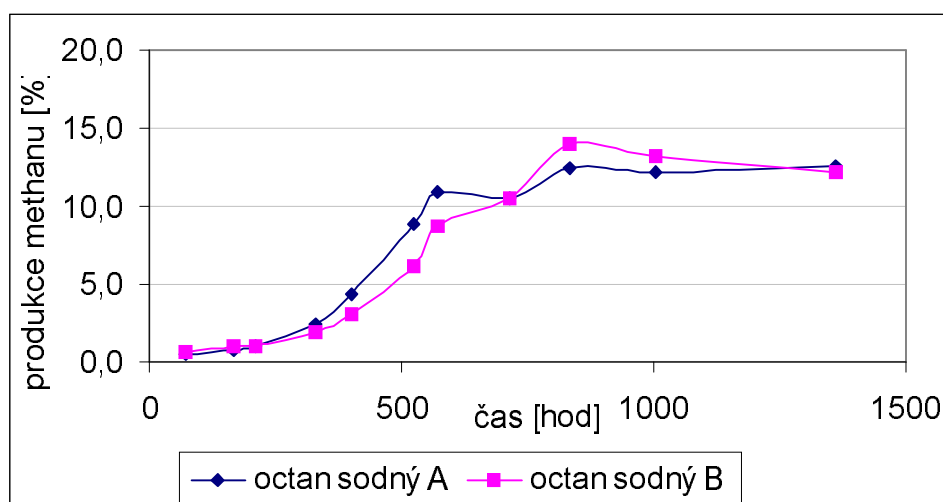
Tabulka VI. Sušina, pH a množství uhlíku v baňkách na výstupu po odečtení sl. pokusu

VZORKY :		TC (Shimadzu)	IC (Shimadzu)	TOC (Shimadzu)	pH	sušina
		[mg]	[mg]	[mg]		[g/l]
1A	octan sodný	19,09	17,27	1,82	8,26	1,719
1B	octan sodný	16,94	17,18	< 1	8,03	1,539
1C	octan sodný	11,99	10,62	1,37	7,35	1,404
2A	gellan gum	9,66	6,83	2,83	7,25	0,906
2B	gellan gum	10,10	2,22	7,88	7,46	3,009
2C	gellan gum	8,67	6,19	2,48	7,19	3,842
3A	xanthan gum	8,31	6,76	1,55	7,27	0,705
3B	xanthan gum	8,60	7,03	1,57	7,29	0,497
3C	xanthan gum	2,52	2,37	< 1	6,79	1,092
4A	xanthan potravin.	9,79	8,24	1,55	7,45	0,355
4B	xanthan potravin.	8,86	6,66	2,20	7,47	0,686
4C	xanthan potravin.	8,60	6,82	1,78	7,39	0,341
5A	PVA - Sloviol	19,22	8,59	10,63	7,59	2,411
5B	PVA - Sloviol	16,97	< 1	19,46	5,85	3,0355
5C	PVA - Sloviol	18,62	8,17	10,45	7,55	2,47

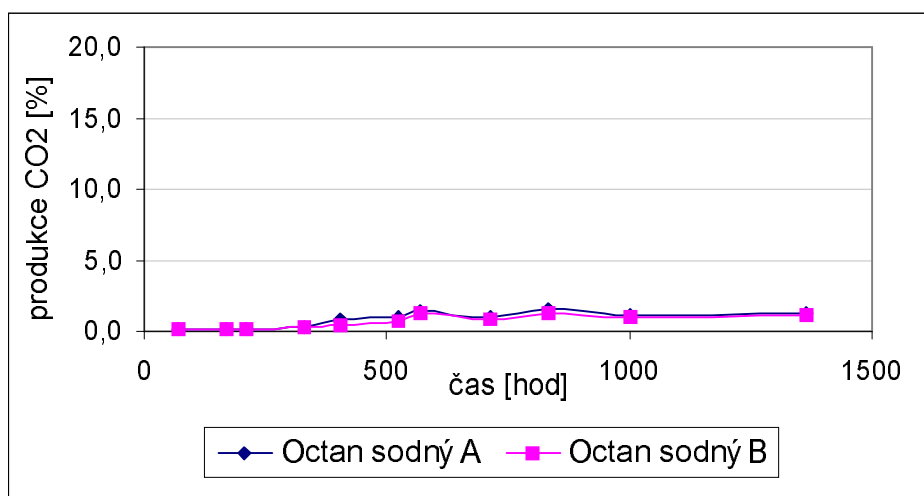
Před samotnou diskusí ke grafům, které se týkají druhého a třetího pokusu je nutné poznamenat, že %D_c, tedy % rozkladu testovaných substrátů, které je znázorněno v jednotlivých grafech, je vypočteno pouze z bilance uhlíku v plynné fázi, není zde tedy zabilancován anorganický uhlík v kapalně fázi.

Na konci pokusu č.1 a pokusu č.2 je v tabulkách VII a X přehledné srovnání hodnot %D_c (% rozkladu vzorků vypočtené jen z bilance uhlíku v plynné fázi) a %D_{t c} (% celkového rozkladu vzorků, ve kterém je zahrnut uhlík v plynné fázi i anorganický uhlík v kapalně fázi).

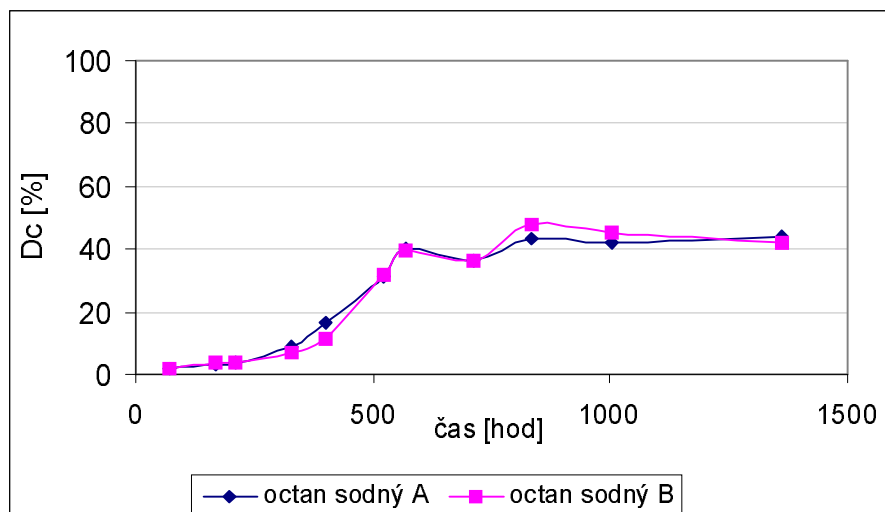
Pozn. %D_{t c} je spočítané u jednotlivých vzorků pouze na konci pokusu.



Obr. 20 Závislost produkce CH₄ na čase u octanu sodného

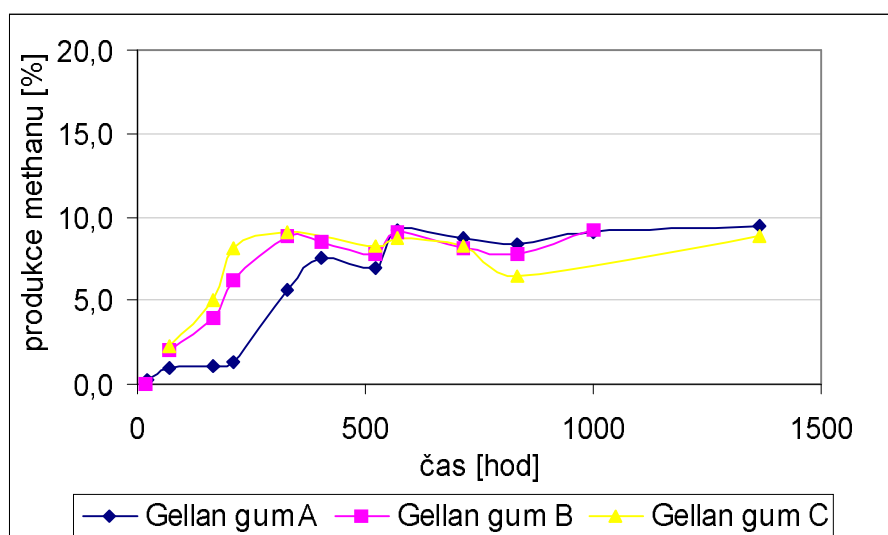


Obr. 21 Závislost produkce CO₂ na čase u octanu sodného

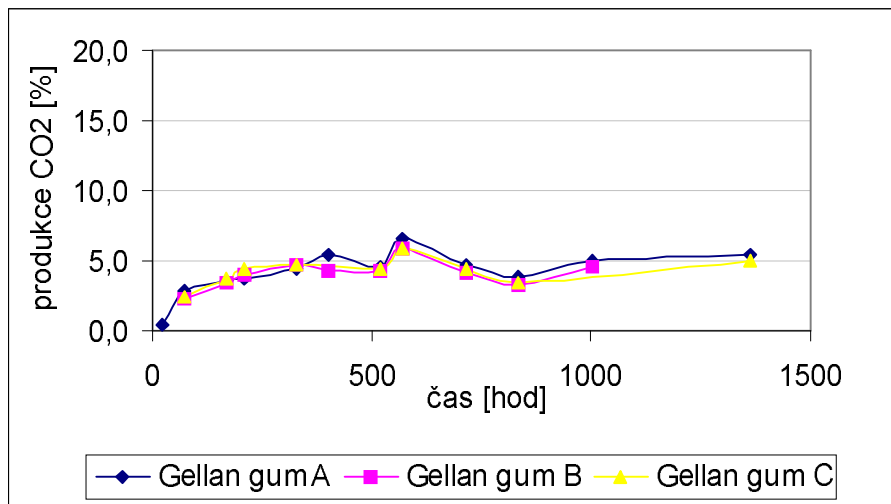


Obr. 22 Závislost %Dc na čase u octanu sodného

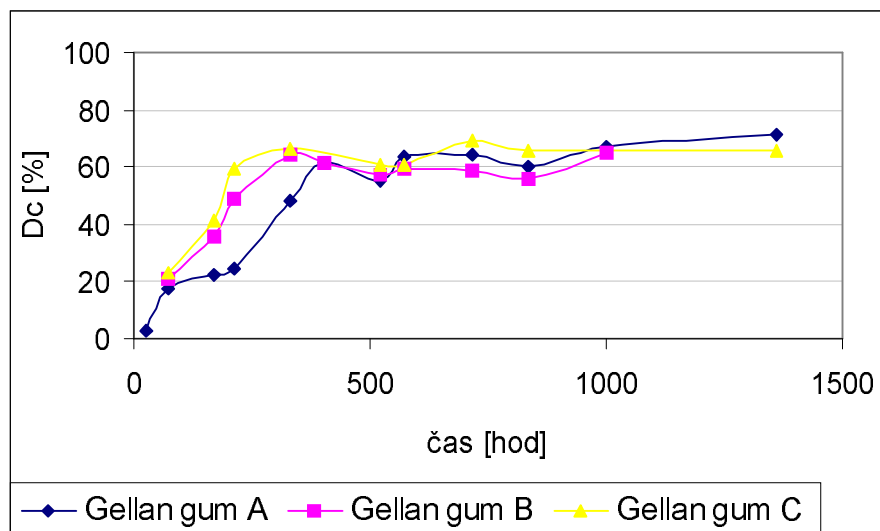
Křivky na obr. 20-22 znázorňují produkci methanu a oxidu uhličitého u octanu sodného. Do vzorku C se dostal O_2 , křivka produkce CH_4 a CO_2 vykazovala aerobní průběh, a proto bylo nemožné tento vzorek pozorovat anaerobně. Vzorky A a B produkovaly cca 11-12% CH_4 a 1,3 % CO_2 . Na posledním obrázku je patrné, že octan sodný je rozložen cca ze 45 %. Tohoto rozkladu bylo dosaženo v čase cca 900 hodin, při dalším měření se průběh rozkladu příliš neměnil.



Obr.23 Závislost produkce CH_4 na čase u Gellan gumu

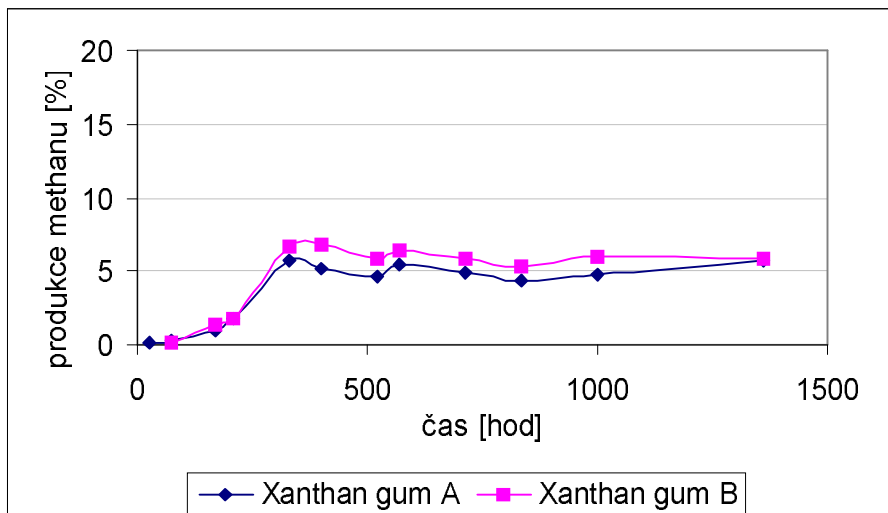


Obr.24 Závislost produkce CO₂ na čase u Gellan gumu

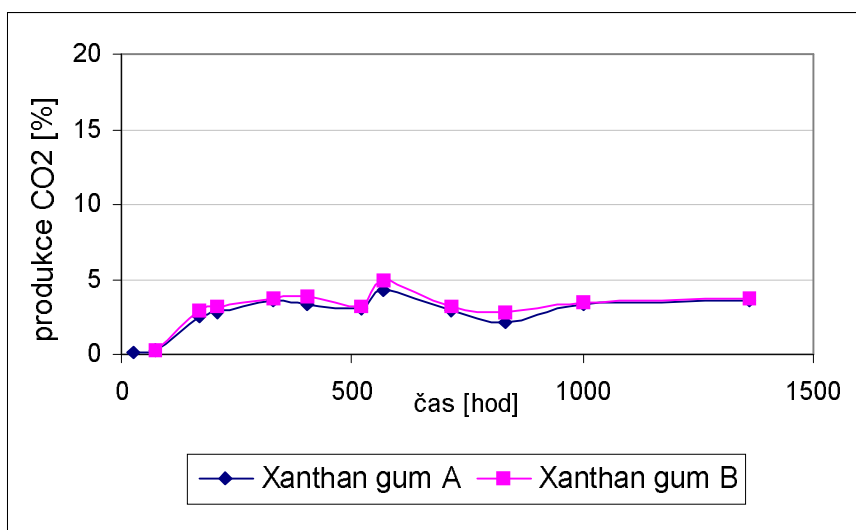


Obr. 25 Závislost %Dc na čase u Gellan gumu

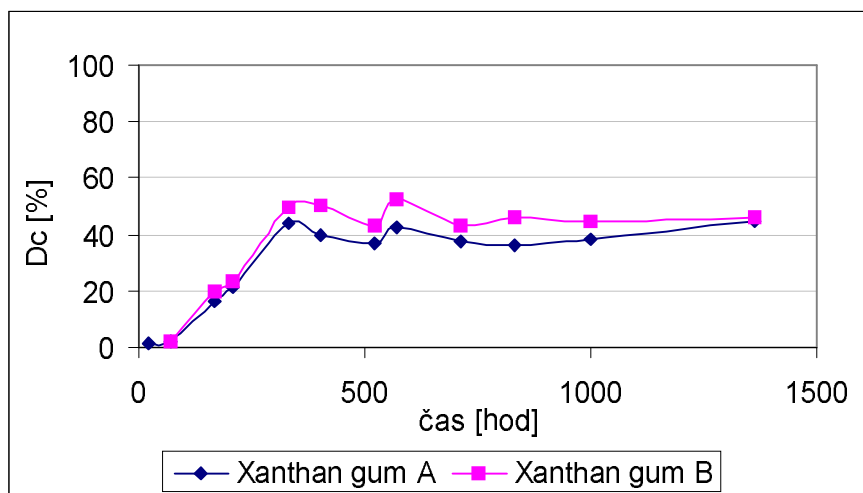
Obr. 23-25 znázorňuje produkci methanu a oxidu uhličitého u vzorku Gellan gumu. Tento substrát patří mezi přírodní polymery, které jsou velmi snadno rozložitelné, a z tohoto důvodu se u Gellanu předpokládalo vysoké procento rozkladu. Všechny tři testované vzorky Gellanu vykazovaly při pozorování produkce CH₄ a CO₂ analogický průběh, což nám dokazuje, že při měření nenastaly problémy. Vzorky A, B i C produkovaly cca 7-9 % CH₄ a cca 5 % CO₂. Na obr.25 je znázorněn rozklad Gellan gumu, který byl kolem 70 %. Tohoto rozkladu bylo dosaženo v čase cca 1000 hodin, při dalším měření se průběh rozkladu příliš neměnil.



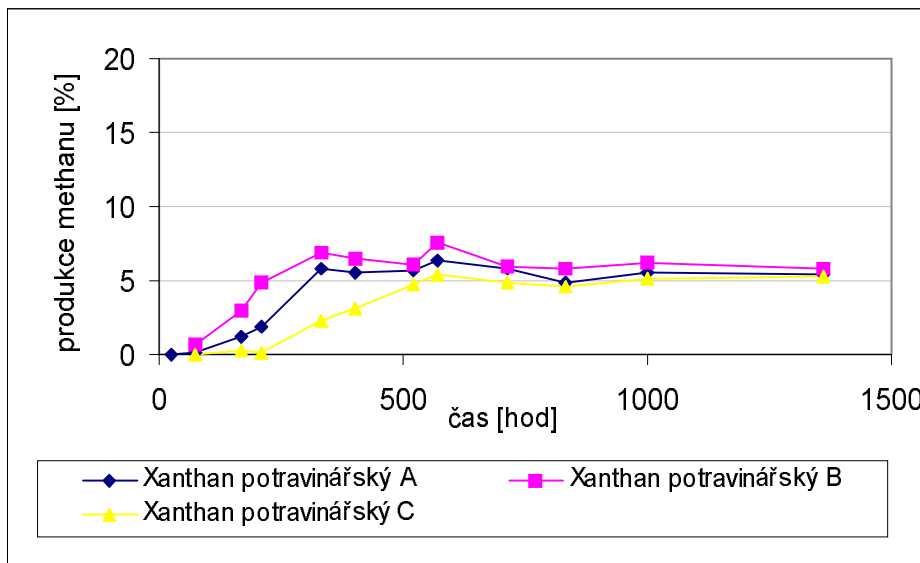
Obr. 26 Závislost produkce CH₄ na čase u Xanthan gumu



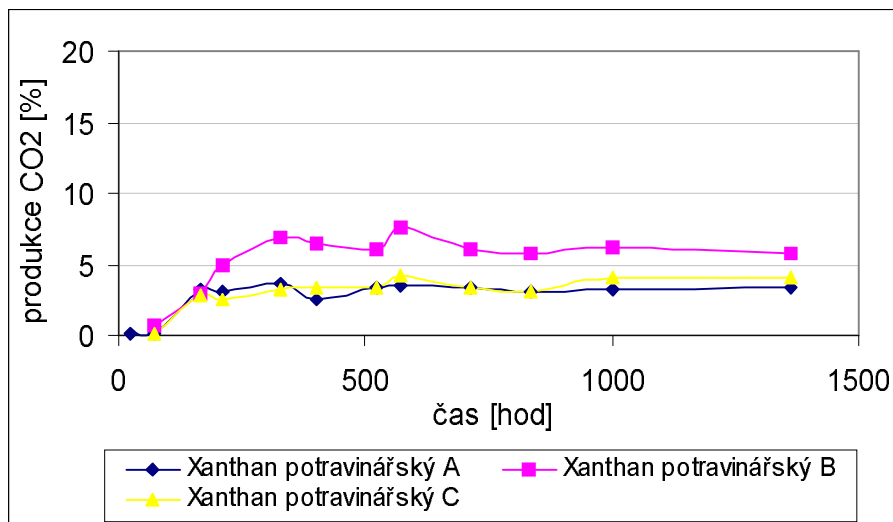
Obr. 27 Závislost produkce CO₂ na čase u Xanthan gumu



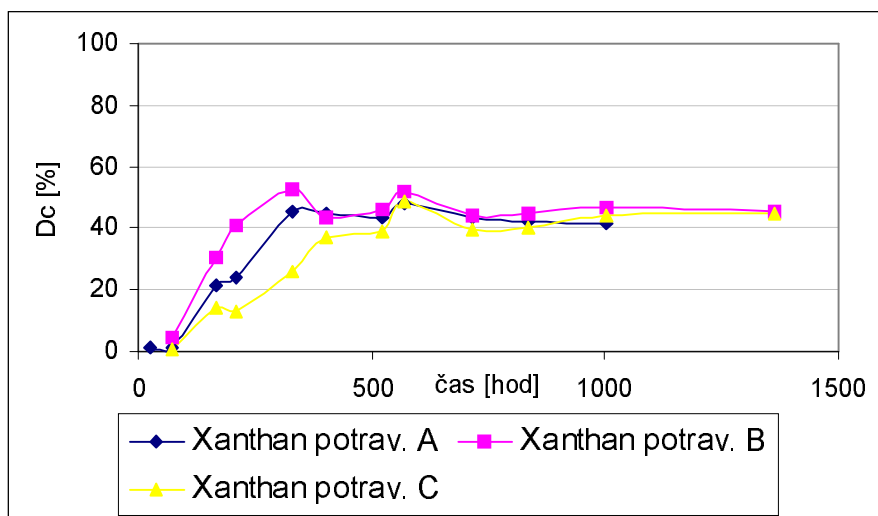
Obr. 28 Závislost %Dc na čase u Xanthan gumu



Obr.29 Závislost produkce CH₄ na čase u Xanthanu potravinářského

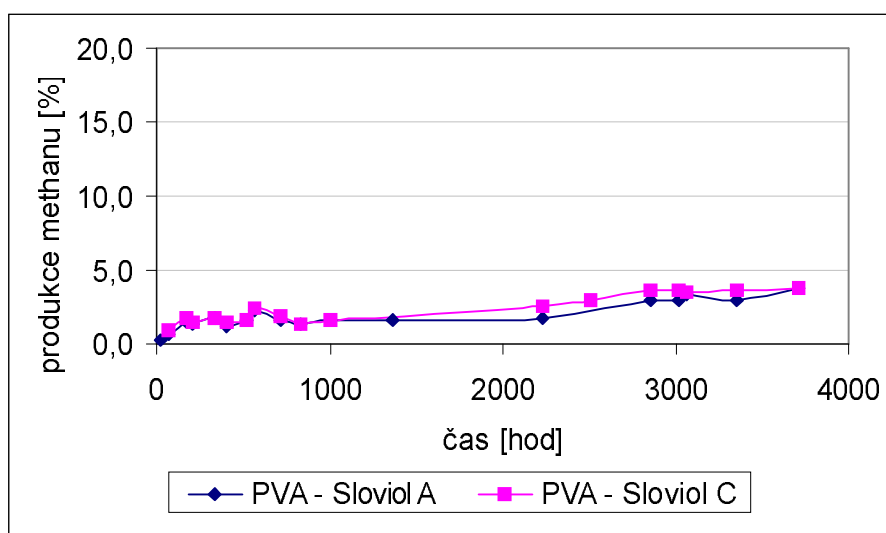


Obr.30 Závislost produkce CO₂ u Xanthanu potravinářského

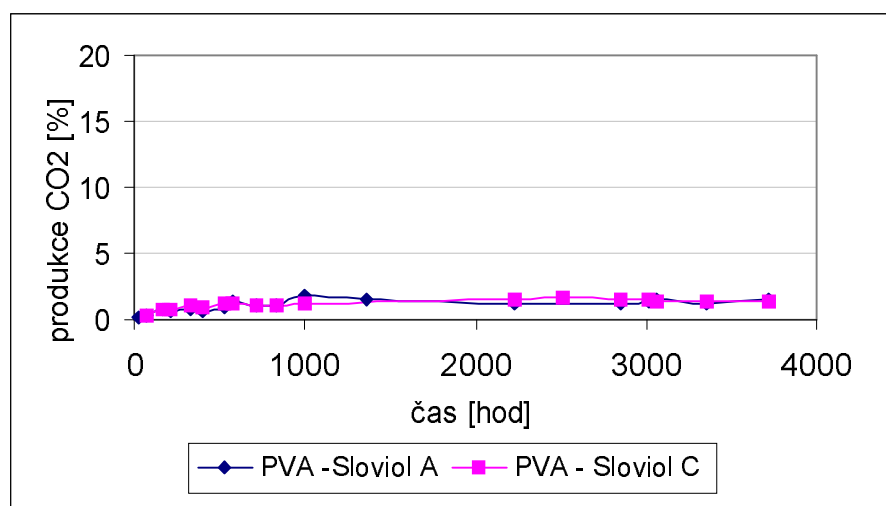


Obr.31 Závislost %Dc na čase u Xanthanu potravinářského

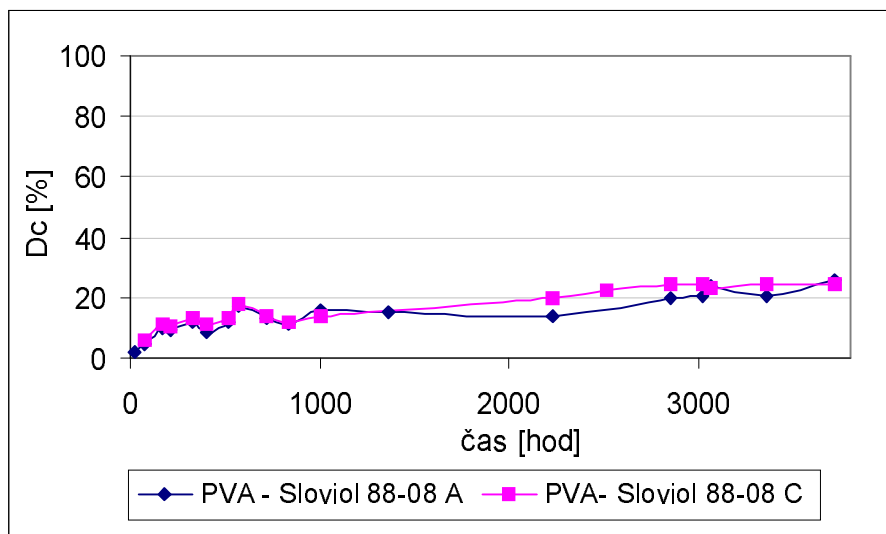
Na obr. 26-31 jsou zobrazeny křivky, které znázorňují produkci CH_4 a CO_2 u vzorků Xanthan gumu a Xanthanu potravinářského v anaerobním vodném prostředí. Tyto vzorky patří, podobně jako Gellan gum, mezi biopolymery, jsou snadno rozložitelné, a taktéž u nich se předpokládalo vysoké procento anaerobního rozkladu. U vzorku Xanthan gum C nebylo možné pozorovat anaerobní rozklad, protože do vzorku se dostal kyslík. Xanthan gum (A, B) produkoval cca 6 % CH_4 a cca 4 % CO_2 . Na obr.28 je znázorněn rozklad Xanthan gumu, který byl kolem 50 %. Substrát Xanthan potravinářský – vzorky A, B, C - produkoval cca 6 % CH_4 a 4-6 % CO_2 . Na obr. 31 je znázorněn rozklad Xanthanu potravinářského, který byl taktéž 50 %. Těchto rozkladů bylo dosaženo v čase cca 700 hodin, při dalším měření se průběh rozkladu příliš neměnil.



Obr.32 Závislost produkce CH_4 na čase u PVA- Sloviolu 88-08



Obr.33 Závislost produkce CO_2 na čase u PVA – Sloviolu 88-08



Obr.34 Závislost %Dc na čase u PVA – Sloviolu 88-08

Obr. 32-34 znázorňuje produkci methanu a oxidu uhličitého u vzorku PVA-Sloviolu 88-08. Vzorek PVA –Sloviol 88-08 B jsem nezpracovávala, a to z toho důvodu, že nebylo možné pozorovat anaerobní rozklad, neboť ve vzorku byl přítomen kyslík. Anaerobní rozklad substrátu A a C probíhal velmi dobře. Po prostudování literatury [45], která uvádí anaerobní rozklad samotného PVA 8-12% během 11 týdnů (1848 hod), předčil dokonce naše očekávání. Náš vzorek PVA byl testován 3714 hod, tedy 21 týdnů, a na základě výzkumu, publikovaného v literatuře [46], jsme předpokládaly rozklad PVA nejvýše kolem 10-15%. Skutečnost byla taková, že substrát PVA Sloviol 88-08 (A, C) produkoval cca 3,6 % CH_4 a cca 1,4 % CO_2 . Na obr. 34 je znázorněn rozklad PVA Sloviolu 88-08, který byl mezi 23-25 % (bez bilance anorg. uhlíku v kapalné fázi). Tohoto rozkladu bylo dosaženo v čase cca 2900 hodin, při dalším měření se průběh rozkladu příliš neměnil.

PVA Sloviol byl testován v minulých letech i na našem ústavu, výsledky této studie jsou uvedeny v literatuře [47]. Literatura [47] popisuje testování samotného PVA Sloviolu po dobu 300 hodin, za tuto dobu bylo procento biodegradace 3,7%, ovšem stejně jako u mého pokusu nebyl při počítání rozkladu zabilancován anorganický uhlík v kapalné fázi. Hodnota anaerobního rozkladu 3,7% u PVA Sloviolu víceméně odpovídá výsledkům z literatury [46], neboť těchto výsledků by bylo s největší pravděpodobností dosaženo, pokud by test probíhal také po dobu 11 týdnů a pokud by byl připočten uhlík pohlcený jako CO_2 v kapalné fázi.

Tabulka VII. Porovnání %D_c (rozklad substrátů vypočtený jen bilance z uhlíku v plynné fázi) a %D_{tc} (celkový rozklad substrátů - spolu s plynnou fází je zabilancován i anorganický uhlík v kapalně fáze) v čase 3714 hod u PVA Sloviolu, u ostatních vzorků v čase 1362 hod

Substrát	D_c [%]	D_{tc} [%] v čase 1362 hod, *3714 hod
octan sodný	45	99,5
Gellan gum	70	96
Xanthan gum	50	80
Xanthan potravinářský	50	78
PVA-Sloviol 88-08	23-25	67 *

POKUS č.3

Cílem posledního pokusu bylo otestovat biologickou rozložitelnost fólií, které byly připraveny litím z roztoků, v anaerobním vodném prostředí, a to opět analýzou plynné fáze na plynovém chromatografu.

Tento pokus probíhal od 1.3.2006 do 2.5.2006, tedy 9 týdnů. Bylo nasazeno 17 vzorků: 2krát slepý pokus, 2krát octan sodný, 2krát Hykol, 2krát glycerin, 3krát fólie č.1, 3krát fólie č.2 a 3krát fólie č.3.

Inokulum - původ a úprava vyhnílého kalu jsou stejné jako u předešlých pokusů

- sušina kalu 26 g/l
- přivezený kal byl 3 dny uchováván v temperovaném boxu při teplotě 35°C
- kal byl ředěn minerálním médiem tak, aby koncentrace sušiny byla 4 g/l, tedy nejvyšší ze všech dosavadních pokusů

Substrát:

- Octan sodný, glycerin, Hykol, 3 typy fólií – dávkováno 5 ml roztoku do testovacích lahví

Pozn. Vypočtené navážky vzorků byly dány do 25ml odměrné baňky a doplněny po rysku destilovanou vodou. Z této 25ml odměrné baňky bylo poté dávkováno 5 ml do pokusných lahví.

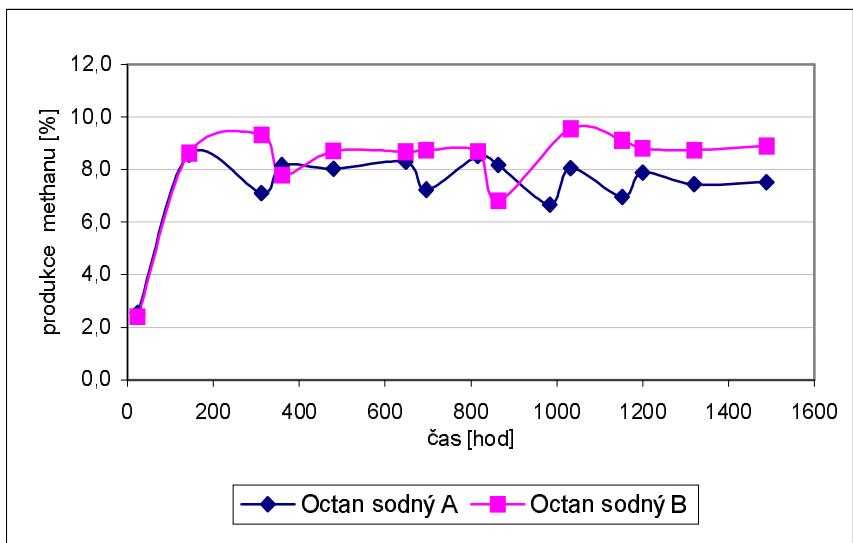
Tabulka VIII. Sušina, pH a množství uhlíku v baňkách na vstupu po odečtení sl. pokusu

VZORKY :		TOC (Shimadzu)	TOC z navážky	pH	sušina
		[mg/l]	[mg]		
1A	octan sodný	15,29	19,92	7,53	2,573
1B	octan sodný	15,93	20,03	7,48	2,611
2A	Hykol	14,71	20,36	7,51	2,787
2B	Hykol	13,23	19,79	7,45	2,717
3A	glycerin	15,83	20,31	7,44	2,721
3B	glycerin	16,77	20,87	7,45	2,584
4A	1. Folie A	14,72	20,20	7,47	2,678
4B	1. Folie B	15,72	19,83	7,43	2,983
4C	1. Folie C	14,72	19,61	7,46	3,079
5A	2. Folie A	12,43	20,11	7,49	3,051
5B	2. Folie B	12,82	20,24	7,43	2,909
5C	2. Folie C	15,09	19,96	7,47	3,068
6A	3. Folie A	13,98	19,69	7,48	2,911
6B	3. Folie B	18,35	19,41	7,49	2,651
6C	3. Folie C	15,05	19,96	7,49	3,315

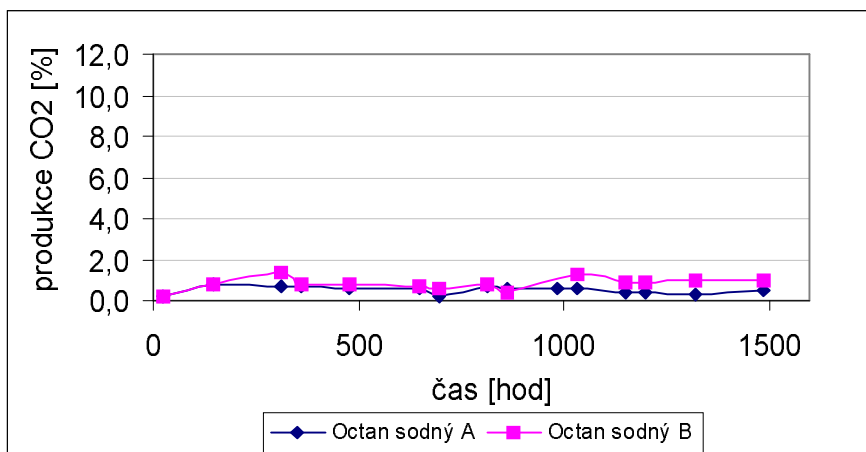
Tabulka IX. Sušina, pH a množství uhlíku v baňkách na výstupu po odečtení sl. pokusu

VZORKY :		TC (Shimadzu)	IC (Shimadzu)	TOC (Shimadzu)	pH	sušina
		[mg]	[mg]	[mg]		
1A	octan sodný	6,53	6,56	< 1	7,76	2,643
1B	octan sodný	6,85	6,59	< 1	7,66	3,012
2A	Hykol	4,24	5,06	< 1	7,49	2,702
2B	Hykol	4,72	4,53	< 1	7,44	2,778
3A	glycerin	< 1	< 1	< 1	5,84	2,268
3B	glycerin	< 1	1,35	< 1	7,26	2,959
4A	1. Folie A	< 1	< 1	2,14	5,59	1,959
4B	1. Folie B	4,69	2,58	2,11	7,34	3,772
4C	1. Folie C	6,67	2,58	4,09	7,41	3,327
5A	2. Folie A	3,50	1,86	1,65	7,36	2,668
5B	2. Folie B	< 1	< 1	3,32	5,48	2,594
5C	2. Folie C	3,26	2,29	< 1	7,39	3,017
6A	3. Folie A	3,02	2,49	< 1	7,39	2,781
6B	3. Folie B	2,62	2,53	< 1	7,28	3,136
6C	3. Folie C	3,98	2,11	1,88	7,33	3,293

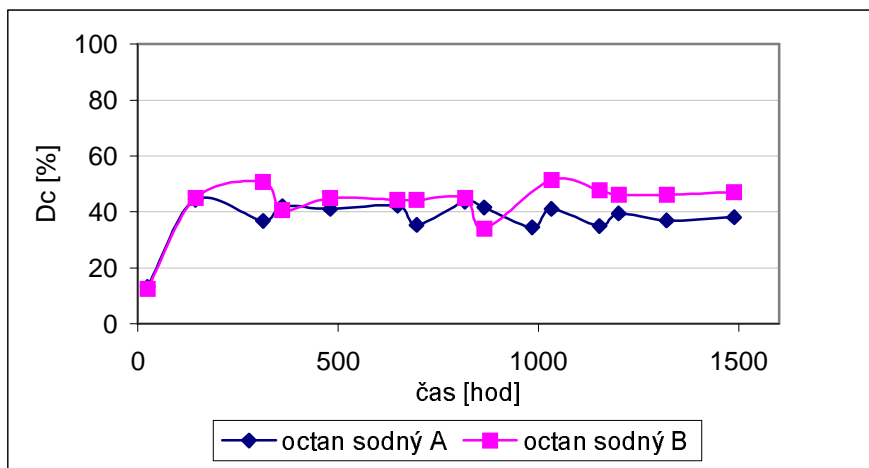
Pozn. V tabulce IX. si lze všimnout skutečnosti, že vzorky, do kterých se dostal kyslík, a nebylo u nich možné provádět anaerobní měření (glycerin A, 1. Folie A, 2. Folie B) vykazovaly konečné pH extrémně nízké (kyselé), na rozdíl od ostatních vzorků, které měly na konci pokusu pH slabě zásadité.



Obr. 35 Závislost produkce CH₄ na čase u octanu sodného

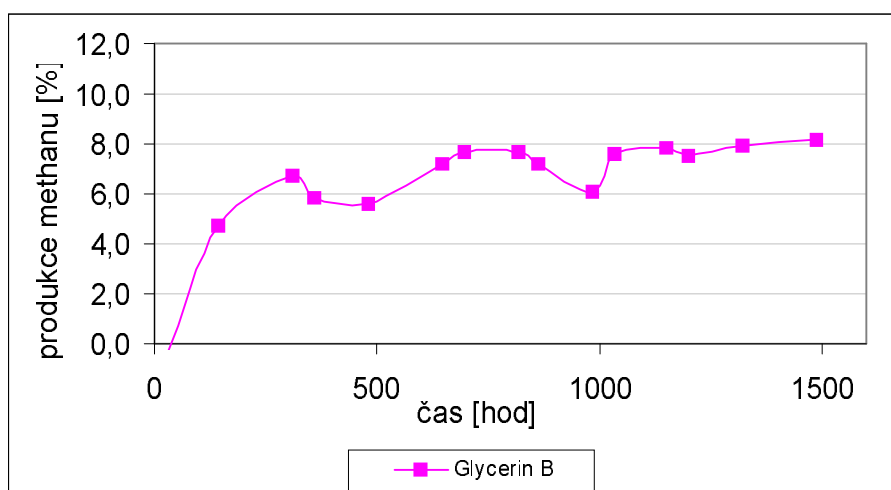


Obr. 36 Závislost produkce CO₂ na čase u octanu sodného

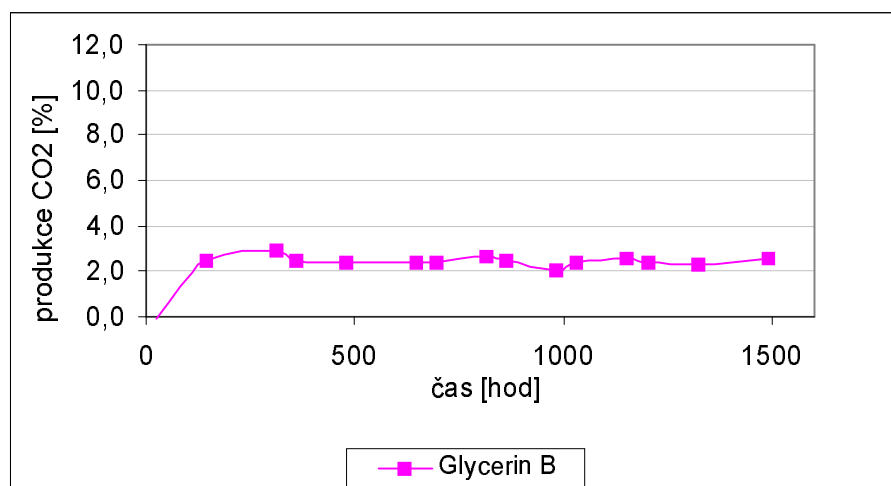


Obr. 37 Závislost %Dc na čase u octanu sodného

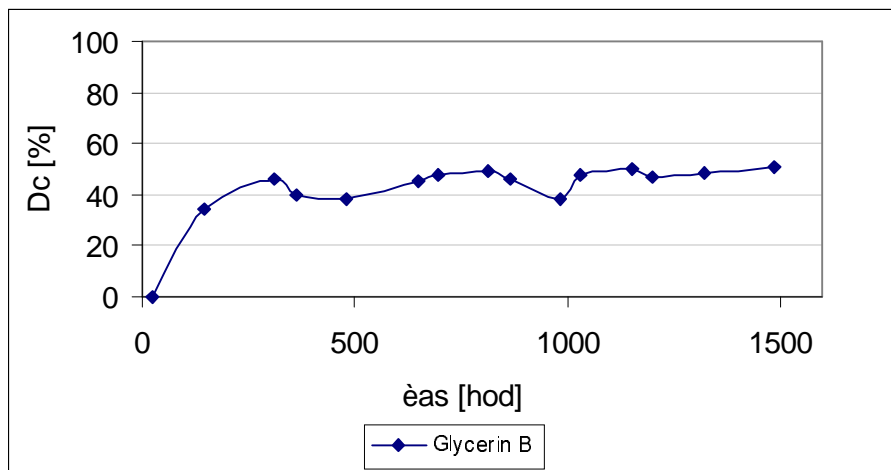
Křivky na obr. 35-37 znázorňují produkci methanu a oxidu uhličitého u octanu sodného. Vzorky octanu sodného, použité jako standard, v tomto posledním pokusu produkovaly cca 9-10% CH_4 a cca 1% CO_2 . Na obr. 37 je patrné, že octan sodný je rozložen z 40-50 %. Tohoto rozkladu bylo dosaženo v čase cca 900 hodin, při dalším měření se průběh rozkladu příliš neměnil.



Obr. 38 Závislost produkce CH_4 na čase u glycerinu



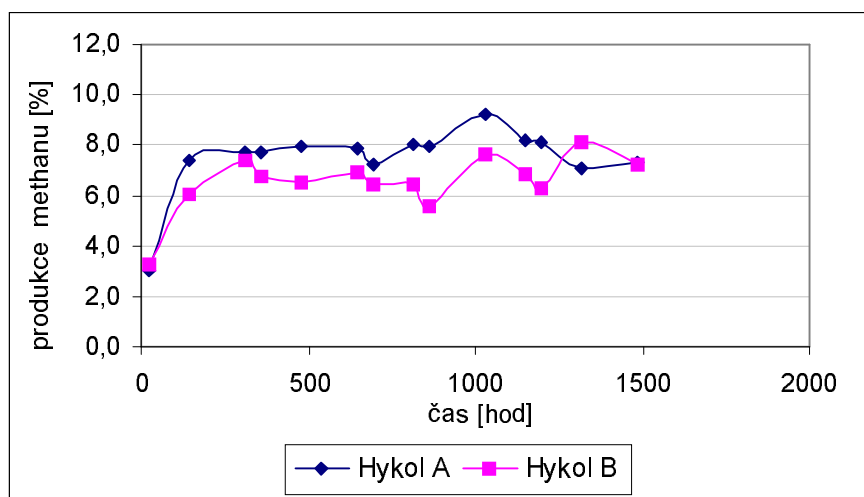
Obr. 39 Závislost produkce CO_2 na čase u glycerinu



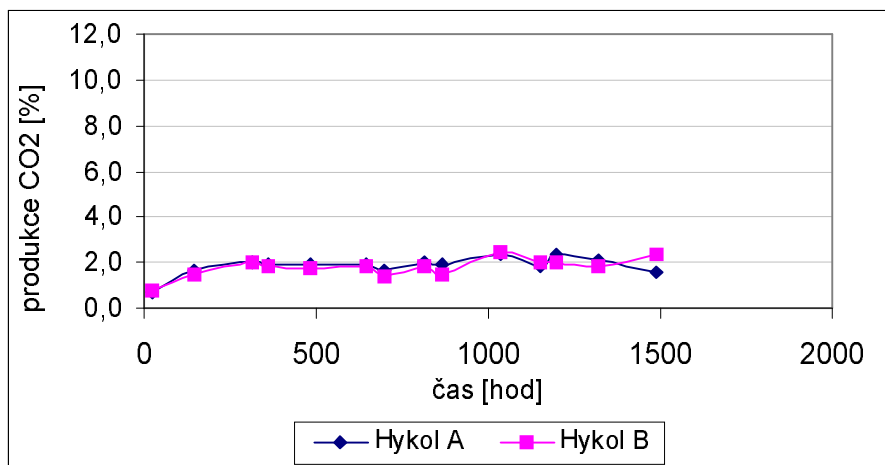
Obr. 40 Závislost %Dc na čase u glycerinu

Obr. 38-40 znázorňuje produkci methanu a oxidu uhličitého u vzorku glycerinu. Tento substrát sloužil ve vyrobených fóliích jako změkčovadlo, a proto jsme se rozhodly otestovat anaerobní rozklad i u glycerinu samotného. Glycerin patří mezi dobře rozložitelné látky a jeho příspěvek ve fóliích hraje významnou roli na biologickou degradaci. Vzorek A jsem netestovala, neboť se do lahve dostal kyslík a toto testování bylo znemožněno. Vzorek B produkoval cca 8 % CH_4 a cca 2,5 % CO_2 . Na obr.40 je znázorněn rozklad glycerinu, který v mém pokusu činil kolem 50 %. Tohoto rozkladu bylo dosaženo v čase cca 700 hodin, při dalším měření se průběh rozkladu příliš neměnil.

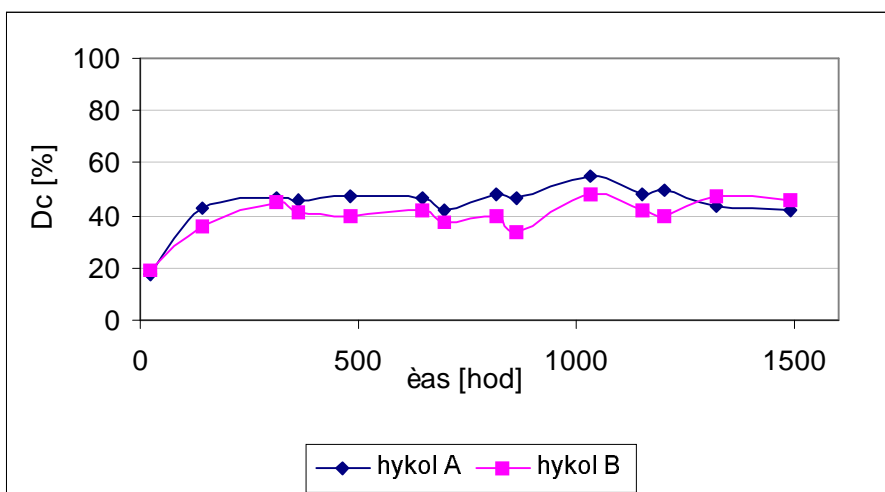
Anaerobní rozklad samotného glycerinu byl v minulých letech testován i na našem ústavu a výsledky této studie jsou uvedeny v literatuře [47]. Tato literatura [47] uvádí celkový anaerobní rozklad samotného glycerinu 76,3 %, a to za čas 300 hodin (nebyl připočten uhlík pohlcený jako CO_2 v kapalné fázi).



Obr. 41 Závislost produkce CH_4 na čase u Hykolu



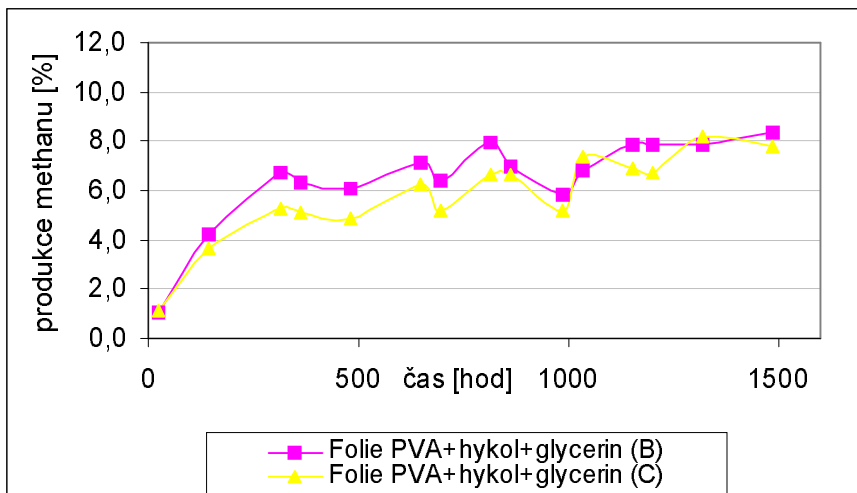
Obr. 42 Zavislost produkce CO₂ na čase u Hykolu



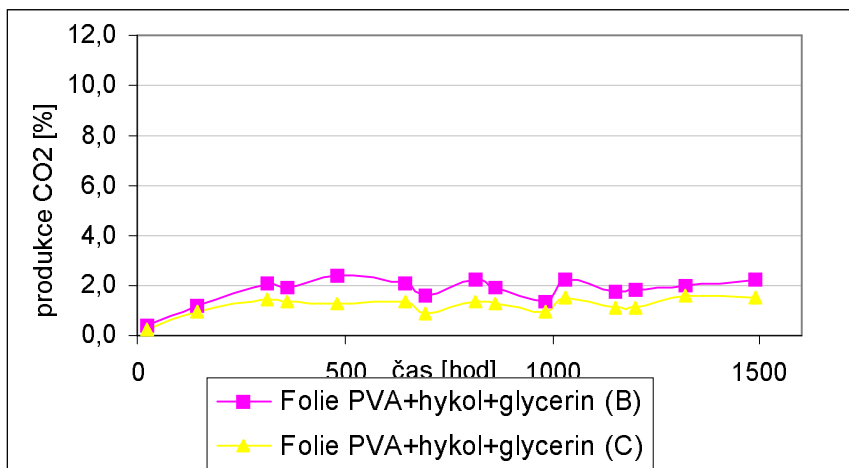
Obr. 43 Zavislost %Dc na čase u Hykolu

Na obr. 41-43 jsou zobrazeny křivky, které znázorňují produkci CH₄ a CO₂ u vzorku Hykolu v anaerobním vodném prostředí. Bílkovinný hydrolyzát patří, podobně jako testované polysacharidy, mezi biopolymery. Je tedy velmi snadno rozložitelný. Hykol produkoval cca 8-10% CH₄ a cca 2% CO₂. Na obr.43 je znázorněn rozklad Hykolu, který byl podobně jako glycerin cca 50%. Tohoto rozkladu bylo dosaženo v čase cca 1000 hodin, při dalším měření se průběh rozkladu příliš neměnil.

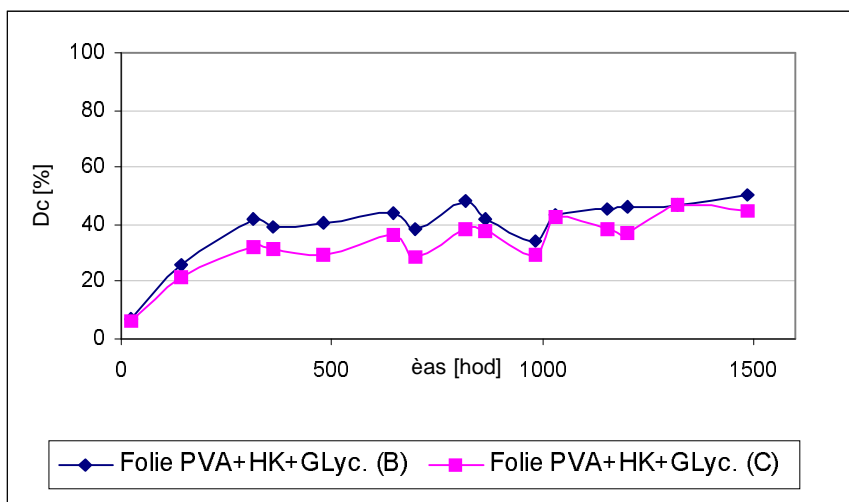
Anaerobní rozklad samotného Hykolu byl stejně jako glycerinu či samotného PVA testován i na našem ústavu a výsledky této studie jsou uvedeny v literatuře [47]. Tato literatura [47] uvádí, že stupeň degradace Hykolu je podle provedených měření srovnatelný s glycerinem, tedy cca 76 % (nebyl připočten uhlík pohlcený jako CO₂ v kapalně fázi).



Obr. 44 Závislost produkce CH₄ na čase u fólie PVA+Hykol+glycerin



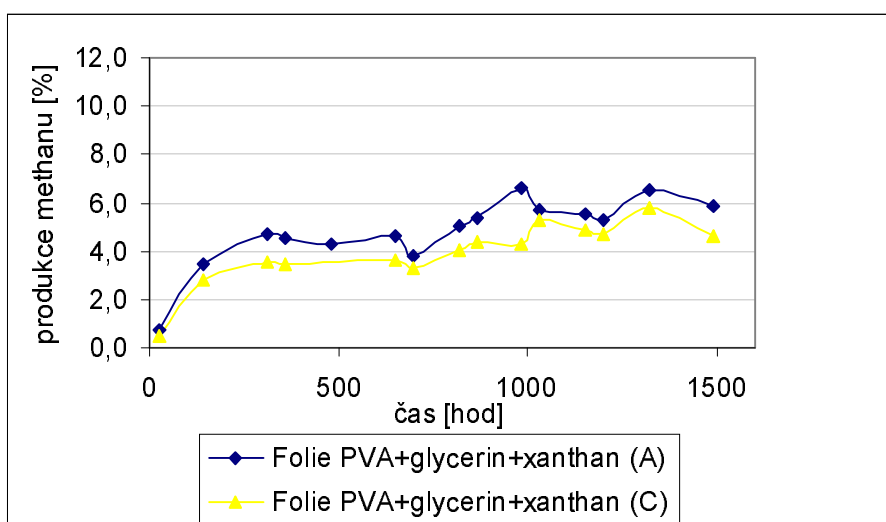
Obr. 45 Závislost produkce CO₂ na čase u fólie PVA+Hykol+glycerin



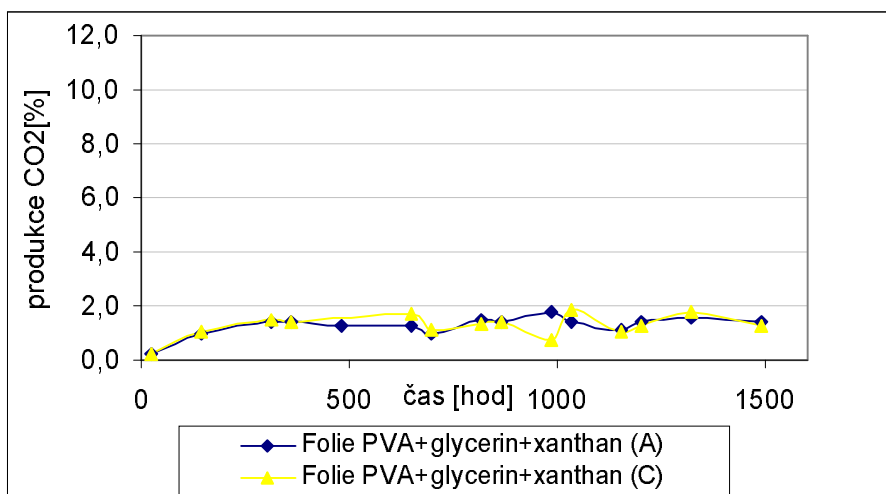
Obr. 46 Závislost %Dc na čase u fólie PVA+Hykol+glycerin

Na obr. 44-46 jsou zobrazeny křivky, které znázorňují produkci CH_4 a CO_2 u vzorku první fólie v anaerobním vodném prostředí. Tato fólie obsahuje 70% PVA, 15% Hykolu a 15% glycerinu. Vzorek A jsem netestovala, neboť se do lahve dostal kyslík a toto testování bylo znemožněno. Fólie B,C produkovala cca 8% CH_4 a cca 2% CO_2 . Na obr.46 je znázorněn její rozklad, který byl cca 50 %. Tohoto rozkladu bylo dosaženo v čase cca 1300 hodin, při dalším měření se průběh rozkladu příliš neměnil.

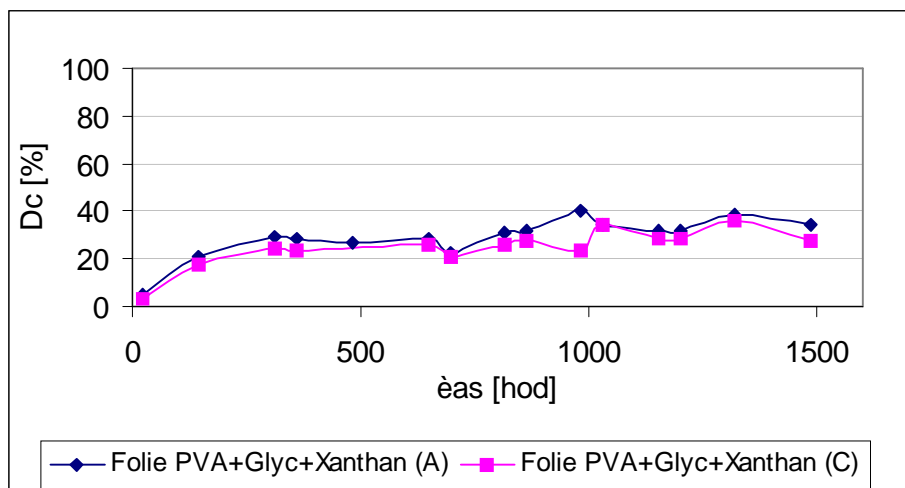
Anaerobní rozklad fólie, která měla podobné složení byl testován i na našem ústavu a výsledky této studie jsou uvedeny v literatuře [47]. Fólie obsahovaly 67% PVA + 16,7% Hykolu + 16,2% glycerinu a rozložily se z 12,26% během 300 hod. (nebyl připočten uhlík pohlcený jako CO_2 v kapalně fázi).



Obr. 47 Závislost produkce CH_4 na čase u fólie PVA+glycerin+Xanthan

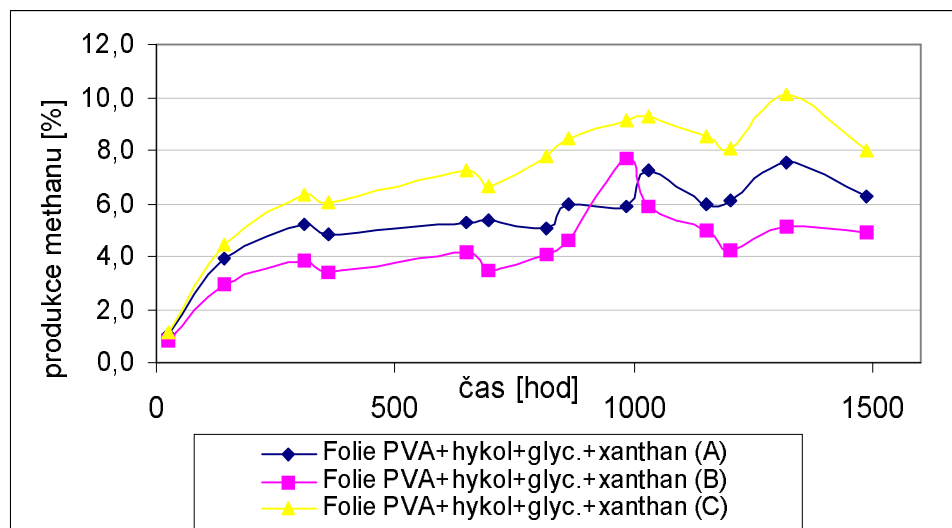


Obr. 48 Závislost produkce CO_2 na čase u fólie PVA+glycerin+Xanthan

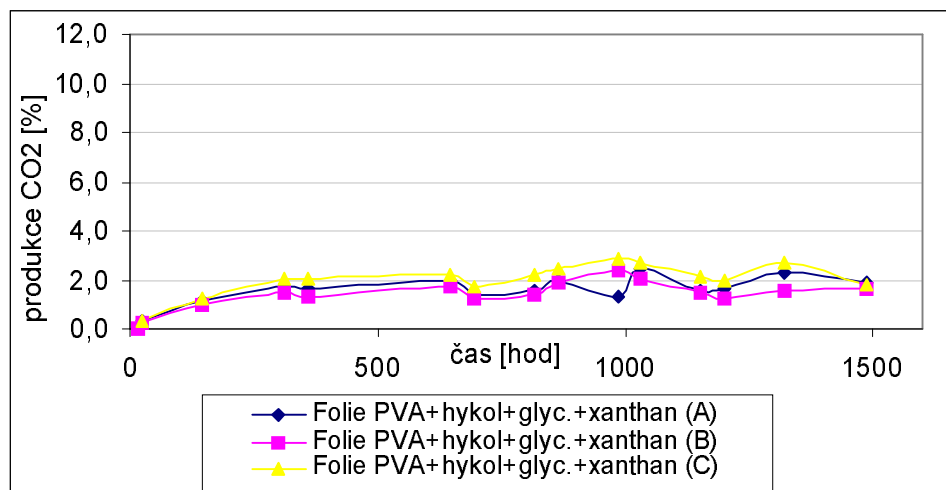


Obr. 49 Závislost %Dc na čase u fólie PVA+glycerin+Xanthan

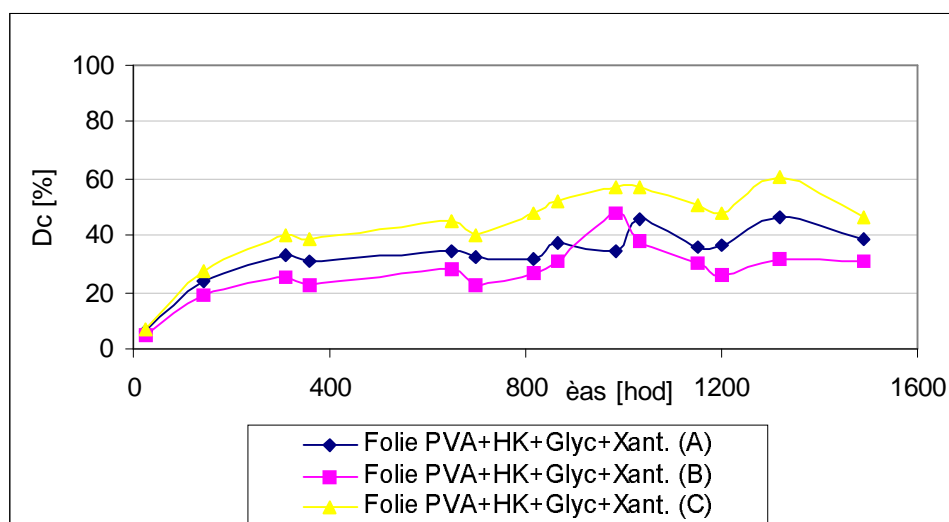
Obr. 47-49 znázorňuje produkci methanu a oxidu uhličitého u vzorku druhé fólie v anaerobním vodném prostředí. Tato fólie obsahuje 70% PVA, 15% Xanthanu a 15% glycerinu. Vzorek B jsem netestovala, neboť se do lahve dostal kyslík a toto testování bylo znemožněno. Fólie A,C produkovala cca 6-6,5% CH₄ a cca 1,5 –2 % CO₂. Na obr.49 je znázorněn její rozklad, který byl 35%. Tohoto rozkladu bylo dosaženo v čase cca 1000 hodin, při dalším měření se průběh rozkladu příliš neměnil.



Obr. 50 Závislost produkce CH₄ na čase u fólie PVA+Hykol+glycerin+Xanthan



Obr. 51 Závislost produkce CO₂ na čase u fólie PVA+Hykol+glycerin+Xanthan



Obr. 52 Závislost %Dc na čase u fólie PVA+Hykol+glycerin+Xanthan

Obr. 50-52 znázorňuje produkci methanu a oxidu uhličitého u vzorku třetí fólie v anaerobním vodném prostředí. Tato fólie obsahuje 70% PVA, 7,5% Xanthanu, 7,5% Hykolu a 15% glycerinu. Fólie A,B,C produkovaly cca 6-10 % CH₄ a cca 1,5-2,8 % CO₂. Na obr.52 je znázorněn její rozklad, který byl 35-40 %. Tohoto rozkladu bylo dosaženo v čase cca 900 hodin, při dalším měření se průběh rozkladu příliš neměnil.

Lze konstatovat, že pokud by byly tyto fólie použitelné v praxi, tak je vysoká pravděpodobnost, že by byly dobře rozložitelné.

Tabulka X. Porovnání % D_c (rozklad substrátů vypočtený jen bilance z uhlíku v plynné fázi) a % D_{tc} (celkový rozklad substrátů - spolu s plynnou fází je zabilancován i anorganický uhlík v kapalně fáze) v čase 1488 hod

Substrát	D_c [%]	D_{tc} [%] v čase 1488 hod
octan sodný	40-50	76
glycerin	50	60
Hykol	50	67
Folie PVA+Hykol+glycerin	50	63
Folie PVA+Xanthan gum+glycerin	35	45
Folie PVA+Xanthan gum+Hykol + glycerin	35-40	51

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala sledováním anaerobního rozkladu u PVA, samotných polysacharidů (Gellanu, Xanthanu) a v neposlední řadě i u fólií, připravených litím z roztoků PVA, Hykolu, Xanthanu, glycerinu. Zjištění biorozložitelnosti substrátů spočívalo v analýze plyných produktů anaerobního rozkladu, byla tedy sledována produkce CH₄ a CO₂ pomocí plynové chromatografie.

Celkem byly provedeny tři pokusy. U všech testů byly zachovány stejné teplotní podmínky (37°C) pomocí temperované vodní lázně, ve které byly jednotlivé vzorky umístěny v testovacích lahvích, měnila se jen koncentrace sušiny inokula po zředění minerálním médiem (1-4 g/l) a také dávkované koncentrace jednotlivých vzorků i modelového substrátu (20-30 mg TOC v baňce).

Kromě testovaných materiálů byl u každého pokusu nasazen octan sodný (modelový substrát), který sloužil ke zjištění aktivity inokula a také slepý pokus, sledující bazální aktivitu kalu.

V prvním pokusu bylo cílem otestovat zařízení pro sledování anaerobního rozkladu organických látek na modelových sloučeninách – kyselině šťavelové, octové, mravenčí, octanu sodném, octanu amonném, šťavelanu sodném, šťavelanu amonném. V tomto úvodním pokusu šlo především o testování metodiky obecně, o ověření kalibrace a otestovat, jaká je vhodná sušina kalu.

Při dlouhodobém testování jsme si ověřily, že je dobrá těsnost sept v aparatuře, že je nutná pravidelná regenerace kolony, a že pro vysokou přesnost výsledků je vhodné vzorky měřit 4-5x vedle sebe. Po provedení tohoto úvodního pokusu se prokázalo, že metodika je přesná a tedy vhodná pro měření anaerobního rozkladu, a proto jsme nadále pokračovaly v testování dalších materiálů v následujících dvou pokusech.

Druhým cílem diplomové práce bylo otestovat biologickou rozložitelnost v anaerobním vodním prostředí u těchto vzorků: PVA Sloviol 88-08, Gellan gum, Xanthan gum a Xanthan potravinářský. Z výše jmenovaných polysacharidů byl nejlépe rozložitelný Gellan gum – jeho rozklad činil až 96% (po zabilancování anorganického uhlíku v kapalně fázi). Xanthan gum i Xanthan potravinářský byly shodně rozloženy asi z 80% (taktéž po zabilancování anorganického uhlíku v kapalně fázi). Nejméně rozložitelný byl v tomto

pokusu dle očekávání PVA Sloviol 88-08. Nicméně u tohoto vzorku anaerobní rozklad předčil naše očekávání, neboť tento substrát se rozložil z 67% během 21 týdnů, rozklad PVA Sloviolu 88-08 bez bilance anorg. uhlíku v kapalně fázi byl mezi 23-25 %.

V závěrečném pokusu bylo cílem navrhnout vhodný poměr směsí PVA, Xanthan gumu, Hykolu a glycerinu a otestovat anaerobní biorozložitelnost vyrobených fólií, které obsahovaly tyto zmiňované směsi. Byly vytvořeny tři druhy fólií, a to litím z roztoků: 10% PVA-Sloviol 88-08, 10% Hykol, 0,5% Xanthan potravinářský a glycerin. Tyto fólie obsahovaly vždy 70% PVA, 15% glycerinu a měnilo se množství přidávaného Hykolu či Xanthanu. Velmi důležitou roli hraje ve fóliích glycerin, tato látka je důležitá pro konečné mechanické vlastnosti fólií, neboť glycerin působí jako změkčovadlo. Po provedení několika testů bylo zjištěno, že optimální množství glycerinu ve fóliích je právě 15%. Vedle samotných fólií byla sledována biorozložitelnost i u jednotlivých složek, které byly použity při jejich přípravě, tedy u Hykolu a glycerinu. Ze třech druhů fólií byla nejvíce rozložitelná fólie obsahující 70% PVA, 15% glycerinu a 15% Hykolu, a to ze 63%. Menšího anaerobního rozkladu bylo dosaženo u fólie obsahující 70% PVA, 15% glycerinu, 7,5% Hykolu a 7,5% Xanthanu – 51%. Nejméně rozložitelná byla fólie obsahující 70% PVA, 15% glycerinu a 15% Xanthanu – 45%. Lze konstatovat, že pokud by byly tyto fólie použitelné v praxi, tak je vysoká pravděpodobnost, že by byly dobře rozložitelné.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Gross R. A., Bhanu K.: Biodegradable polymers for the environment. *Science*. A, 803 (2002).
- [2] Ottová V., Hausher J., Kunc F.: Mikrobiologie pro posluchače studijního oboru technologie vody. VŠCHT Praha 1991.
- [3] Seal K. J.: Test methods and standards for biodegradable plastics. *Chemistry and technology of biodegradable polymers*, Ed. by Griffin, Hapman & Hall, 1994, pp. 116-121.
- [4] Andrady A. L.: Biodegradability of polymers. *Physical Properties of Polymers Handbook*, Ed. by J. E. Mark, AIP, USA, 1996, pp. 625-635.
- [5] Matsumura S., Toshima K.: Biodegradation of poly(vinyl alcohol) and vinyl alcohol block as biodegradable segment. *Hydrogels and Biodegradable Polymers for Bioapplications*, 1996, Vol. 627, pp. 137-148.
- [6] Haschke H.: New (Biodegradable) Films for food-packaging. *International Workshop on Environmentally Degradable Plastics*, Smolenice (SR), 1999
- [7] Brodilová J., Ryšavý P., Pospíšil J.: Biodegradace syntetických technických polymerů. *Edice Macro Praha*, 1983, str. 21,41.
- [8] Tschech A., Zeyer J., Kastien H., Sutter H. P.: Mikrobieller Abbau von synthetischen Polymeren Eine Literaturübersicht. *Material und Organismen*, 1992, Vol. 27, No. 3, pp. 203-233.
- [9] Kawahara K., Yakabe Y., Ohide T., Kida K.: Evaluation of laboratory-made sludge for anaerobic biodegradability test and its use for assessment of 13 chemicals. *Chemosphere*, 1999, Vol. 39, No. 12, pp. 2007-2018.
- [10] Dohányos M., Zábranská J., Jeníček P.: *Anaerobní čistírenské technologie*, NOEL s.r.o., Praha 2000.
- [11] Abdel Shafy H. I.: Transformation in bioenergy production using anaerobic digestion. *Environmental xenobiotics*, Ed. by Richardson, Taylor&Francis Ltd., 1996, pp. 95-119.
- [12] Hoffmann J., Řezníčková I., Růžička J.: *Technologická cvičení z Ochrany prostředí II*. VUT v Brně, Fakulta technologická ve Zlíně, Zlín 2000.

- [13] František Straka - BIOPLYN , příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů, vydal GAS s.r.o., Říčany 2003.
- [14] Nachaiysit S., Stuckey D. C.: Effect of low temperatures on the performance of an anaerobic baffled reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1997, Vol. 69, No. 2, pp. 276-284.
- [15] Zábranská J. a kol.: *Laboratorní metody v technologii vody*. VŠCHT Praha, 1997, kap. 7.1 – 7.12, 8.7 – 8.8.
- [16] Lin CY.: Effect of heavy-metals on acidogenesis in anaerobic-digestion. *Water Research*, 1993, Vol. 27, No. 1, pp. 147-152.
- [17] *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. John Wiley & Sons, Inc, 2002.
- [18] Kováčič L., Bína J.: *Plasty*, Alfa Bratislava, 30-32, 1974.
- [19] Marten F.L., Zvanut C.W. In: Finch CA, editor. *Polyvinylalcohol developments*. Chichester: Wiley, 1992. chapters 2 and 3.
- [20] Sato T., Yamuchi J., Okaya T.: Process for producing polyvinyl ester and polyvinyl alcohol having a high degree of polymerization. *Eur Patent Appl EP 250, 607*, 1988.
- [21] Doležal V.: *Plastické hmoty*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1965.
- [22] Tokiwa Y., Kawabata G., Jareret A.: A modified Method for isolating poly(vinyl alcohol) –degrading bacteria and study of their degradation patterns. *Biotechnology Letters*, Vol. 23, p. 1937-1941, 2001.
- [23] Finch C. A.: *Polyvinyl Alcohol-developments*. John Wiley & Sons, Aylesbury, UK, 1992.
- [24] Abd El-Kader K. A. M., Abdel Hamied S. F., Mansour A. B., Y El-Lawindy A. M., El-Tantaway F.: Effect of the molecular weights on the optical and mechanical properties of poly(vinyl alcohol) films. *Polym. Test.* 21 (2002), pp. 847-850.
- [25] Abd El-Kader K. M., Orabi A. S.: Spectroscopic behavior of poly(vinyl alcohol) films with different molechlar weights. *Polym. Test.* 21, 591-595 (2002).
- [26] Ellis B.: *Polymers - A Property Database*. Chapman & Hall, 2000.

- [27] Yoshinaga T., Shirakata T., Dohtsu H., Hiratsuka H., Hasecawa M., Hoshi T.: Polyvinyl Alcohol as a Useful Indicator on Iodometry. *Anal. Sci.*, February 2001, str. 333-337.
- [28] Tschech A., Zeyer J., Kastein H., Sutter H. P.: Microbial degradation of syntetic polymer. *Mater. Org.* 27 (3), 203-233 (1992).
- [29] Matsumura S., Kurita H., Shimokobe H.: Anaerobic Biodegradability of Polyvinyl Alcohol. *Biotechnology* 15 (7), 1993, 749-754.
- [30] Gartiser S., Wallrabenstein M., Stiene G.: Assesment of several test methods for the determination of the anaerobic biodegradability polymers. *J. Environ. Polym. Degrad.*, 1998, Vol. 6, No. 3, pp. 159-173.
- [31] Cascone et.al.: Gellan/poly(vinyl alcohol) hydrogels: characterization and evaluation as delivery systems, *Polymer International* 50: 1241-1246, Pisa, Italy, (2001).
- [32] Crkoňová G., Alexy P., Bakoš D., Kolomazník K., Šimková B.: Effect of collagen hydrolysate on properties of PVA blends and blowed films. 14th Bratislava International Conference on Modified Polymers, Bratislava, October 2000.
- [33] Alexy P., Bakoš D., Hanzelová S., Kukulíková L., Kupec J., Charvátová K., Chiellini E., Cinelli P.: Poly(vinyl alcohol)-collagen hydrolysate thermoplastic blends. *Polym. Test.* 22 (7), 801 -809, Oct. 2003.
- [34] Alexy P., Bakoš D., Kolomazník K., Javoreková S., Podstránská G., Kršiak M., Matej M.: Modified polyvinylalcohol with collagen hydrolysate specified for blow extruded films. *International Workshop on environmentaly Degradable Plastics*, Smolenice, SR, October 1999.
- [35] Kupec J., Charvátová K., Křesálková M.: Biopolymery jako plniva v plastech. *Chem. Listy* 97, 155-159 (2003).
- [36] Meera K.: Evaluation of degradability of hydroxypropylated potato starch/polyethylene blend films. *Carbohydr. Polym.*, Vol. 54, 173-181 (2003).
- [37] Tudorachi N., Cascaval C. N., Rusu M., Pruteanu M.: Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. *Polym. Test.*, 785-799, August 2000.

- [38] Gartiser S., Wallrabenstein M., Stiene G.: Liquid mulch based on poly(vinyl alcohol). PVA-soil interaction. *Macromol. Symp.* 197, 133-142 (2003).
- [39] Jayasekara R., Harding I., Bowater I., Christie G. B. Y., Lonergan G. T.: Biodegradation by composting of surface modified starch and PVA blended films. *J. Polym. Environ.* 2, 49-56 (2003).
- [40] Alexy P., Bakoš D., Crkoňová G., Kolomazník K., Kršiak M.: Blends of Polyvinylalcohol with Collagen Hydrolysate: Thermal Degradation and Processing Properties. *Macromol. Symp.*, (in press).
- [41] S. R. Sudhamani et al.: DSC and FTIR studies on Gellan and Polyvinyl alcohol blend films, *Food Hydrocolloids* 17, 245-250, Karnataka, India, 2003.
- [42] M.G.Cascone et.al.: Bioartificial polymeric materials based on polysaccharides, *J.Biomater.Sci.Polymer Edn.* Vol. 12, No.3, pp. 267-281, Pisa, Italy (2001).
- [43] Harald J. Ruijsenaars, Francesca Stingele, Sybe Hartmans: Biodegradability of Food – Associated Extracellular Polysaccharides, *Current Microbiology*, Vol.40, pp. 194-199, 2000.
- [44] Fumihiko Nakamura, Ryoko Ohta, Yoshiharu Machida, Tsuneji Nagai: In vitro and in vivo nasal mucoadhesion of some water – soluble polymers, *International Journal of Pharmaceutics* 134, pp. 173-181, Japan, 1996.
- [45] Josef Hrnčířík: Osobní sdělení
- [46] Gartiser. S., Wallrabenstein. M., Stiene. J.: *Environ. Polym. Degradation* 6, 1998, s.59.
- [47] Jiří Pšeja, Hana Charvátová, Petr Hruzík, Jan Kupec: Anaerobní rozklad polyvinylalkoholových folií, *Plasty a kaučuk* 42, 2005, s. 6-8.

PŘEHLED POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PVA	polyvinylalkohol	
PVAc	polyvinylacetát	
UV	ultrafialová spektroskopie	
VIS	spektroskopie ve viditelné oblasti	
IČ	infračervená spektroskopie	
NMR	nukleární magnetická rezonance	
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	
TOC	celkový organický uhlík	[mg/l]
SEC	analýza molární hmotnosti	
ASTM, ISO	zkušební metody	
HK	kolagenový hydrolyzát (Hykol)	
DSC	rozlišovací skenovací kalorimetrie	
PAA	kyselina polyakrylová	
EPS	extracelulární polysacharidy	
HPC	hydroxypropylcelulóza	
XG	xanthan gum	
TG	tamarind gum	
ÚIŽPCH	Ústav inženýrství životního prostředí a chemie	
TCD	termal conductivity detektor (detektor měřící tepelnou vodivost)	
IC	anorganický uhlík	[mg/l]
TC	celkový uhlík (IC+TOC)	[mg/l]
D _c	rozklad (vypočtený jen z bilance uhlíku v plynné fázi)	[%]
D _{t c}	celkový rozklad (vedle plynné fáze je zabilancován i anorganický uhlík v kapalně fázi)	[%]
D _{CH₄}	rozklad látky na základě produkce methanu	[%]
D _{CO₂ g}	rozklad látky na základě produkce volného CO ₂	[%]
D _{CO₂ t}	rozklad látky na základě produkce veškerého CO ₂	[%]

SEZNAM OBRÁZKŮ :

Obr. 1	Schéma anaerobního biologického rozkladu	12
Obr. 2	Vzorec PVA.....	18
Obr. 3	Aparatura pro sledování anaerobního rozkladu látek	44
Obr. 4	Závislost produkce CH ₄ na čase u vzorků kyselin	59
Obr. 5	Závislost produkce CH ₄ na čase u vzorků sodných a amonných solí kyselin....	59
Obr. 6	Závislost produkce CO ₂ na čase u vzorků kyselin	60
Obr. 7	Závislost produkce CO ₂ na čase u vzorků sodných a amonných solí kyselin....	60
Obr. 8	Závislost % D _{CH₄} na čase u vzorků kys. a sodných a amonných solí kyselin	62
Obr. 9	Závislost % D _{CO₂ g} na čase u vzorků kys. a sodných a amonných solí kyselin....	62
Obr. 10	Závislost % D _{CO₂ t} na čase u vzorků kys. a sodných a amonných solí kyselin....	63
Obr. 11	Závislost % D _{tC} na čase u vzorků kys. a sodných a amonných solí kyselin.....	63
Obr. 12	Závislost %D _{CH₄} na čase u šťavelanů	65
Obr. 13	Závislost %D _{CH₄} na čase u octanů	65
Obr. 14	Závislost %D _{CH₄} na čase u mravenčanů	66
Obr. 15	Závislost %D _{CO₂ g} na čase u šťavelanů	66
Obr. 16	Závislost %D _{CO₂ t} na čase u vzorků kyselin	67
Obr. 17	Závislost %D _{c t} na čase u šťavelanů	67
Obr. 18	Závislost %D _{c t} na čase u octanů	68
Obr. 19	Závislost %D _{c t} na čase u mravenčanů	68
Obr. 20	Závislost produkce CH ₄ na čase u octanu sodného	72
Obr. 21	Závislost produkce CO ₂ na čase u octanu sodného	72
Obr. 22	Závislost %Dc na čase u octanu sodného	73
Obr. 23	Závislost produkce CH ₄ na čase u Gellan gumu	73
Obr. 24	Závislost produkce CO ₂ na čase u Gellan gumu	74
Obr. 25	Závislost %Dc na čase u Gellan gumu	74
Obr. 26	Závislost produkce CH ₄ na čase u Xanthan gumu	75
Obr. 27	Závislost produkce CO ₂ na čase u Xanthan gumu	75
Obr. 28	Závislost %Dc na čase u Xanthan gumu	75
Obr. 29	Závislost produkce CH ₄ na čase u Xanthanu potravinářského	76
Obr. 30	Závislost produkce CO ₂ u Xanthanu potravinářského	76
Obr. 31	Závislost %Dc na čase u Xanthanu potravinářského	76

Obr. 32	Závislost produkce CH ₄ na čase u PVA- Sloviolu 88-08	77
Obr. 33	Závislost produkce CO ₂ na čase u PVA – Sloviolu 88-08	77
Obr. 34	Závislost %Dc na čase u PVA – Sloviolu 88-08	78
Obr. 35	Závislost produkce CH ₄ na čase u octanu sodného	82
Obr. 36	Závislost produkce CO ₂ na čase u octanu sodného	82
Obr. 37	Závislost %Dc na čase u octanu sodného	82
Obr. 38	Závislost produkce CH ₄ na čase u glycerinu	83
Obr. 39	Závislost produkce CO ₂ na čase u glycerinu	83
Obr. 40	Závislost %Dc na čase u glycerinu	84
Obr. 41	Závislost produkce CH ₄ na čase u hykolu	84
Obr. 42	Závislost produkce CO ₂ na čase u hykolu	85
Obr. 43	Závislost %Dc na čase u hykolu	85
Obr. 44	Závislost produkce CH ₄ na čase u fólie PVA+hykol+glycerin	86
Obr. 45	Závislost produkce CO ₂ na čase u fólie PVA+hykol+glycerin	86
Obr. 46	Závislost %Dc na čase u fólie PVA+hykol+glycerin	86
Obr. 47	Závislost produkce CH ₄ na čase u fólie PVA+glycerin+xanthan	87
Obr. 48	Závislost produkce CO ₂ na čase u fólie PVA+glycerin+xanthan	87
Obr. 49	Závislost %Dc na čase u fólie PVA+glycerin+xanthan	88
Obr. 50	Závislost produkce CH ₄ na čase u fólie PVA+hykol+glycerin+xanthan	88
Obr. 51	Závislost produkce CO ₂ na čase u fólie PVA+hykol+glycerin+xanthan	89
Obr. 52	Závislost %Dc na čase u fólie PVA+hykol+glycerin+xanthan	89

SEZNAM TABULEK :

Tabulka I. Procentuální zastoupení jednotlivých složek ve fóliích a charakteristika vyrobených fólií	43
Tabulka II. Sušina, pH a množství uhlíku v baňkách na vstupu po odečtení slepého pokusu	58
Tabulka III. Sušina, pH a množství uhlíku v baňkách na výstupu po odečtení slepého pokusu	58
Tabulka IV. Přehled $%D_{t c}$ (celkový rozklad substrátů - spolu s plynnou fází je zabilancován i anorganický uhlík v kapalně fázi)	69
Tabulka V. Sušina, pH a množství uhlíku v baňkách na vstupu po odečtení slepého pokusu	71
Tabulka VI. Sušina, pH a množství uhlíku v baňkách na výstupu po odečtení slepého pokusu	71
Tabulka VII. Porovnání $%D_c$ (rozklad substrátů vypočtený jen z bilance uhlíku v plynné fázi) a $%D_{t c}$ (celkový rozklad substrátů - spolu s plynnou fází je zabilancován i anorganický uhlík v kapalně fázi)	79
Tabulka VIII. Sušina, pH a množství uhlíku v baňkách na vstupu po odečtení slepého pokusu.....	81
Tabulka IX. Sušina, pH a množství uhlíku v baňkách na výstupu po odečtení slepého pokusu	81
Tabulka X. Porovnání $%D_c$ (rozklad substrátů vypočtený jen z bilance uhlíku v plynné fázi) a $%D_{t c}$ (celkový rozklad substrátů - spolu s plynnou fází je zabilancován i anorganický uhlík v kapalně fázi).....	90

EVIDENČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

<i>Místo uložení práce:</i> Ústřední knihovna UTB ve Zlíně
<i>Autor práce:</i> Bc. Simona Honsová
<i>Název práce</i> česky: Anaerobní rozklad PVA a jeho směsí s vybranými polysacharidy anglicky: Anaerobic biodegradation films based on PVA and specific polysaccharides
<i>Vedoucí práce:</i> Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.
<i>Vysoká škola (název a adresa):</i> Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Mostní 5139, 760 01 Zlín Fakulta technologická, nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
<i>Rok obhájení práce:</i> 2006
<i>Počet stran, obrázků, tabulek:</i> stran 102, obrázků 1-52, tabulek I-IX
<i>Předmětová hesla:</i> česky: Polyvinyl alkohol, polysacharidy, biorozložitelnost, anaerobní, PVA fólie, gellan, xanthan anglicky: Polyvinyl alcohol, polysaccharides, biodegradability, anaerobic, PVA films, gellan, xanthan
<i>Souhrn:</i> <i>česky:</i> <p>Polyvinyl alkohol je jedním ze synteticky vyrobených polymerů, který je rozpustný ve vodě a je široce používán v průmyslu. V přírodě je rozložitelný jen velmi málo a pomalu. Proto se ve své diplomové práci zabývám anaerobní biodegradací PVA.</p> <p>Otestovat nové zařízení pro sledování anaerobního rozkladu organických látek bylo prvním cílem této práce. Druhým cílem bylo provést testy biologické rozložitelnosti u PVA, Gellan gumu, Xanthan gumu, Xanthanu potravinářského a na závěr navrhnout vhodný poměr směsí PVA, Xanthanu, Hykolu a glycerinu a otestovat vyrobené fólie obsahující tyto zmiňované směsi.</p> <p>Ze třech druhů fólií byla nejvíce rozložitelná fólie obsahující 70% PVA, 15% glycerinu a 15% Hykolu, a to ze 63%. Menšího anaerobního rozkladu bylo dosaženo u fólie</p>

obsahující 70% PVA, 15% glycerinu, 7,5% Hykolu a 7,5% Xanthanu – 51%. Nejméně rozložitelná byla fólie obsahující 70% PVA, 15% glycerinu a 15% Xanthanu – 45%.

anglicky:

Polyvinylalcohol is one of the man-made soluble polymers widely used in some industrial fields. It is slowly degradable in the common environment so that the anaerobic biodegradation of PVA is studied in this dissertation.

The first aim of the thesis was testing a new apparatus for monitoring an anaerobic degradation of organic substances. The second aim was carry out a test of biological degradation of PVA, Gellan gum, Xanthan gum, food Xanthan and finally suggest a suitable rate of mixture of PVA, Xanthan, Hykol and glycerine and testing films made from these mixtures.

The best biodegradable film was film consisting of 70% PVA, 15% glycerine and 15% Hykol - 63% biodegradability. Worse biodegradable film was film consisting of 70% PVA, 15% glycerine, 7,5% Hykol and 7,5% Xanthan – 51% biodegradability. The worst biodegradable film was film consisting of 70% PVA, 15% glycerine and 15% Xanthan – 45% biodegradability.