

Környezetben részlegesen lebomló műanyag fóliák degradációjának nyomon követése

Rétháti Gabriella¹, Pogácsás Krisztina¹, Heffner Tamás², Simon Barbara¹,
Czinkota Imre¹, Tolner László¹, Kelemen Ottó³, Vargha Viktória²

¹Szent István Egyetem, Környezettudományi Intézet, Víz- és
Hulladékgazdálkodási Tanszék, 2100 Gödöllő, Páter K. u. 1.

rethati.gabriella@mkk.szie.hu

²Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémiai és
Anyagtudományi Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3-9.

vvargha@mail.bme.hu

³Qualchem Zrt. 2072 Zsámbék Új Gyártelep

Összefoglaló

Egy éven keresztül követtük nyomon különböző adalékolt polietilén fóliák, és egy kereskedelmi forgalomban lebomlóként ismert politejsav alapú fólia talajban való viselkedését - heti rendszerességgel végzett - vezetőképesség és kapacitásmérés segítségével. A 12 párhuzamos minta beállítása lehetővé tette, hogy havonta 1-1 mintát kiemeljünk a talajból és ezt követően mechanikai vizsgálatoknak vessük alá.

A mért kapacitás eredmények alapján megállapítottuk, hogy a polietilén alapú fóliák közül a keményítőt is tartalmazó vékonyodott legnagyobb mértékben. Ez a minta rendelkezett a legkisebb szakítószilárdság értékekkel is, ami a hőre lágyuló keményítő jelenlétének köszönhető. A keményítő teljes mértékben képes lebomlani a talajban, ezáltal a fólián repedések, pórusok jelennek meg.

Nagyobb mérvű vékonyodást és külső változást mutatott a kereskedelmi forgalomban kapható, politejsav alapú BASF fólia, amely az 5 vizsgált mintánk közül a legeredményesebbnek bizonyult a talajban történő degradáció tekintetében.

A változó vegyértékű fémsókat tartalmazó polietilén fóliák az alapfóliához képest kisebb eltérést mutattak, mivel nem állt rendelkezésre a degradációjukhoz szükséges UV fény. A legkisebb változást – minden tekintetben - a kizárólag polietilénből álló alapfólia mutatta.

Kulcsszavak: PE fólia, degradáció talajban, kapacitás, vezetőképesség, szakító szilárdság, szakadási nyúlás

Bevezető

A műanyagipar fellendülése óta vita tárgyát képezi a műanyag hulladékok újrahasznosítása, megsemmisítése, illetve környezetben való lebomlásuk kérdése. A legtöbb műanyag lebomlási ideje nem ismert. Hulladéklerakókban, fénytől és oxigéntől elzárt közegben akár évszázadokig is elállhatnak. A problémára megoldás lehetne biológiailag lebontható műanyagok előállítására és használata. Fontos kérdés azonban, hogy mit jelent a „környezetben lebomló műanyag” kifejezés, ami könnyen félrevezeti a műanyagok bonthatóságában nem jártas köztudatot (Kyrikou et al. 2007). Kevesek számára ismert, hogy a

műanyag zacskók mennyi idő után és milyen mértékben bomlanak le, milyen hatást gyakorolhatnak a környezetre.

Munkánk során kapacitásmérés és vezetőképesség mérés segítségével egy éven át vizsgáltuk polietilén alapú fóliák talajban való viselkedését, illetve havonta nyomon követtük a fóliák vastagságának, móltömegének, mechanikai, reológiai és morfológiai tulajdonságainak változását .

Anyag és módszer

A vizsgált műanyag fóliák (1Táblázat):

A fóliákból 6 x 10 cm tasakokat készítettünk, típusonként 12-12 ismétlésben.

1. Táblázat. A vizsgált műanyag fóliák összetétele

Jelzés	Összetétel
340	MDPE (közepes sűrűségű polietilén) (TVK)
238	MDPE + hőre lágyuló keményítő+pro-oxidatív adalék (változó vegyértékű fémek: Fe 0,072 %, Co 0,015 %, Zr 0,031 %, Mn 0,006 %, összes fémtartalom 0,124 %) (BME-Qualchem Zrt)
242	MDPE + hőre lágyuló keményítő+pro-oxidatív adalék (változó vegyértékű fémek: Fe 0,051 %, Co 0,025 %, Zr 0,024 %, Mn 0,044 % - összes fémtartalom 0,144 %) (BME-Qualchem Zrt)
297	MDPE + hőre lágyuló keményítő (8,75%)(Mn 0,0103 %, Co 0,0094 %, hőre lágyuló keményítő 8,75 % - összes fémtartalom 0,0197 %) (BME-Qualchem Zrt)
BASF	Hőre lágyuló alifás poliészter és politejsav keveréke (BASF)

A vizsgálatához használt talaj:

Talajként Gödöllő-Szárítópusztáról származó barna erdőtalajt használtunk fel, amelynek paramétereit a 2. táblázat tartalmazza.

2. Táblázat. A vizsgálatához használt barna erdőtalaj paramétereit

K _A	pH _{KCl}	pH _{H₂O}	össz C %	NO ₃ -N + NH ₄ -N mg/kg	össz N %	AL-P ₂ O ₅ mg/kg	AL-K ₂ O mg/kg
25	4,9	5,7	0,58	5,5	0,08	33	135

A talaj tápanyagtartalmát és nedvességállapotát úgy állítottuk be, hogy megfelelő körülményeket biztosítsunk az esetleges mikrobák általi degradációhoz. Így a szén/nitrogén arányt NH₄NO₃ adagolással, a megfelelő nedvességtartalmat (szabadföldi vízkapacitás 60%-ára) desztillált vízzel állítottuk be

A mérőcellák kialakítása:

A fólia tasakokat talajjal megtöltve főzőpohárba helyeztük. A főzőpohár és a fólia közötti teret is talajjal töltöttük meg. A két egymástól fóliával elzárt térbe mérő elektródokat helyeztünk. A főzőpoharakat előre

beállított nedvességtartalmú zárható műanyag dobozokban tároltuk, meghatározott időközönként levegőztettük.

Kapacitás és vezetőképesség mérés:

Kapacitás mérésének alapja az, hogy a műanyag réteg a talajjal együtt kondenzátorként képes viselkedni, melynek fegyverzete a talaj, a szigetelő réteg a műanyag fólia. Erre a rendszerre felírt kapacitás összefüggés:

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A}{d}$$

C = a kondenzátor kapacitása (F)

A = a felület (m²)

d = a távolság (m)

ϵ_0 = a vákuum dielektromos állandója (As/Vm)

ϵ_r = a szigetelő anyag relatív dielektromos állandója

A kapacitás egyenesen arányos a fegyverzetek (talajrétegek) területével és fordítottan arányos a köztük levő távolsággal. Így a szigetelőrétegek (fóliák) vékonyodásával a kapacitás értékének növekedését várhatjuk.

Az elektromos vezetés elektromos erőterben elmozduló töltéshordozók (elektronok, ionok) hatására jön létre, így esetünkben a talajt vezetőnek tekintjük, melynek vezetőképessége a nedvességállapotától függ, szigetelő anyag pedig a vizsgált fólia. Így az elektromos vezetés jelenségét feltételezzük a szigetelő kilyukadásakor.

Referenciaként mérőcellákat állítottunk be 3-3 ismétlésben, mely csak az előkészített talajt tartalmazta.

A fóliák vastagságának, móltömegének, mechanikai, reológiai és morfológiai tulajdonságainak mérési körülményeit Heffner Tamás szakdolgozata tartalmazza (Heffner 2013)

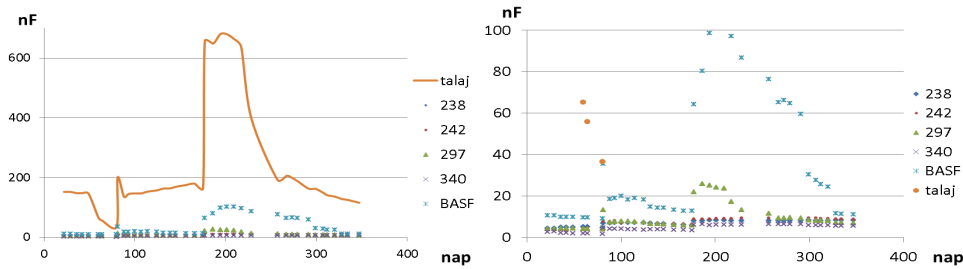
Eredmények

Az 1. ábrán látható, hogy kapacitást minden egyes mérőcella esetében mértünk. A fólia nélküli talaj is képes kondenzátorként viselkedni, kapacitása többszöröse a szigetelő fóliákat tartalmazó mérőcellák kapacitásának.

A mérés során azt tapasztaltuk, hogy a talajok nedvességtartalma csökkent, így azt a degradáció elősegítése miatt kétszer újranedvesítettük.

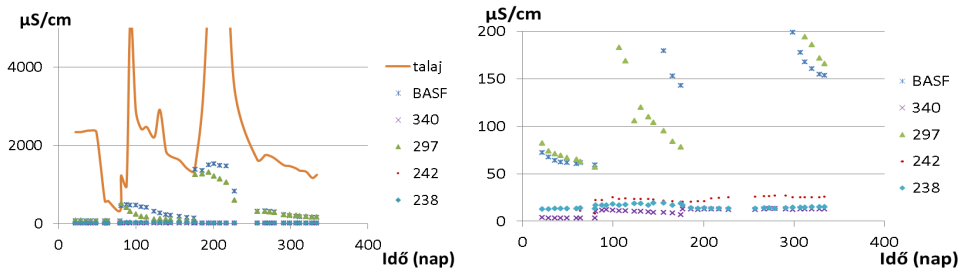
Az ábrán jól látható a 81. és a 177. napon a hozzáadott víz hatására történő ugrásszerű kapacitás növekedés. A legnagyobb kapacitásnövekedést a politejsav alapú BASF és a 297 fólia esetében tapasztaltuk. Feltételezzük, hogy a mikrobák bontani kezdték a könnyen mobilizálható szerves polimereket (keményítő, politejsav), ezáltal a fóliák szerkezete megváltozott, mikrorések keletkezhetnek. A fent említett fóliák degradálódását a móltömeg és a felület morfológiájának változása is alátámasztotta. A csak polietilént illetve polietilént és prooxidánsokat tartalmazó fóliák jelentős kapacitásváltozást a mérés időtartalma alatt nem mutattak.

1. ábra. A műanyag fóliák kapacitásának időbeli változása



A vezetőképességi értékek változásai a 2. ábrán láthatóak. A polietilén alapfólia (340) vezetőképesség értékei csak a víz hozzáadást követően mutattak kismértékű változást, melyből arra következtethetünk, hogy a fólián eredetileg is jelen lévő mikropórusokon kívül nem következett be jelentős degradáció. Hasonlóan viselkedtek a pro-oxidatív adalékokat tartalmazó polietilén fóliák, degradációjuk elhanyagolható volt, ami a talajban az UV sugárzás hiányával magyarázható. Ez utóbbi fóliák egyéb jellemzőinek vizsgálataiban (vastagság változás, móltömeg csökkenés, felület változása) kezdeti degradációra utalnak (Heffner 2013).

2. ábra. A műanyag fóliák kapacitásának időbeli változása



A hőre lágyuló keményítőt tartalmazó fólia és a politejsav alapú BASF fólia esetén mért vezetőképesség értékek nagyságrendekkel magasabbak voltak a nem adalékolt és a fémsókkal adalékolt fóliákéhoz képest. Ez is alátámasztja a kapacitásnál már említett biológiai degradáció lehetőségét. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy miután a könnyen mobilizálható szerves anyagot a talajban lévő baktériumok lebontották, a továbbiakban már csak bizonyos lánchosszúságúra való töredezés után képesek érdemben tovább degradálni a polimereket (Shah et al. 2008, Scott 1999, Artham et al. 2008).

Következtetések

Megállapítottuk, hogy a kapacitás és vezetőképesség mérés alkalmas a különböző műanyag fóliák talajban történő degradációjának folyamatos

nyomon követésére. Egy év időtartam alatt degradáció csak a könnyen mobilizálható szerves anyag tartalmú polimerek esetében történt, ami azonban korántsem jelenti azok biológiai bonthatóságát. A prooxidánsokkal adalékolt fóliákról elmondható, hogy talajba kerülve lelassul degradációjuk, mivel a bomlásukhoz szükséges feltételek (UV sugárzás, megfelelő oxigén mennyiség) nincsenek jelen.

Köszönetnyilvánítás

Nemzeti Fejlesztési Ügynökség (NFÜ) Tech09-BDREVAM-2 pályázat

Irodalom

- Artham T., Doble M. 2008. Biodegradation of Aliphatic and Aromatic Polycarbonates. *Macromol Biosci* 8(1): 14-24
- Heffner T. 2013. Környezetben lebomló fóliák viselkedése talajban. Biodegradálható fólia kidolgozása. Szakdolgozat, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest
- Kyrikou I., Briassoulis D. 2007. Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review. *J.Polym. Environ.* 15:125-150
- Scott G. 2000. Green Polymers. *Polymer Degradation and Stability* 68: 1-7
- Shah A. A., Hasan F., Hameed A., Hameed S. 2008. Biological degradation of plastics: A comprehensive review, *Biotechnology Advances* 26: 246–265

MONITORING THE DEGRADATION OF PARTLY DECOMPOSABLE PLASTIC FOILS

Abstract

For one year, we have monitored the behavior of the following foils in the soil: I. Medium density polyethylene (MDPE), II. MDPE + thermoplastic starch and pro-oxidative additives, III. MDPE + pro-oxidative additives, and IV. Commercially available bio-degradable BASF foil containing PLA. The plastic bags were filled with soil and placed in a beaker containing soil, thus the plastic bags were surrounded by soil. Measuring electrodes were put into the soil that was in the plastic bag, and into the soil that surrounded the plastic bag. Conductivity and capacity of the samples were measured weekly, changes in film thickness, molecular mass, mechanical, rheological and morphological properties, were investigated monthly.

Based on the capacity and conductivity results among the MDPE foils the thermoplastic starch containing plastic decayed the most. The foils that contained pro-oxidative additives slightly changed after the experiment. The smallest change showed the pure polyethylene foil. The BASF foil decayed the most in the soil.

Keywords: polyethylene foil, degradation in soil, capacity, conductivity, tensile strength, elongation at break

Acknowledgement

National Development Agency (NFÜ) project Tech09-BDREVAM-2

