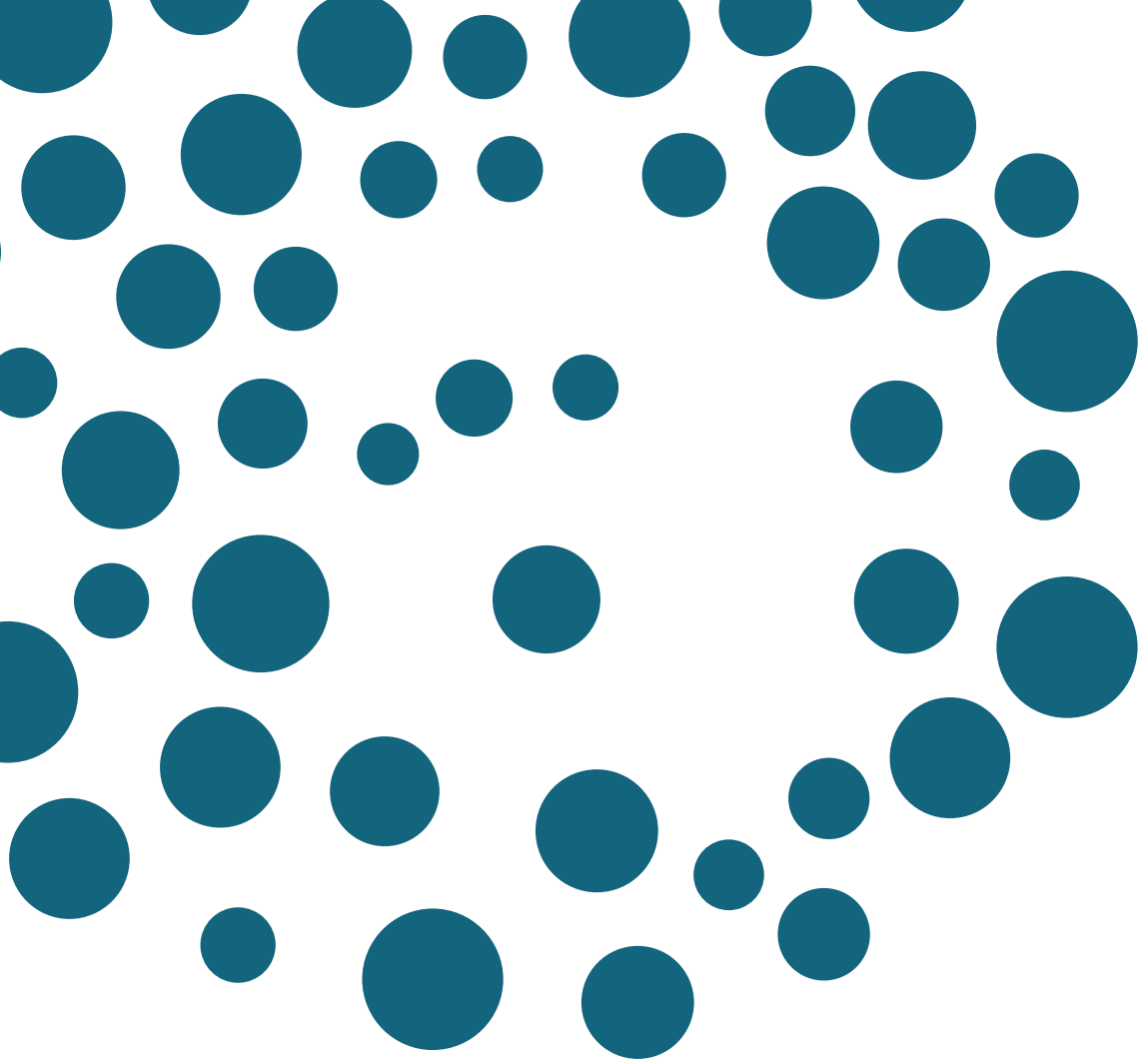


DOBA PLASTOVÁ



otvorená
akadémia



ISBN 978-80-974295-8-4



DOEBA PLASTOVÁ





Zdroj: www.shutterstock.com/Piyaset

Obsah

Karčová a Bondarev	Nech je plast	4
Dmitrij Bondarev	Plasty dnes	11
Dmitrij Bondarev	Biopolyméry – také důležité, a predsa neznáme	16
Puškárová a Bučková	Biodegradácia plastových materiálov	22
Peter Machata	Polymérne kompozity alebo Ako získať z polymérov materiály...	30
Ivan Klbik	Antimikrobiálne povrchy a polyméry pre verejné zdravie	37
Katarina Kozics	Mikroplast – môžu byť malé častice veľký problém?	41
Šurda a Lincmaierová	Plasty v pôde	49
Adrián Ondrovič	Plasty, významný spoločensko-ekonomický fenomén – dobrý...	53
Dmitrij Bondarev	Lesk a bieda recyklácie	60

Nech je plast

Mgr. Agáta Karčová, PhD., a RNDr. Dmitrij Bondarev, PhD.

Grécky pôvod slova **plast** a jeho odvodenín, napr. *plastový*, *plastický*, *plastickosť*, priamo odkazuje na úžasnú vlastnosť tohto materiálu – jeho plasticitu, tvárnosť, možnosť zmeny tvaru. Slovo tak vo svojej významovej vrstve nesie odkaz na podstatnú kvalitatívnu vlastnosť toho, čo sa ním pomenúva.

V súčasnosti sa dostávajú stále viac do popredia témy súvisiace s ekológiou a ochranou prírody. Vo všeobecnom povedomí rezonujú v tejto súvislosti napríklad otázky obnoviteľnosti prírodných zdrojov, hrozby skleníkového efektu a globálneho otepľovania, otázky triedenia, efektívnej recyklácie a mnohé ďalšie. Každý člen našej spoločnosti je tak priamo či nepriamo konfrontovaný s tým, akým spôsobom môže prispieť svojím dielom k udržateľnosti života na našej planéte.

V súvislosti so starostlivosťou o životné prostredie z času na čas zachytíme obrazné a preexponované slovné spojenie **doba plastová**, ktoré vyvoláva silne negatívne konotácie. Plast je v tomto ponímaní synonymom niečoho umelého, škodlivého, nevhodného, niečoho, čo sa nadužíva. Je preto, metaforicky povedané, usvedčený ako závažný činiteľ škodlivého pôsobenia človeka na prírodu.

Na druhej strane, nestretávame sa aj s úplne odlišným hodnotením odborníkov? Zachytávame aj hlasy prírodovedcov o plaste ako o potrebnom, výhodnom, dostupnom, priam nenahraditeľnom materiáli. Občas sa z médií dozvedáme o vývoji nových druhov materiálov na prírodnej báze, tzv. bioplastoch a alternatívach syntetických plastov z iných surovín ako ropy (ktorá je, mimochodom, tiež prírodná surovina).

Pri hlbšom uvažovaní sa ukazuje, že náš vzťah k plastom a iným polymérom je rovnako komplikovaný ako zloženie dlhého polymérneho reťazca. Predstavte si len situáciu, že pri medicínskych zákrokoch by lekári akceptovali iba implantáty z prírodného materiálu. Alebo by ste sa mali vzdať cenovo dostupného automobilu a všetky plastové časti by vám zámerne nahradili drahšími, nekvalitnejšími a menej bezpečnými materiálmi. Napriek nášmu kontroverznému vzťahu k plastom sú to práve polyméry, ktoré nám prinášajú množstvo pohodlia a možností v našom bežnom živote. Vďaka človeku a jeho kreativite sa obmedzená paleta prírodných materiálov rozšírila o chemický koktejl nových látok, ktorých rôznorodosť nás fascinuje.

Pokúsme sa v skratke nahliadnuť do aktuálneho diskurzu týkajúceho sa plastov. Overíme si, v akých kontextoch a slovných spojeniach sa nachádza slovo *plast*, ako ho vnímame a ako sa o ňom vyjadrujeme. Na rozsiahlych jazykových dátach korpusu *Omnia Slovaca III Maior*¹ môžeme pomocou nástroja SketchEngine zistiť preferovanú spájateľnosť slova *plast*. Zachytili sme, že najčastejšie je plast charakterizovaný ako

¹ Jazykovedný ústav Ľ. Štúra SAV, v. v. i., korpus.sk

odolný, kvalitný, tvrdý, pevný, čierny, tvrdený, mäkký, biely, lesklý, priehľadný, špeciálny, nový, lacný. Pri obrátenom poradí slov *plast + adjektívum* sa nám medzi najčastejšími spojeniami objavujú prívlastky ako *plast odolný (voči vode, proti nárazom, poškrabaniu, ohňu, oteru a i.), plast vhodný/nehodný (na výrobu, použitie), plast príjemný (na dotyk, manipuláciu, pohľad)*. Je ľahko preukázateľné, že v slovenských textoch z hľadiska frekvencie prívlastkových slovných spojení sa vo výraznej miere neodzrkadľuje negatívny postoj k plastom.

S plastmi sa v skutočnosti stretávame takmer neustále. Dokonca v oblastiach, ktoré by sme si s nimi na prvé počutie ani len náznakom nespájali, a to napríklad v prieniku s umením či kulinárstvom. Pristavme sa na chvíľu pri slovách **vinyl**, **akryl** a **silikón**. Čo nám prvé napadne pri ich vyslovení, čo si predstavíme? Všetky sú totiž pôvodne súčasťou odborného názvoslovía polymérovej a organickej chémie. V akých významoch sa teda dostali do nášho povedomia a aktívnej slovnej zásoby?

Vinyl je názov funkčnej skupiny v organickej chémii. Asi však nebudeme ďaleko od pravdy, že laikovi sa ako prvý vybaví obraz kruhovej ryhovanej platne evokujúcej patinu takmer zabudnutých čias. Prípadne v období, keď podrobujete svoj bezprostredný životný priestor rekonštrukcii, napadne vám tiež podlaha z PVC. Spoločne tento predpoklad dokladujú výskyty slova *vinyl* v korpuse textov *prim-10.0-public-sane* (verzia Slovenského národného korpusu¹), ktorý je tvorený žánrovo rôznorodými textami v rozsahu viac ako 1,6 miliardy textových jednotiek. Zo vzorky vybranej z 881 celkových výskytov mnohovýznamového slova *vinyl* sa ukázalo viac ako 85 % použití vo význame hudobný nosič, iba 10 % v súvislosti s podlahou či inými výrobkami z PVC a zvyšných 5 % boli výskyty slova ako chemického termínu. Čo je príčinou toho, že sa nám v mysliach spája vinyl predovšetkým s hudobným priemyslom? Ved' pôvodné gramofónové platne boli zo šelaku, až v 60. rokoch 20. storočia sa na ich výrobu začal používať polyvinylchlorid, z čoho sa ľahko do bežnej lexiky dostal zjednodušený názov vinyl. Svoj vzostup zaznamenali platne len do 90. rokov 20. storočia, teda existovali v pomerne krátkom časovom úseku. Určite ich znovuzrodeniu napomohla zberateľská vášeň hudobných fajnšmekrov, takže nevymizli ani v súčasnosti.

Ako je to so slovom **akryl**? Asi si ho málokedy niekto spojí s kyselinou akrylovou, ktorá je základom mnohých polymérov. Bežným používateľom jazyka asocjuje v prevažnej miere výtvarné dielo, obraz namaľovaný akrylovými farbami pre umelcov aj neumelcov.²

Rovnako slovo **silikón** používame v bežnej reči celkom prirodzene viac pragmaticky ako v jeho odbornom význame. Stretávame sa s ním napríklad pri kuchynskom náčiní. Šťasti sa prekrýva aj s počítačovými technológiami, možno aj vďaka celosvetovo známemu Silicon Valley v severnej Kalifornii, ktoré sa stalo obrazným pomenovaním pre celú oblasť IT priemyslu. Domácim majstrom sa v súvislosti s ním určite vybaví aj stavebný tmel či izolačná látka. Tí odvážnejší sa s ním stretnú aj celkom osobne, resp. fyzicky v podobe

silikónových implantátov. Odvodené významy, ktorých je v tomto prípade viac, opäť prekrývajú prvotný odborný charakter tohto slova.

Nie je žiadnou výnimkou, že niektoré termíny odborného názvoslovía, predovšetkým tie exponované, sa v bežnej reči používajú odlišným spôsobom. Potvrzuje nám to aj daná trojica spomínaných viacvýznamových slov, pri ktorých sekundárne významy prevyšujú v používaní tie primárne. Dané slová sa zaradili do bežnej, aj keď štylisticky príznakovej slovnej zásoby, a preto sa s nimi v týchto významoch stretávame častejšie.

Tak ako sa chémia dotýka nášho bežného života, ruka v ruke s tým sa prirodzene obohacuje bežná slovná zásoba a prisvojuje si v istom zmysle rôzne ďalšie názvy. Pokojne aj komerčné, akými sú **igelit**, **bakelit**, **mikrotén**, **novodur**, **nylon** a **silon**. A mohli by sme pokračovať skúmaním ďalších frekventovaných slov ako **celofán**, **PET** (fľaša, vrchnáčik, obal), každé z nich si nesie svoj vlastný zrod a príbeh.

Prehĺbený záujem o problematiku plastov môže podnietiť prehodnotenie vzťahu k nim a pochopenie, že lacný a dostupný materiál nemusí nutne znamenať, že je aj nekvalitný a problematický, či dokonca nevhodný. Napriek dostupnosti polymérov ich môžeme používať v rozumnej miere, bez zbytočného plytvania, napokon, rovnako ako všetky prírodné zdroje či materiály syntetického aj kombinovaného pôvodu.



Obr. 1

Ukážky z filmu *Pelíšky*.
Zdroj: YouTube

Pamätáte si na slávnú scénu z filmu *Pelíšky*? Teda tú s plastovou lyžičkou, kde sa súdruhovia z NDR pomýlili. V tých časoch boli plastové veci ešte vzácne a dnes je dosť ťažké ukázať na oblasť, kde sa plast nenachádza. Ale zistíme, že hlavnou zložkou každého plastu je polymér a základnou zložkou každého bioplastu je nejaký biopolymér (alebo by aspoň mal byť), a preto sa dozvieme nielen o plastoch, ale o polyméroch

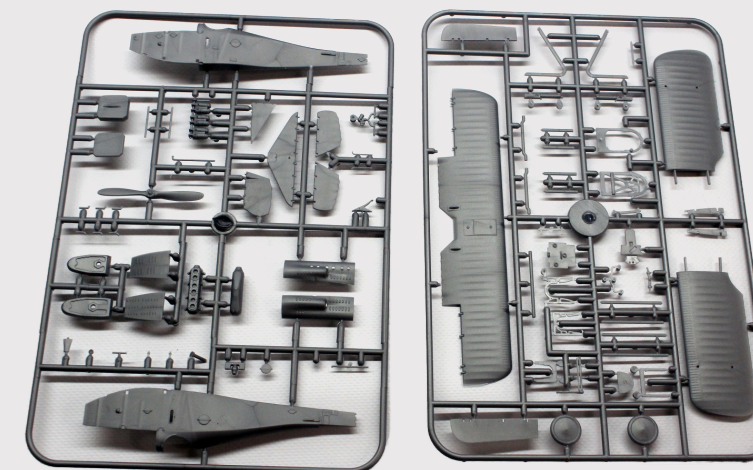
² polymer.sav.sk/NANO-Art/ Pohľad na kreatívne využitie plastov v umení a dizajne. Fotografie artefaktov vyrobených z plastu, v sérii Nano Art a Polymer art sa odhaľuje skrytá krása mikrosвета plastov a umelecký zážitok môžu rovnako poskytnúť objekty úžitkového umenia či reprodukcie diel zachytávajúce proces ich výroby.

všeobecne. Možno práve preto, že aj naše telo sa skladá z biopolymérov a v súčasnosti sa začína plniť aj plastmi, najmä vďaka mikroplastom. Polyméry často používame bez toho, aby sme vedeli, že sú to polyméry.

OD PRIEMYSELNEJ REVOLÚCIE PO DOBU PLASTOVÚ

Prvé objavy sa týkali spracovania prírodných polymérov. Napríklad vulkanizáciu kaučuku, ktorá je dodnes základom výroby pneumatík a iných výrobkov z kaučuku, si v roku 1844 patentoval **Charles Goodyear**. Krátko nato **Christian Shönbein** objavil nitráciu celulózy, ale prvým skutočne termoplastickým plastom bola umelá slonovina, chemicky dusičnan celulózy s plastifikátorom (látka zabezpečujúca plastické vlastnosti), ktorú vynášiel **Alexander Parkes** v roku 1855. Možno však predpokladať, že hlavným motívom skúmania nitrácie celulózy bola výroba výbušnín, z ktorých väčšina je založená na obsahu nitroskupín. Celulóza je však aj prírodný polymér, takže išlo jednoducho o chemickú úpravu prírodnej suroviny s cieľom dosiahnuť požadované vlastnosti výsledného materiálu. Táto koncepcia sa používa dodnes. Hoci naše znalosti chémie sú podstatne lepšie ako v 19. storočí, snaha o väčšie využívanie obnoviteľných, nefosílnych zdrojov je hlavnou hnacou silou používania prírodných surovín spolu s ich úpravou/modifikáciou na dosiahnutie požadovaných vlastností.

Vývoj však pokračoval. V roku 1897 bol vynájdený galalit, prvý syntetický plast. Vyrábala sa z kazeínu, mliečnej bielkoviny, a druhou zložkou bola syntetická zlúčenina formaldehyd. Galalit bol prezentovaný ako umelá slonovina. Prvým plne syntetickým plastom bol bakelit – pomenovaný po vynálezcovi **Leovi Baekelandovi** (1909). Bakelit sa stal veľmi populárnym a bakelitové výrobky sa využívajú dodnes. Bakelit je vlastne umelá živica vyrobená z fenolu a formaldehydu, veľmi jednoduchých chemických zlúčenín. Bakelit patrí medzi plasty, plastické látky, ale je to tzv. termoset (reaktoplast), čiže látka, ktorá má zosieťovanú štruktúru a nedá sa taviť a tvarovať teplom. V tomto ohľade sa mierne líši od väčšiny plastov, tzv. termoplastov, ktoré sa dajú tepelne tvarovať. Lacné a jednoduché tepelné tvarovanie je jednou z najväčších výhod plastov. Umožňuje masovú výrobu rôznych výrobkov vstrekaním alebo lisovaním.



Obr. 2

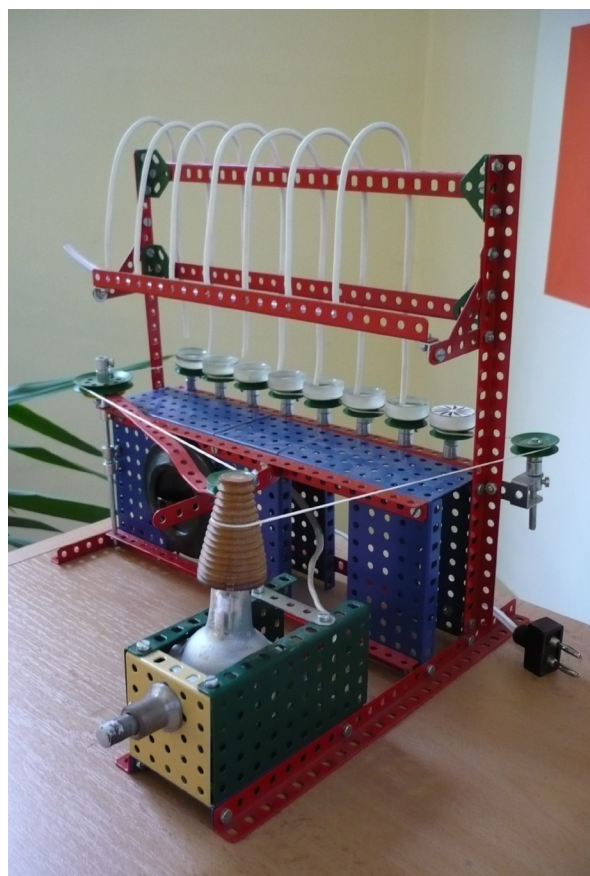
Typický plastový výlisok. Rámik reprezentuje plast zatuhnutý v kanáliku, ktorý vedie tekutý plast k forme.

Zdroj: [www.eastmodels.sk/Grzegorz Siuta](http://www.eastmodels.sk/Grzegorz_Siuta)

V medzivojnovom období sa objavil polystyrén, polyvinylchlorid (igelit, vinyl), tetrafluóretylén (teflón), polymetylmetakrylát (plexisklo), ale aj prvý polyetylén a polypropylén, ktoré sú dnes najpoužívanejšími plastmi. Vďaka lacnej výrobe monomérov sa začal rozvíjať aj chemický priemysel. Rozvoj obchodu v tejto oblasti spôsobil, že plasty sa začali masovo predávať, čím nastúpil vek plastov. Zároveň sa objavili práce zamerané na teóriu polymérov, ktoré štruktúru týchto materiálov opisovali. To bolo významné nielen z hľadiska vedy, ale aj na uľahčenie aplikovaného výskumu. Dovtedy sa totiž plasty a polyméry považovali len za nové zlúčeniny podobné typickým organickým zlúčeninám a nebrala sa do úvahy podstata – dĺžka reťazcov a veľkosť molekúl. V práci **Hermana Staudingera** s výstižným názvom **Makromolekuly** bol prvýkrát opísaný polymér ako reťazec s množstvom opakujúcich sa jednotiek, čo je správny opis, ktorý sa dá ľahko rozšíriť na rôzne iné varianty polymérov z hľadiska štruktúry. Neexistujú len lineárne reťazce, ale aj rozvetvené štruktúry, dendriméry a hviezdicové polyméry, polymérne siete a gély.

Počas druhej svetovej vojny sa chemici zamerali nielen na výrobu syntetických palív, margarínu a čakanovej kávy, ale aj na náhrady prírodných polymérov. Veľká potreba kaučuku a gumy a nedostatok suroviny (prírodného kaučuku) v dôsledku japonskej invázie do Indočíny, obchodnej blokády a problémov s dopravou v dôsledku vojny na mori viedli k vývoju náhrad. Mnohé z týchto náhrad sa používajú dodnes. Ide najmä o syntetický kaučuk, inak známy ako derivát polybutadiénu a polyizoprénu a polychlórprénu (neoprén). V 30. rokoch 20. storočia sa objavila aj syntéza prvého polyamidu (nylonu), ktorý našiel uplatnenie pri výrobe pančúch a padákov. Zvyšky vojenských padákov boli totiž v druhej svetovej vojne a v povojnovej Európe veľmi obľúbené ako materiál na domácu výrobu pančúch. Československý variant nylonu pochádzal od **Otta Wichterleho** a nazýval sa silon. V tom čase už boli polyméry pomerne rozšírené, ale niektoré boli ešte stále veľmi drahé.



**Obr. 3**

Aparatúra prof. Otta Wichterleho na výrobu kontaktných šošoviek, vyrobená zo stavebnice Merkur.

Zdroj: Jan Suchý, Public domain, Wikimedia Commons

Až po druhej svetovej vojne sa začala éra masového používania plastov ako lacnej náhrady tradičných materiálov. Vznikali dokonca veľmi špeciálne materiály, ako napríklad spandex (1952) alebo hydrogély na kontaktné šošovky (Wichterle, 1963). Profesor Wichterle vynašiel najmä metódu odlievania šošoviek z hydrogélu (pozri fotografiu prístroja), ktorá bola po úspešných klinických skúškach patentovaná. Záujem prejavili spoločnosti z USA a Československá akadémia vied uzavrela licenčnú zmluvu s NPDC (Natural Products Discovery Center), ktorá patent ďalej distribuovala v USA. Iné spoločnosti však porušovali patenty a prípad sa dostal na súd. Československá strana sa obávala vysokých súdnych trov a vzdala sa svojho podielu. Štát tým prišiel približne o miliardu dolárov, čo boli v tej dobe ohromné peniaze.

Plasty si získali v dejinách ľudstva čoraz väčšiu popularitu v rôznych oblastiach vďaka tomu, že sú lacnou alternatívou iných materiálov. Často však nie sú lacnejšie z hľadiska materiálových nákladov alebo výsledných vlastností výrobku. Plast je okrem toho populárny aj vďaka svojim vlastnostiam – dá sa totiž veľmi dobre tvarovať, odoláva korózii, dá sa veľmi dobre farbiť, je ľahký a často je opätovne použiteľný. No aj v prípade plastu platí, že všetkého veľa škodí.

Plasty si získali v dejinách ľudstva čoraz väčšiu popularitu v rôznych oblastiach vďaka tomu, že sú lacnou alternatívou iných materiálov.

Plasty dnes

RNDr. Dmitrij Bondarev, PhD.

Ústav polymérov SAV, v. v. i.

chemik so zameraním na štúdium polymérov, od návrhu ich štruktúry až po degradáciu

Veda a technika sa vyvíjajú a tento vývoj je spojený so sociálnymi zmenami a aj s určitým vývojom druhu Homo sapiens. V oblasti technológií vládnu počítače, autá, sociálne siete, marketing a plasty. Marketing sa nespomína náhodou, je to totiž vplyvný nástroj a to platí aj pre oblasť plastov. Napríklad i zavedenie pojmu recyklácia (a recyklačného loga) je skôr produktom propagácie ako odrazom reality.³ Marketing zároveň sťažuje riešenie problému nadmerného používania plastov, pretože je hybnou silou spotreby, konzumnej spoločnosti (pozri kapitolu o ekonomických aspektoch) a práve masívna a rastúca spotreba je hlavnou príčinou environmentálnych, energetických, potravinových, zdravotných a klimatických problémov. Aj keď sa trendy menia, v celosvetovom meradle stále dominujú ekonomické priority. To, že si čoraz viac ľudí uvedomuje svoju zodpovednosť, nestačí. Aj environmentálna zodpovednosť podnikov je neraz viac marketingovým (PR) ťahom, keďže hlavným cieľom podnikov je stále zisk. Netreba však zabúdať na malé podniky a živnostníkov, ktorých motívom podnikania je často osobná sloboda alebo nemožnosť nájsť si prácu v regióne.

PRÍLIŠ VEĽA PLASTOV?

Regulácia jednorazových výrobkov alebo snaha potlačiť skládkovanie plastov v prospech spaľovania alebo recyklácie sú nepochybne správne kroky, ale riešenia ponúkané v súčasnosti sú, bohužiaľ, často ovplyvnené neznalosťou, nepripravenosťou technológií alebo ekonomickou lobby a často ide iba o pseudoriešenia, pri ktorých sa jedna neekologická technológia nahradí inou technológiou, ktorej uhlíková stopa je len menej zjavná alebo presunutá do inej časti planéty. Inými slovami, nezaoberáme sa primárnou príčinou, a tou je zbytočná spotreba. V predkladanej publikácii sa zameriame na produkciu plastov, polymérov a ich životný cyklus a pochopenie základných súvislostí.

² Vo väčšine prípadov ide skôr o využitie odpadu než skutočnú recykláciu. Budeme používať tento termín, pretože je široko akceptovaný, ale je dôležité opísať skutočnú podstatu vecí, nakladanie s plastovým odpadom nie je výnimkou. Európska únia definuje „recykláciu“ takto: „Akýkoľvek spôsob využitia, ktorým je odpad znovu spracovaný na výrobky, materiály alebo látky, či už na pôvodné, alebo na iné účely. Zahŕňa prepracovanie organických materiálov, ale nezahŕňa energetické využitie a prepracovanie na materiály, ktoré majú byť použité ako palivo (...)“, čo je trochu zavádzajúce, ako si ukážeme v ďalších kapitolách. Oxford Dictionary of English ponúka prísnejšiu a presnejšiu definíciu recyklácie. Podľa neho ide o „vrátenie (materiálu) do predchádzajúceho štádia cyklického procesu“.

Podľa Plastics Europe dosiahla celosvetová produkcia plastov v roku 2021 takmer 390 miliónov ton, pričom odhadom len 8 % tvorili recyklované plasty. Európa k celkovému objemu výroby prispela v tom istom roku 15 % a v samotnej EÚ bol podiel recyklácie o niečo vyšší ako svetový priemer. Na rast recyklácie v EÚ vplýva viacero faktorov, ako je cena surovín, nedostatok skládkovacieho miesta, prísnejšie normy a pomerne dobré povedomie o životnom prostredí. Z pohľadu na jednotlivé typy plastov a odvetvia, v ktorých sa uplatňujú, je zrejmé, že významnú časť plastov tvoria polyméry ako PP, PE a PS, ktoré možno využiť v chemickej recyklácii a pomocou pyrolýzy ich premeniť na produkty, z ktorých väčšinu možno opäť využiť na výrobu petrochemikálií alebo nových čistých polymérov. Často sa objavuje pojem **depolymerizácia**,⁴ ale ani to presne nevystihuje podstatu procesov a ide skôr o snahu jednoducho pomenovať technológiu.

V prípade Českej republiky pyrolýza/depolymerizácia znamená využitie petrochemických procesov v rámci spoločnosti Orlen Unipetrol. Do roku 2030 by spoločnosť chcela nahradiť až 20 % svojej produkcie recyklovanými a obnoviteľnými zdrojmi. Na Slovensku sa spúšťajú podniky na spracovanie plastového odpadu pomocou pyrolýzy/depolymerizácie. Príkladom môže byť Duslo Šaľa a bratislavský Slovnaft, ktoré plánujú jednotky na spracovanie odpadu s plánovanou produkciou v desiatkach tisíc ton ročne.

TROCHA VEDY NEUŠKODÍ ALEBO PREČO SÚ PLASTY TVORENÉ POLYMÉRMI

Plasty môžu byť syntetické či polosyntetické materiály, alebo aj materiály prírodného pôvodu. Okrem polymérov plast často obsahuje prídavné látky, tzv. aditíva. Môžu to byť plnivá, farbivá, zmäkčovadlá alebo stabilizátory proti oxidácii a UV žiareniu. V súčasnosti sa stále viac presadzujú tzv. bioplasty.⁵ Ide o materiály šetrnejšie k životnému prostrediu či pochádzajúce z obnoviteľných zdrojov. Plasty sú jednoducho súčasťou veľkej skupiny látok zvanej polyméry. Spájame ich najmä s praktickým využitím – materiál je viditeľný a priamo identifikujeme, že ide o plast či menej správne tzv. umelú hmotu. Obaly potravín a drogérie, izolácie káblov, kuchynské nádoby, laná, tepelná izolácia, korpusy elektroniky a domácich spotrebičov, časti automobilov, stavebný materiál, textílie, mulčovacie fólie, medicínske pomôcky. To všetko sú aplikácie, pri ktorých je hlavnou výhodou plastov ich nízka hmotnosť a cena, odolnosť proti korózii, jednoduché spracovanie do požadovaného tvaru a farby či možnosť ďalších úprav, napríklad zavedenia antimikrobiálnych vlastností. Nevýhodou plastov je nižšia tepelná stabilita, horšia odolnosť proti UV žiareniu a obmedzená recyklovateľnosť.

Polyméry a biopolyméry bývajú často skryté. Napríklad využívanie plastových blistrov (obalov na tablety) vo farmácii je očividné, no okrem plastu v blistroch bývajú i samotné tablety okrem lieku, teda účinnej látky, tvorené aj pomocnými látkami, napr. modifikovanou celulórou alebo iným polymérom.

⁴ Podľa IUPAC (Medzinárodnej únie pre čistú a aplikovanú chémiu) je depolymerizácia proces, pri ktorom sa polymér transformuje na svoje monoméry. V súčasnosti sa často ako depolymerizácia označuje akýkoľvek rozklad plastu.

⁵ O biopolyméroch a bioplastoch viac v kapitole o biopolyméroch a recyklácii.



Predpona „poly“ vyjadruje nejaký násobný stav, proces alebo dej. Teda polymér je látka, v ktorej sa mnohokrát opakuje „mér“, čo je základná stavebná jednotka polyméru. Procesom nazývaným polymerizácia sa z látky nazývanej monomér stáva veľká molekula, vysokomolekulárna látka nazývaná polymér. Polymér sa teda vyznačuje vysokou až veľmi vysokou molekulovou hmotnosťou. Predstavme si nejaký jednoduchý polymér, napríklad polyetylén (PE). Tento materiál sa vyskytuje pomerne bežne ako HDPE variant alebo LDPE variant v potravinových vreckách, mulčovacích fóliách, fľašiach alebo inštaláčnych rúrkach. Základnou stavebnou jednotkou polyméru je chemická štruktúra a $-CH_2CH_2-$, ktorá sa do reťazca vloží z molekuly $CH_2=CH_2$ (to je monomér, etylén) pri reakcii nazývanej polymerizácia. Takých jednotiek sú v polyméri stovky až tisíce. Ak by molekulová hmotnosť dosiahla až miliónové hodnoty, hovoríme o ultravysokých molekulových hmotnostiach. Ako príklad možno uviesť polyetylén typu UHMWPE, špeciálny variant PE, z ktorého sa vyrábajú nepriestrelné vesty alebo laná na lode s nosnosťou v desiatkach ton, pričom také laná sú len pár centimetrov hrubé. Pri takýchto polyméroch je potrebné dosiahnuť nielen veľmi vysokú molekulovú hmotnosť, ale aj zabezpečiť isté usporiadanie reťazcov, ich orientáciu v jednom smere, a to je jeden z ďalších technologických procesov, ktoré nasledujú po samotnej výrobe polyméru. Ďalšími takými procesmi je napríklad primiešavanie farbív alebo aditív proti horeniu. Tým sa tieto špeciálne polyméry líšia od svojich bežných variantov, z ktorých sa vyrábajú vrecká na pečivo.



Obr. 4

Z plastu sa už nevyrábajú len lyžičky a autá, ale aj peniaze.
Zdroj: museum.revsinstitute.org

DRUHY POLYMÉROV

Práve veľké množstvo stavebných jednotiek, mérov, v polymérom reťazci je zodpovedné za vlastnosti polyméru. PE je dobrý príklad vplyvu dĺžky reťazca (alebo veľkosti molekuly) na vlastnosti materiálu. Polyetylén sa vyskytuje ako LD-PE a HD-PE, teda nízkohustotný a vysokohustotný variant. Etén, teda monomér na výrobu PE, je plyn, molekula s dvoma atómami uhlíka, hexán (šesť atómov uhlíka, tri jednotky po dvoch atómoch) je kvapalina, napríklad tridsať jednotiek (60 atómov uhlíka) tvorí vosky a parafíny, a bežne používaný polyetylén má tisíce jednotiek, tisíce článkov reťaze. A pritom takýto polymér vyrobený z plynu má pevnosť v ťahu porovnateľnú s ocelou, ale cca 7- až 8-krát nižšiu hustotu, a teda poskytnie nižšiu hmotnosť pri rovnakých mechanických vlastnostiach. Polyméry ako PE alebo PS (polystyrén) sa vyrábajú tzv. reťazovou polymerizáciou, pri ktorej sa polymérny reťazec predlžuje vždy o jednu jednotku. Iný typ polymerizácie je tzv. polykondenzácia. Pri takejto reakcii sa spájajú jednotky monomérov, ale aj rôzne väčšie bloky, oligoméry a polyméry navzájom za vzniku väzieb. Pri vzniku každej väzby sa uvoľní molekula nejakého vedľajšieho produktu, nízkomolekulárna látka. Takými polymerizáciami vznikajú napríklad polyestery, polyamidy, teda polyméry ako PET, nylon a kevlar (čo je komerčný názov pre polyamid s aromatickým jadrom).

Polyméry môžeme deliť na niekoľko skupín aj z hľadiska štruktúry materiálu. Pri takomto delení sú najdôležitejšie tzv. (i) lineárne polyméry a (ii) polymérne siete. Pri lineárnych polyméroch je polymér tvorený jednotlivými reťazcami, ktoré spolu držia voľne (bez chemických väzieb). Takéto materiály sú obvykle tavitelné a plastické a dajú sa tvarovať. Je však možné vytvoriť aj polyméry, v ktorých budú jednotlivé reťazce navzájom prepojené kovalentnými väzbami. To sú tzv. sieťované polyméry alebo polymérne gély či živice. Takýto polymér nie je možné taviť ani rozpúšťať, pretože všetky reťazce (teda celý objem materiálu) sú navzájom prepojené väzbami. Takýto materiál sa však môže napríklad nasiaknuť vodou a prijať vodu až do vyše stonásobku svojej hmotnosti. Polymérne hydrogély sa využívajú napríklad v detských plienkach, pri zavlažovaní rastlín alebo v kontaktných šošovkách (tie sú, samozrejme, nastavené na držanie tvaru, a nie na nasávanie tekutín, ale princíp je podobný). Okrem toho sú sieťované polyméry dôležité aj v živiciach a kompozitoch (pozri kapitolu o kompozitoch) či napr. v gumárstve. Polymérne živice sú často veľmi tvrdé materiály, chemicky odolné s dobrou prilnavosťou, takže sa využívajú nielen v kompozitoch, ale aj ako tmely a lepidlá využiteľné aj pod vodou. Guma je príkladom sieťovaného polyméru. Kaučuk sa zmieša so sadzami a silikou a tvar (napríklad pneumatika) sa zafixuje tzv. vulkanizáciou, čo je vlastne chemické sieťovanie polymérov (kaučuku). Teda sieťovanie je výhodné z hľadiska nových mechanických alebo iných vlastností, ale na druhej strane komplikuje spracovanie odpadu. Polyméry sú teda mnohostranné materiály, ktoré majú podobne ako čokoľvek na svete lepšie aj horšie vlastnosti. Na to, aby prevážili pri ich využití tie lepšie vlastnosti, je vhodné, aby sme mali dostatočné vedomosti a riešili skutočné problémy.

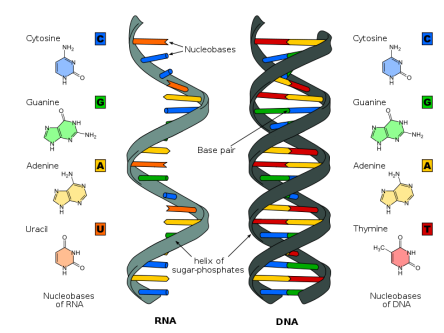
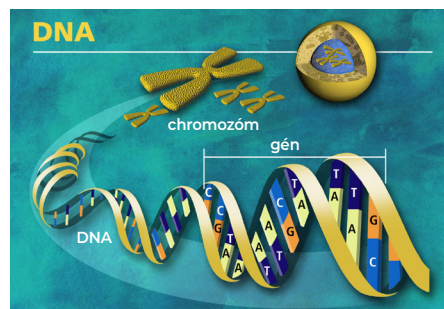
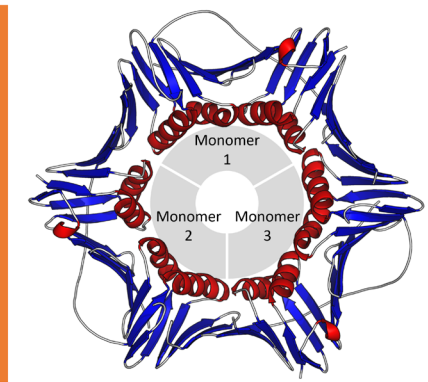
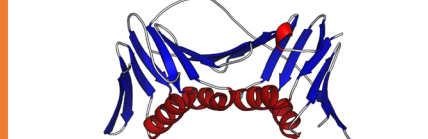
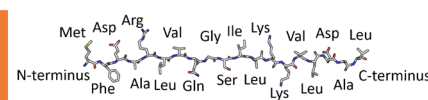
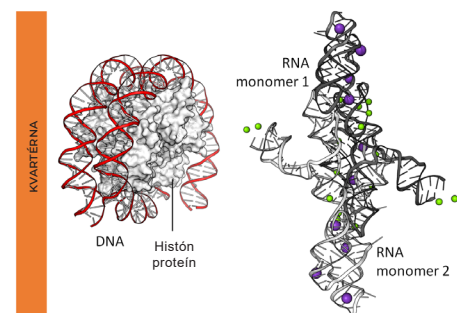
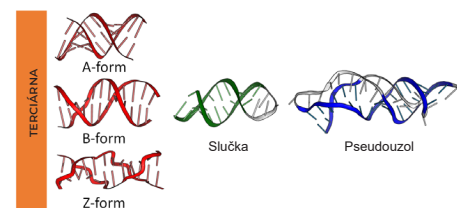
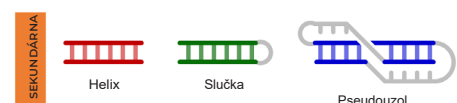
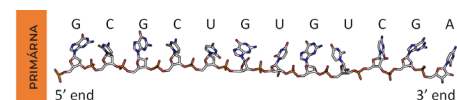
Biopolyméry – také dôležité, a predsa neznáme

RNDr. Dmitrij Bondarev, PhD.

Ústav polymérov SAV, v. v. i.

chemik so zameraním na štúdium polymérov, od návrhu ich štruktúry až po degradáciu

Podľa presnej, ale trochu prísnej definície IUPAC (Medzinárodná únia pre čistú a aplikovanú chémiu) je biopolymér makromolekula, ktorú vytvoril živý organizmus. Zvyčajne sa uvádzajú tri hlavné skupiny: (i) nukleové kyseliny DNA, RNA, (ii) proteíny, (iii) polysacharidy.



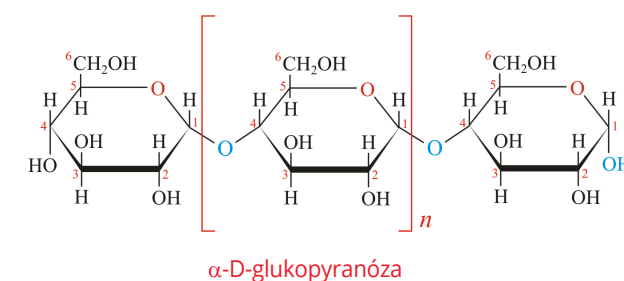
Obr. 5
Štruktúry nukleovej kyseliny a proteínu.
Zdroj: Wikipedia

Pri DNA je to jasné, nukleové kyseliny sú dlhé polymérne reťazce zložené zo štyroch rôznych báz, nesú genetickú informáciu, a preto sú aj dôležitým forenzným nástrojom. Ide o mimoriadne významné polyméry.

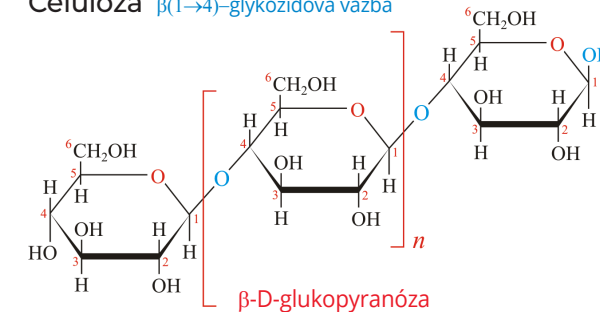
Proteíny (bielkoviny) sú nepochybne dôležitými stavebnými prvkami všetkého živého, ale ich praktické použitie ako náhrady plastov je až na niekoľko výnimiek nereálne, najmä z ekonomických dôvodov. Pokiaľ ide o proteíny, zostaťme radšej pri potravinách, rôznych enzýmoch a medicínskom využití. A napríklad ovčia vlna je tiež proteín.

Na druhej strane polysacharidy a príbuzné látky sú sami osebe veľmi dôležité ako textilné materiály, materiál na stavbu, palivo (vo forme dreva alebo peliet), ako zdroj potravy a objavuje sa čoraz viac využití polysacharidov, a to nielen v potravinárstve, ale aj v priemysle a medicíne. Rozoberme si niekoľko príkladov a zistíme, čo majú spoločné zemiakový škrob, krevety, bavlnené tričko a zrub.

Škrob $\alpha(1\rightarrow4)$ -glykozidová väzba



Celulóza $\beta(1\rightarrow4)$ -glykozidová väzba



Obr. 6

Štruktúra polysacharidov – škrobu a celulózy.
Zdroj: Wikipedia

Škrob aj celulóza sú polyméry zložené z glukózy, ale líšia sa usporiadaním hydroxylových skupín v glukóze a výsledným začlenením týchto monomérnych jednotiek do polymérnych reťazcov. To má za následok úplne odlišné vlastnosti. Napríklad z hľadiska stráviteľnosti pre človeka alebo mechanických vlastností. Z obrázka 6 vyplýva, že v celulóze sú vlákna tesne usporiadané, takže medzi jednotlivými vláknami sú veľmi silné interakcie a materiál je nielen pevnejší a odolnejší, čo je žiadaná vlastnosť dreva alebo bavlny, ale aj horšie stráviteľný a rozložiteľný, pretože enzýmy nemajú ako napadnúť jednotlivé chemické skupiny a je potrebné použiť napríklad mimobunkové (extracelulárne) enzýmy a kyseliny a nejakým spôsobom narušiť štruktúru. Zatiaľ čo pri rozvetvených štruktúrach škrobu amylózy sa ľahšie dosiahne určité napučanie a enzýmy sa lepšie dostanú tam, kde majú pôsobiť. To isté platí aj pre glykogén, zásobný polysacharid v organizme ľudí a iných živočíchov. Okrem toho sa drevené a textilné vlákna často impregnujú voskami, éterickými olejmi a terpenoidmi a textilie vyrobené z prírodných vlákien sa ďalej farbja a stabilizujú. Všetky tieto prísady komplikujú procesy degradácie, ktoré sú už aj tak komplikované mikroštruktúrou celulózy.



Obr. 7

Rôzne formy derivátov glukózy.

Keď glukózové jednotky v celulóze obsahujú amidové skupiny, celulóza sa stáva chitínom. Ten tvorí exoskelet prevažnej väčšiny hmyzu a článkonožcov vrátane kreviet. Chitín sa ťažko spracúva, ale zároveň je pevný a stráviteľný. Aj ľudia majú enzým chitinázu, ktorý sa používa na rozklad chitínu. To trochu nahráva súčasným trendom podporujúcim konzumáciu hmyzu (potraviny, ich kvalita a dostupnosť sú predmetom brožúry: Zmena klímy II. Bratislava: SAV, 2023).



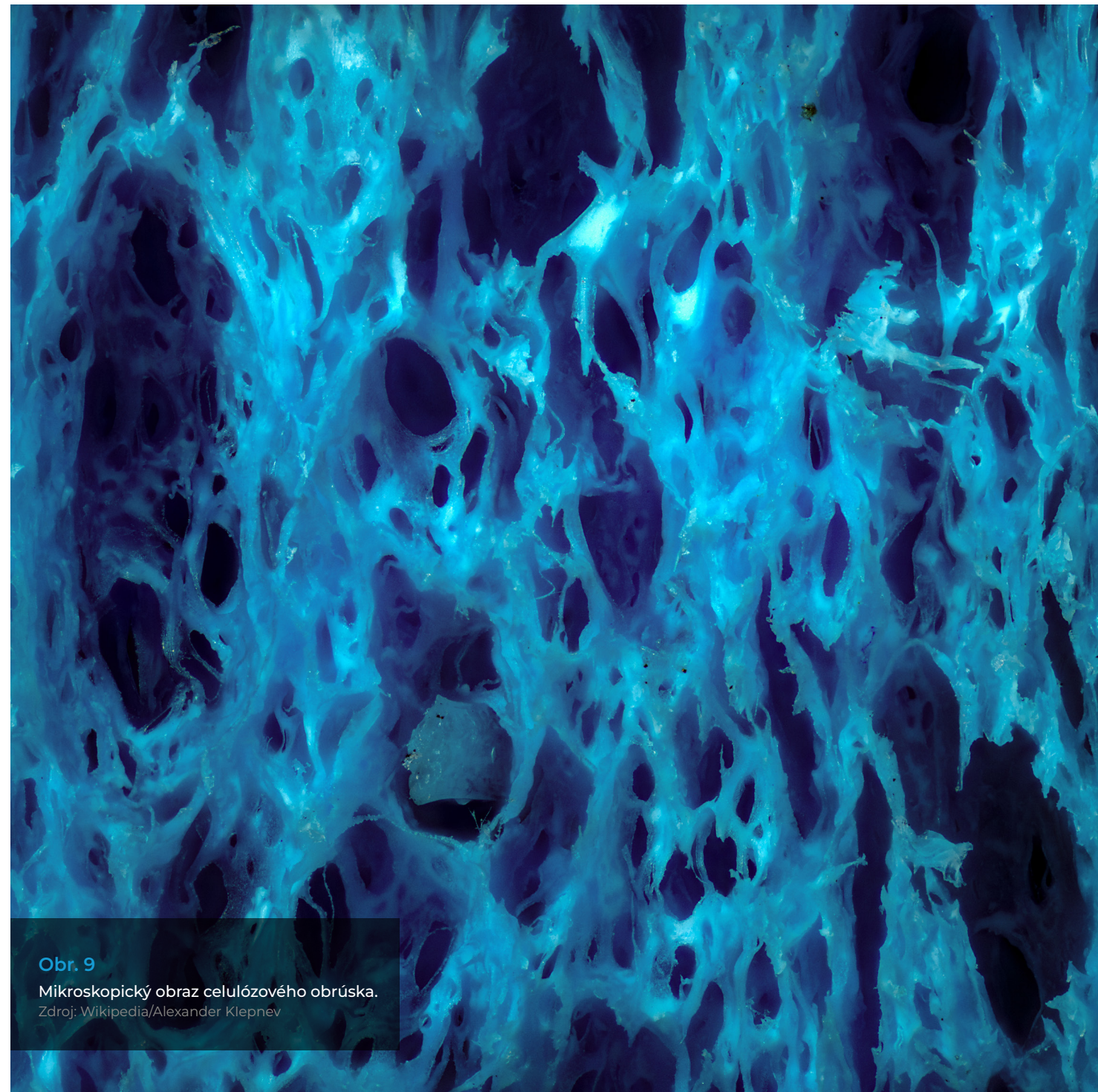
Obr. 8

Plastový pohárík tvrdí, že nie je plastový pohárík.
Zdroj: poshplastics.co.uk

Jedným z derivátov chitínu je chitosan, v ktorom sú amidové skupiny nahradené amínovými skupinami. Takáto látka je pomerne dobre rozpustná v slabých kyselinách alebo dokonca v organických rozpúšťadlách. Chitosan je obľúbený ako výživový doplnok, hoci účinky na znižovanie cholesterolu alebo „viazanie“ tukov sú podľa vykonaných štúdií veľmi malé. Chitosan však viaže aj ťažké kovy, čo sa využíva pri filtrácii a čistení vody. Má tiež využitie ako prírodný pesticíd alebo v medicíne. Veľmi populárne sú aplikácie, ako je tlač tkanív (bioprinting) alebo varianty s antibakteriálnym účinkom.

RÔZNE SPÔSOBY, AKO SPRACOVAŤ CELULÓZU A ŠKROB

Plastifikovaný škrob je jednou z možností spracovania tohto bežného biopolyméru do požadovaných tvarov a výrobkov bez zmeny chemickej štruktúry pomocou chemických reakcií. Škrob sa nedá roztopiť ako napríklad polyetylén, pretože (teoretická) teplota topenia

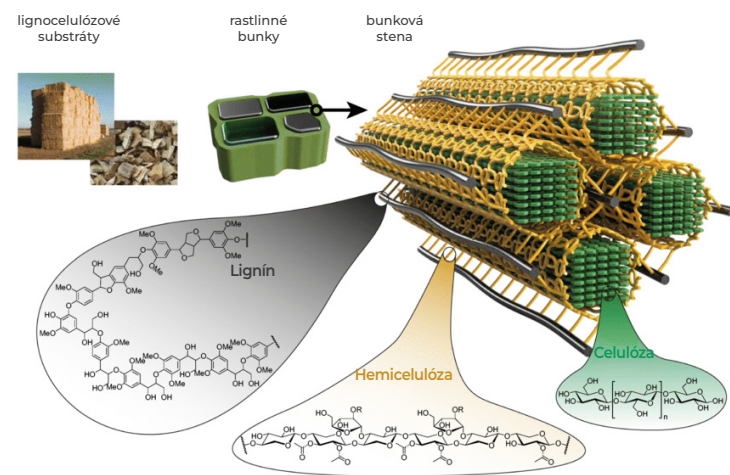


Obr. 9

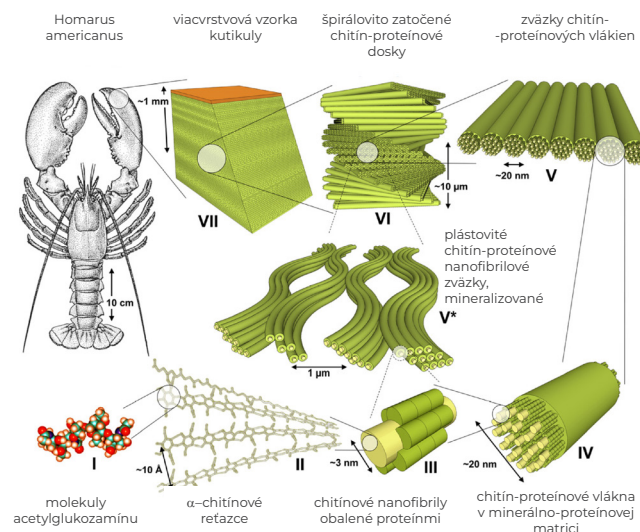
Mikroskopický obraz celulóзовého obrúska.
Zdroj: Wikipedia/Alexander Klepnev

škrobu je vyššia ako teplota jeho rozkladu. Materiál sa začne rozkladať skôr, ako sa roztaví (naruší množstvo nekovalentných väzieb – medzimolekulových interakcií, ktoré držia jednotlivé makromolekulové reťazce pohromade). Škrob však môžeme zmäkčiť. Samotný škrob je rozpustný len v niektorých svojich variantoch. Aby sme túto nevýhodu obišli, škrob sa zmieša s glycerínom alebo inými vhodnými látkami, ktoré tieto medzireťazcové interakcie rozbijú, polymér pri zvýšenej teplote napučí a skutočne sa z neho stane gélovitá alebo viskózna hmota. Potom sa môže formovať a po ochladení a odstránení kvapalín z plastifikátora sa stabilizuje zvolený tvar. Výsledný materiál je biologicky odbúrateľný a v prípade použitia neškodného zmäkčovadla aj neškodný. A je potenciálne jedlý.

ZLOŽKY A ŠTRUKTÚRA LIGNOCELULÓZOVÝCH BUNKOVÝCH STIEN



ŠTRUKTÚRA SCHRÁNKY ČLÁNKONOŽCOV



Obr. 10

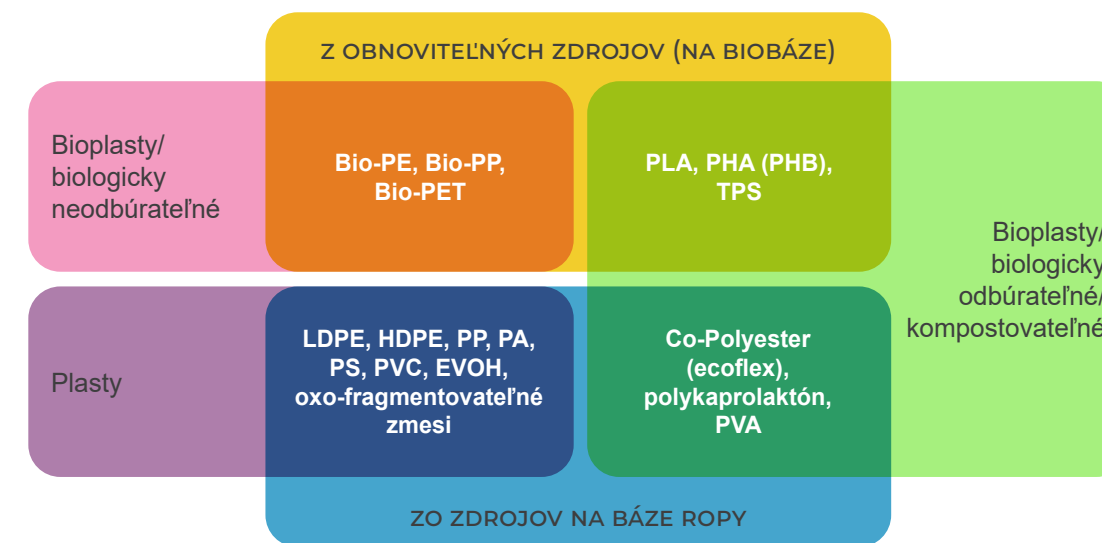
Znázornenie komplexnej celulózovej štruktúry – drevná hmota a exoskelety.

Zdroj: www.researchgate.net/figure/Components-and-structure-of-lignocellulosic-plant-cell-walls-Lignocellulosic-plant-cell_fig1_340936827, www.mdpi.com/2073-4360/15/2/425

Existujú však aj chemické procesy spracovania celulózy na vlákna a filmy, ktoré sú pomerne tradičné. Každý pozná celofán alebo viskózové vlákno, ktoré sú variantmi tzv. regenerovanej celulózy. Vlákna celulózy sa vlastne rozpúšťajú v lúhu a/alebo disulfide uhličitom a vzniknutý rozpustný materiál sa potom vytlačí (extruduje) do kúpeľa s kyselinou sírovou, kde sa vráti pôvodné chemické zloženie, a pridáva sa len glycerín na zmäkčenie (ten vlastne dodáva celofánu sladkosť, čo sa dá zistiť najjednoduchším senzorickým testom – olízaním).

EXISTUJÚ AJ INÉ BIOPOLYMÉRY

Polyhydroxybutyrát (PHB), ktorý patrí medzi polyhydroxyalkanoáty (PHA), čo sú polyester produkované baktériami ako ich zásobná látka, nadobúda čoraz väčší význam. Na rozdiel od celulózy a škrobu je tento materiál viac-menej plastický a podobný syntetickým polymérom, z ktorých vyrábame vlákna, fólie a iné výrobky. V súčasnosti sa celosvetovo vyrába v objemoch niekoľkých miliónov ton a má veľmi široké spektrum použitia. Výhodou je, že tento polymér sa dá upraviť metódami vyvinutými pre syntetické plasty, a tak sa dajú vlastnosti upraviť na mieru (polymer tailoring).⁶ Okrem toho sú tieto materiály skutočnými biopolymérmi, na rozdiel od mnohých iných, ktoré majú v názve bio, ale nie sú skutočnými biopolymérmi. O týchto nepravých biopolyméroch a bioplastoch (biopolyetylén, polylaktid alebo kyselina polymliečna) budeme hovoriť v inej pasáži.



Obr. 11

Vzťah medzi zdrojom, štruktúrou a vlastnosťami.

Zdroj: Bioplastics Magazine. En: Dardy, 2012. Bioplastic Industry Report. BioCycle.

⁶ Významné pokroky v tejto oblasti učinili vedci z SAV pod vedením prof. Chodáka, ktorí sa podieľali na vynáleze PHB blendov (zmesí), z ktorých vyšiel populárny nonoilen (www.nonoilen.com/sk/), a teraz prišli s novými receptúrami spracovania škrobu a PHB (polymer.sav.sk/vedci-sav-namiesali-novy-biodegradovatelny-plast/). Biopolyméry sa môžu stať nielen alternatívou syntetických plastov, ale môžu ich aj predbehnúť s cenou a úžitkovými vlastnosťami.

Biodegradácia plastových materiálov

Mgr. Andrea Puškárová, PhD., a RNDr. Mária Bučková, PhD.

Ústav molekulárnej biológie SAV, v. v. i.

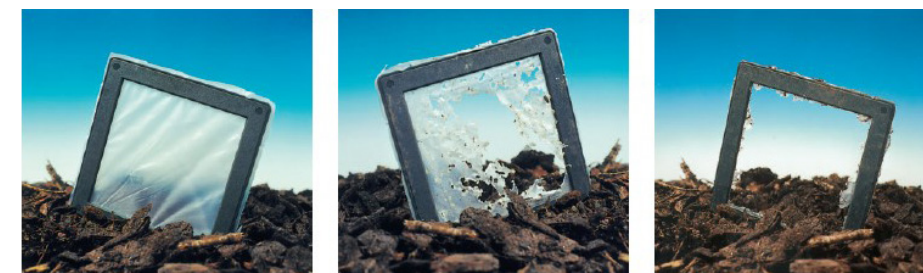
biologičky so zameraním na enviromentálnu a potravinovú mikrobiológiu

Syntetické plasty sú základným materiálom mnohých priemyselných odvetví a pri ich používaní vzniká množstvo odpadu (skládky, znečistenie vody a pôdy, spaľovanie plastov). V súčasnosti veľké uplatnenie našli bioplasty a biodegradovateľné plasty – najčastejšie polyestery, ktoré sa stali náhradami konvenčných (fosílnych) plastov a otvorili cestu novým stratégiám odstraňovania odpadu. Priemyselné využitie je širokospektrálne, a to vďaka ich rôznym chemickým a fyzikálnym vlastnostiam, aj keď bioplasty a biodegradovateľné plasty nepokrývajú rovnakú oblasť aplikácií.

Biodegradácia plastových materiálov môže byť definovaná ako nežiaduca zmena spôsobená životne dôležitými činnosťami mikroorganizmov, predovšetkým baktériami a hubami. Mikroorganizmy poškodzujú plasty svojím metabolizmom. Produkujú enzýmy, ktoré plastové predmety alebo povrchy rozkladajú. Tieto enzýmy patria predovšetkým do skupín lipáz, esteráz a chitináz. Pôsobenie mikroorganizmov na plasty môže mať za následok zmenu farby a fyzikálno-chemických vlastností plastov. To je nežiaduce v prípade materiálov, pri ktorých je potrebná stabilita, napríklad pri plastových oknách. Biodegradácia je naopak žiaduca v prípade plastového odpadu, ktorého sa chceme ekologicky zbaviť.

Medzi biodegradovateľné polyméry patrí napríklad zaujímavý kopolyester, známy pod komerčným názvom – ecoflex (BASF, Nemecko). Ecoflex je široko používaný v poľnohospodárstve na produkciu mulčovacej fólie už od roku 1998. Počas vegetačného obdobia (približne štyri mesiace) dochádza k degradácii ecoflexovej fólie pod vplyvom viacerých faktorov. Vlastnosti polyméru zabezpečujú určitú odolnosť rozkladu najmä počas prvých mesiacov, vďaka čomu dochádza k postupnej degradácii fólie v závislosti od biotických aj abiotických faktorov (obr. 12).

Medzi najštudovanejšie biodegradovateľné plasty patrí polyhydroxybutyrát (PHB). PHB je nielen biodegradovateľný, ale je to aj biopolymér, teda materiál produkovaný živým organizmom, baktériami (pozri kapitolu o biopolyméroch), ktoré ho využívajú ako zásobný zdroj energie. V priemysle sa používa väčšinou ako jednorazový materiál, napr. na plastové obaly, poháre, príbory, holiace strojčeky, detské plienky, ale má aj lekárske využitie, napr. na chirurgické nite, piny, rukavice. Výraznou nevýhodou je však vyššia



Obr. 12

Rozklad ecoflexovej fólie počas štyroch týždňov v komposte pri teplote 55 °C.

Zdroj: Dizertačná práca Grivalský 2014

finančná náročnosť produkcie PHB. Témou bioplastov na báze PHB sa zaoberá Ústav polymérov SAV, v. v. i., a konkrétne skupina doktora Chodáka má veľké úspechy.

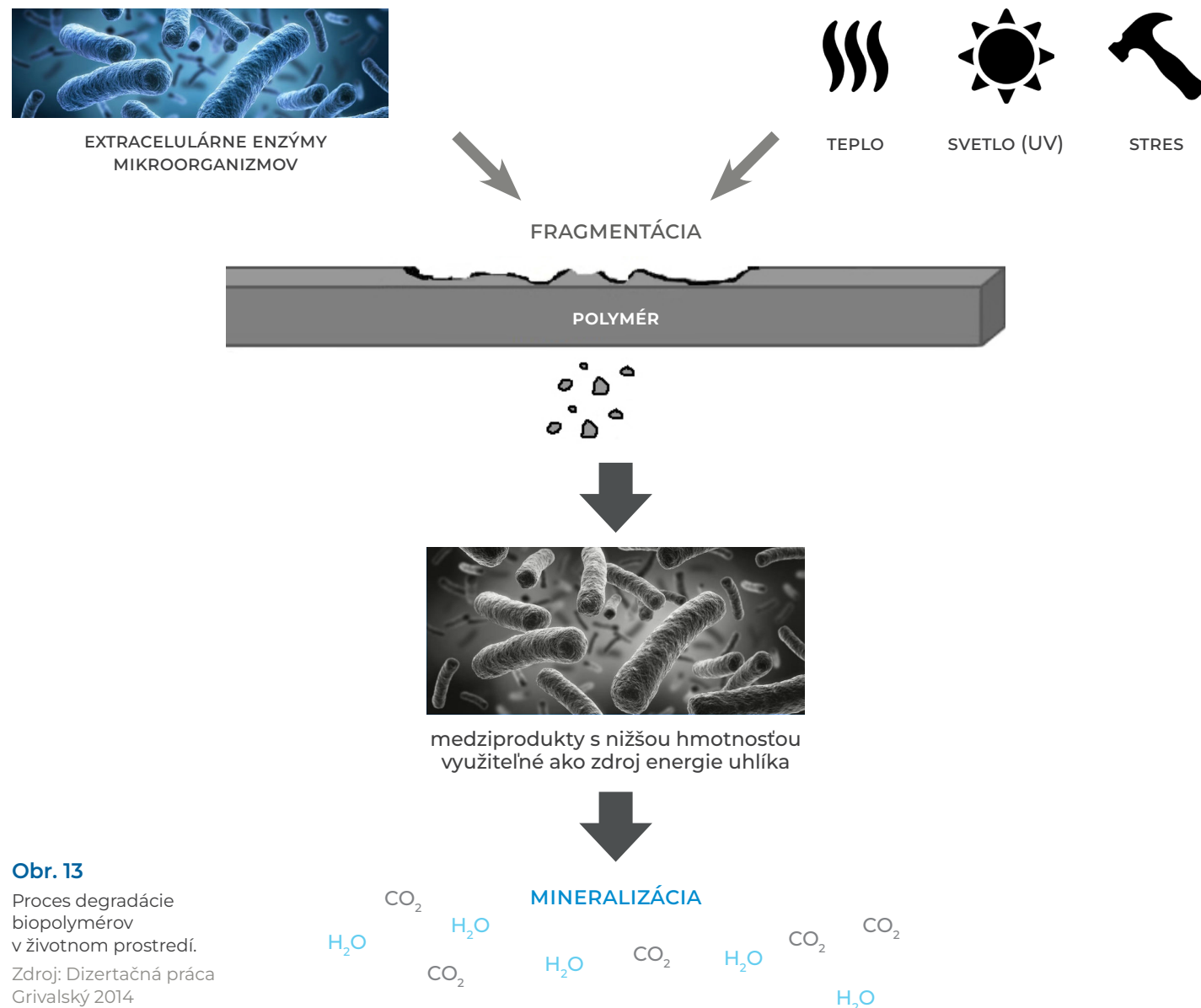
Medzi významné biodegradovateľné termostabilné alifatické polyestery patrí kyselina polymliečna (PLA), ktorá sa najčastejšie vyrába polymerizáciou kyseliny mliečnej alebo diméru laktátu. Je to teda biodegradovateľný materiál z obnoviteľných zdrojov, ale nie je to biopolymér, lebo sa vyrába priemyselne. Existuje viacero spôsobov degradácie PLA, pričom biodegradácia s využitím mikrobiálnych enzýmov je najviac preferovaná metóda. Využíva sa v poľnohospodárstve (mulčovacie fólie), ako vstupný materiál do 3D tlačiarň, vo farmaceutickom priemysle a ponúka aj množstvo prijateľných vlastností na vývoj nových antimikrobiálnych polymérnych membrán na balenie potravín.

Nedávno sa opäť zvýšil záujem o poly(ϵ -kaprolaktón) (PCL) ako o bioanalógický materiál so zaujímavými fyzikálno-chemickými vlastnosťami. PCL je možné miešať s inými polymérmi na zlepšenie odolnosti proti tvorbe trhlín, lepšej farbitelnosti, adhézie a lebo na ovplyvnenie rýchlosti uvoľňovania liečiva. Vďaka výborným viskoelastickým vlastnostiam je PCL vhodný materiál napríklad aj na výrobu implantátov.

JE MOŽNÉ NASTAVIŤ PROCES BIOTICKEJ DEGRADÁCIE ALEBO BIODEGRADÁCIU PONECHAŤ V RUKÁCH PRÍRODY?

Biodegradácia alebo biotická degradácia je špecifická vlastnosť určitých polymérov, z ktorých sú plasty vyrobené. Je to proces, pri ktorom sa polymérny materiál rozkladá účinkom biotických zložiek (živých organizmov). Mikroorganizmy (baktérie, riasy, plesne) identifikujú polymér ako zdroj organických látok (t. j. jednoduchých monosacharidov, aminokyselín a pod.), ktoré môžu byť zdrojom energie, plast sa stáva potravou. Vplyvom intra- alebo extracelulárnych enzýmov v polyméri prebiehajú chemické reakcie, v dôsledku ktorých polymér degraduje mechanizmom trhania reťazcov, oxidáciou a podobne. Výsledkom týchto procesov, ktoré môžu byť vyvolané mnohými rozličnými enzýmami, je rastúci počet malých molekúl, ktoré sa môžu zúčastňovať na metabolických procesoch (ako je napr. Krebsov cyklus), čím sa uvoľňuje energia a substrát sa mení na oxid uhličitý, vodu, biomasu a iné základné produkty biotického rozkladu.

Tieto produkty nie sú toxické a bežne sa vyskytujú v prírode a v živých organizmoch. Opísaný proces takto mení plastové materiály na prírodné komponenty (obr. 13). Proces, ktorým sa organické látky, ako sú polyméry, mení na anorganické substancie ako oxid uhličitý, sa nazýva **mineralizácia**.



Obr. 13

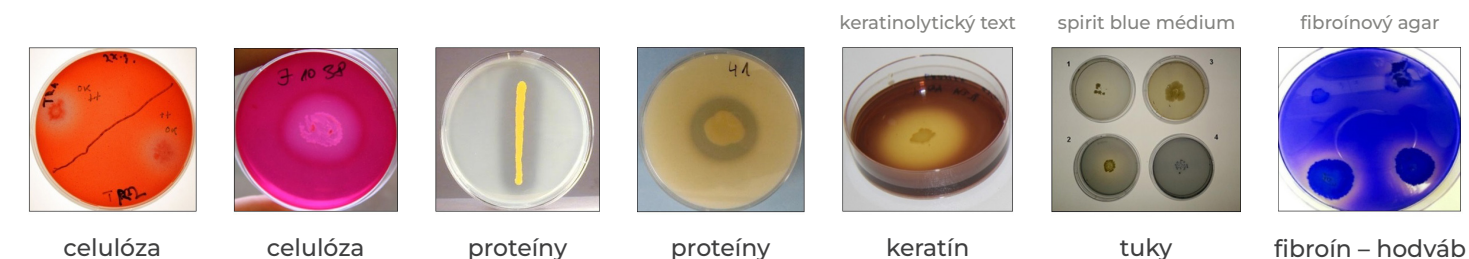
Proces degradácie biopolymérov v životnom prostredí.
Zdroj: Dizertačná práca Grivalský 2014

Biodegradačný proces na plastových materiáloch je podmienený viacerými faktormi: chemickým zložením a charakterom samotného materiálu, svetlom (UV), teplom, expozíciou materiálu, jeho používaním, spôsobom a frekvenciou čistenia.

Pri procesoch nastavenia biodegradácie je vždy potrebné zistiť chemické zloženie plastu a nájsť také mikroorganizmy, ktoré majú enzymatické schopnosti degradovať práve konkrétny druh plastu. Môžeme to nazvať „stanovením diagnózy“. V niektorých prípadoch sa na biodegradácii môžu podieľať viaceré mikroorganizmy, a keď sú v spoločnosti, pracujú veľmi efektívne. Môže to znamenať lepšiu a rýchlejšiu deštrukciu plastového materiálu. Postupné kroky výskumu obsahujú: prieskum mikrobiológie biodegradujúcej plastové materiály, štúdium biodegradačných aktivít mikroorganizmov, analýzu plastových materiálov, návrh stratégie biodegradácie plastov.

Mikroorganizmy osídľujúce povrchy rôznych plastových materiálov je možné identifikovať pomocou kultivačne závislých (je potrebná predchádzajúca kultivácia, teda množenie mikroorganizmov) a kultivačne nezávislých metód, ktoré umožňujú identifikovať mikroorganizmy tým, že sa z nich izoluje DNA alebo RNA a genetická informácia sa ďalej analyzuje.

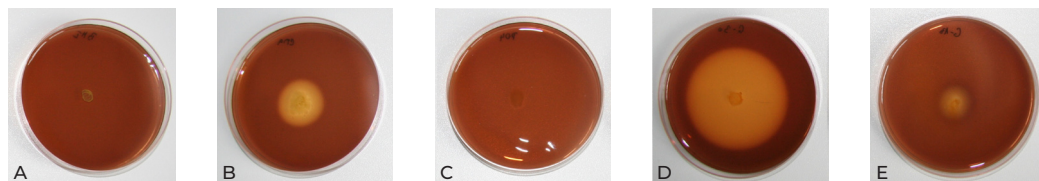
Tradičné kultivačne závislé mikrobiologické metódy identifikácie sa spoliehajú na prirodzenú schopnosť mikroorganizmov rozmnožovať sa vo vhodnom živnom médiu. Podobne ako sa rozrastá pleseň v starom syre alebo jogurte. Dôležité je určenie vhodných podmienok rastu mikroorganizmov (typ živnej pôdy, teplota, pH, prídavok vhodných živín) v snahe napodobniť čo najprirodzenejšie podmienky na rast čo možno najviac druhov mikroorganizmov. Ďalším krokom je identifikácia mikroorganizmov. Celkovo je možné povedať, že vplyv mikroorganizmov na plastový materiál je podmienený ich enzýmovou výbavou (kultivácia je na obr. 14).



Obr. 14

Štúdium biodegradačných aktivít mikroorganizmov. Kultivácie na Petriho miskách.

Enzýmy ako proteázy, lipázy, celulázy, keratinázy a iné, ktoré mikroorganizmy vypúšťajú do okolitého prostredia (to sú extracelulárne enzýmy), dokážu spôsobiť rozklad, teda degradáciu materiálov. Cieľom je určiť, aké mikroorganizmy sú vhodné pre konkrétny typ materiálu, ktorý je potrebné degradovať. Medzi takéto mikroorganizmy s veľkým potenciálom na likvidáciu plastov patria napríklad baktérie rodov *Aeromonas*, *Bacillus*, *Geobacillus* a *Aeribacillus*, *Pantoea brenneri*, *Pseudomonas sp.* a *Serratia sp.* (obr. 15).



Obr. 15

Vytvorenie degradačných zón na ecoflexových agarových platniach po troch dňoch kultivácie.
A – *Brevibacterium luteolum* rast pri 28 °C; B – *Bacillus thuringiensis* pri 28 °C; C – *Serratia sp.* pri 3 °C;
D – *Geobacillus kaustophilus* rast pri 55 °C; E – *Aeromonas media* rast pri 28 °C.

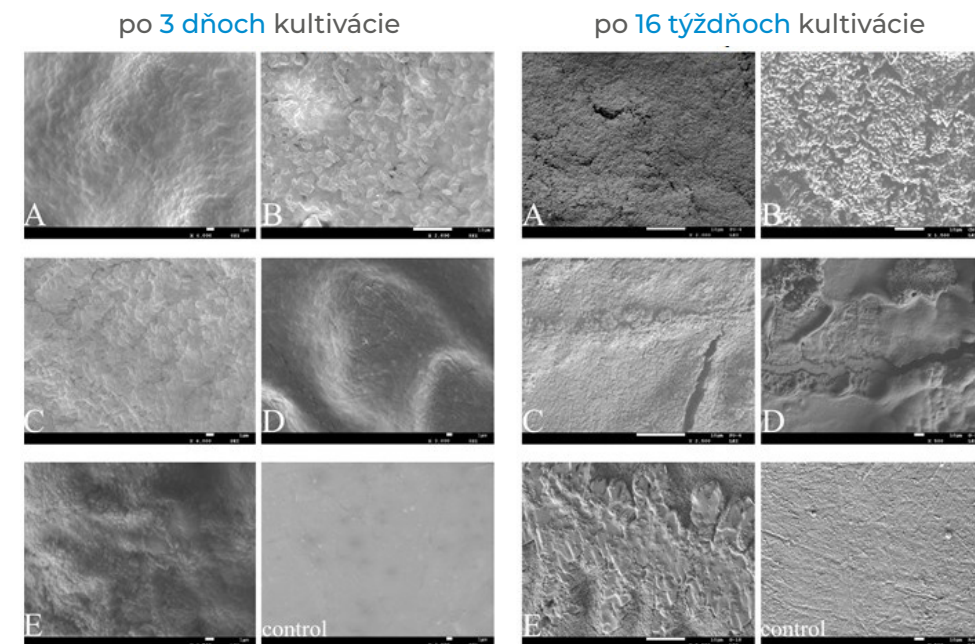
Zdroj: Grivalský et al. Journal of Polymers and the Environment Volume 26,
Issue 2, p. 680-691 February 2018

Pri molekulárno-biologickej analýze sa nerobí kultivácia na Petriho miskách, ale je nutné získať DNA alebo RNA príslušných mikroorganizmov. Na identifikáciu mikroorganizmov sa často používa aj polymerázová reťazová reakcia (PCR, z angličtiny polymerase chain reaction) orientovaná na niektoré špecifické gény, spojená s DNA sekvenovaním. Skratku PCR sme často počuli počas covidového obdobia, vtedy slúžila na identifikáciu vírusov.

Ďalšou metódou analýzy interakcie povrchov plastov a mikroorganizmov je mikroskopické pozorovanie, ktoré umožňuje povrchovú charakterizáciu plastového materiálu. Je nutné použiť elektrónovú mikroskopiu, ktorá poskytuje lepšie zväčšenie v porovnaní s konvenčnými optickými mikroskopmi. Príklad využitia skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) je na obrázku 16. Dôležité je aj to, aký je povrch degradovaného materiálu. Na hladkom povrchu sa mikroorganizmy a huby chytajú ťažko, a preto je výhodou určité „naoxidovanie“ povrchu. Je to podobné ako s umývaním zubov a zubnou hygienou.

ANTIMIKROBIÁLNY ÚČINOK POLYMÉRNÝCH NANOČASTÍČ A NANOVLÁKIEN A ICH VYUŽITIE

Polymérne nanočastice (PNP) a polymérne nanovlákná (NF), ktoré pozostávajú z prírodných alebo syntetických polymérov, sa používajú vo farmaceutickom či agropotravinárskom priemysle ako regulátory



Obr. 16

SEM analýza ekoflexovej fólie, na ktorú boli naočkované bakteriálne izoláty a kultivované počas 3 dní a 16 týždňov.
Označenie vzorky a teplota kultivácie: A – *Brevibacterium luteolum*, 28 °C; B – *Bacillus thuringiensis*, 28 °C;
C – *Serratia sp.*, 3 °C; D – *Geobacillus kaustophilus*, 55 °C; E – *Aeromonas media*, 28 °C; control – kontrolná vzorka bez bakteriálneho izolátu inkubovaná pri 28 °C.

Zdroj: Grivalský et al. 2018

uvolňovania aktívnych látok. Polymérne nanočastice, využívané ako nosiče bioaktívnych látok, dodávajú látku na cieľové miesta všeobecnými fyzikálno-chemickými mechanizmami (napr. difúziou, osmózou, disociáciou). Tieto nanočastice pozostávajú z biokompatibilných a biologicky odbúrateľných polymérov veľkosti 10 – 1000 nm. Hlavným dôvodom, prečo sa PNP považujú za alternatívu voľných antimikrobiálnych látok, je to, že PNP môžu v určitých prípadoch účinne predchádzať vzniku rezistencie. Kompozitné polymérne vlákna sú vlákna vyrobené pomocou určitých metód výroby, napríklad elektrostatickým zvlákňovaním za vzniku ultrajemných vlákien s priemerom v rozsahu stoviek nanometrov. Môžu obsahovať látky s antimikrobiálnymi vlastnosťami, či už ide o nanočastice striebra alebo klasické terapeutické látky (antibiotiká), bioaktívne látky na rastlinnej báze (surové extrakty, éterické oleje) alebo čisté zlúčeniny (antimikrobiálne peptidy, fotosenzibilizátory). Účinné látky sa potom z nanovlákién postupne uvoľňujú a po uvoľnení všetkých látok ostanú vlákna, ktoré už môžu degradovať a nepredstavujú nebezpečenstvo. Takéto NF sú vhodné na rôzne aplikácie v oblasti biomedicíny, farmácie a potravinárskeho priemyslu. Napríklad kombinácia polymérnych nanovlákién na báze bioplastu alebo biodegradovateľného materiálu



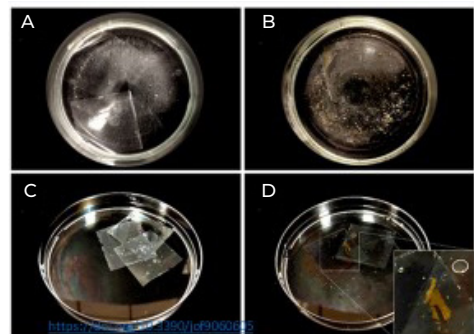
Obr. 17

Použitie biodegradovateľných polymérnych nanovláknových membrán (PLA/PHB/ATBC + 5 % *Cymbopogon flexuosus*) pri balení jahôd.

Zdroj: Rusková et al. *Antioxidants* 2023, 12(3), 755; doi.org/10.3390/antiox12030755

ako napríklad zmesi PHB/PLA a éterických olejov sa javí ako veľmi dobrá alternatíva nielen z hľadiska biodegradovateľnosti plastov, ale najmä z hľadiska predĺženia trvanlivosti potravín (obr. 17).

BIODEGRADÁCIA SYNTETICKÝCH (FOSÍLNYCH) PLASTOV

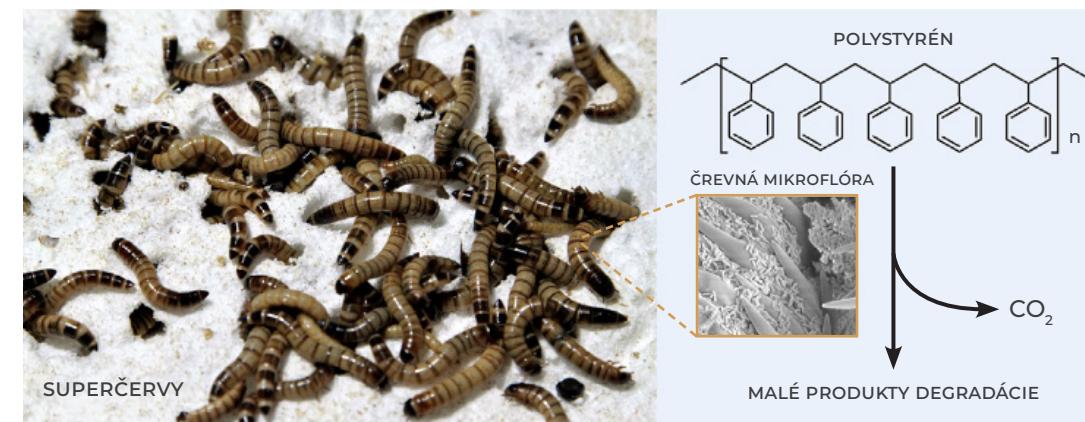


Obr. 18

Priebek degradácie PET v laboratórnych podmienkach.

To, že biologickej degradácii podliehajú biopolyméry (pozri kapitolu *Biopolyméry – také dôležité, a predsa neznáme*, str. 16), je jasné. Príroda si so „svojimi“ materiálmi poradí. No ukazuje sa, že príroda si vie poradiť aj so syntetickými polymérmi, produktmi chemickej výroby. Príkladom syntetického polyméru vyrobeného z ropy (fosílného plastu) je LDPE, nízko hustotný polyetylén, ktorý využívame okrem obalov a ako konštrukčný plast aj ako mulčovaciu fóliu (pozri plasty v pôde).

Pomocou huby *Cladosporium sp.*, ktorá bola izolovaná zo skládky, skúmali biodegradáciu nízko hustotného polyetylénu (LDPE). V priebehu 30 dní bol pozorovaný pokles hmotnosti LDPE o $0,30 \pm 0,06$ % (obr. 18). Huba začala konzumovať plast. O niečo vyššie hodnoty boli dosiahnuté, keď bol LDPE tepelne upravený, teda mierne



Obr. 19

Biodegradácia polystyrénu larvami *Zophobas atratus*.

naoxidovaný. Na povrchu plastov bolo zistené zvýšené pH spôsobené enzýmami a organickými kyselinami vypúšťanými hubou na rozklad substrátu. Tento princíp je v prírode bežný. Enzýmy trávia potravu, ktorú organizmus nevie prehltnúť.

Biodegradácia (a mineralizácia) polystyrénu tzv. superčervom *Zophobas atratus* (potemník, obr. 19). Ukazuje sa, že chrobáky si vystačia s plastom ako jediným zdrojom potravy a môžu sa aj množiť. V niektorých experimentoch dávali prednosť penovému PS pred ovsenými vločkami. Existuje nádej pre odpady, no treba rátať aj s obavami majiteľov domov zateplených polystyrénom (keď sa červ dostane, kam nemá, môže konzumovať, čo nemá). Zaujímavé je, že za adaptáciu chrobáka na novú potravu je zodpovedná jeho črevná mikróflóra. Opísaná bola aj biodegradácia gummy, PET, polypropylénu a ďalších materiálov.



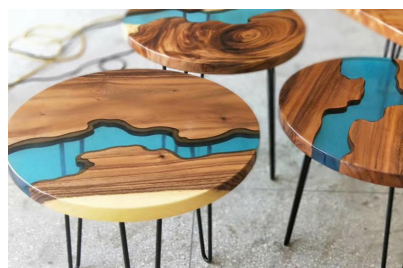
Polymérne kompozity alebo Ako získať z polymérov materiály s úžasnými vlastnosťami

Ing. Peter Machata, PhD.

Ústav polymérov SAV, v. v. i.

chemik so zameraním na polymérne kompozity, nanomateriály a ich povrchové vlastnosti

Plasty sa stali v minulom storočí doslova fenoménom pre ich výnimočné vlastnosti, ktoré sú navyše k dispozícii za pomerne nízke náklady. Ich ohybnosť, tvarovateľnosť, často aj mechanická pevnosť, nízka hmotnosť a schopnosť prispôbiť materiál presne podľa požiadaviek sú len niektoré z dôvodov, prečo sa plasty vyrábajú v obrovských množstvách. Napriek ich rozšíreniu a všestrannému využitiu však existujú oblasti, v ktorých tieto materiály neexcelujú. Sú ľahké, ale oproti kovom či keramike im chýba mechanická pevnosť. Oproti sklu majú väčšiu priepustnosť plynov. Okrem toho sú až na zopár výnimiek nevodivé. Existuje nejaký spôsob, ako získať materiály s vlastnosťami, v ktorých polyméry nevyvíkajú, a to pri značnom zachovaní ich vlastností, pre ktoré sú také rozšírené? Odpoveď znie *áno*. V prípade, keď sa polymér vhodným spôsobom zmieša s iným typom materiálu, je možné získať materiály s výnimočnými vlastnosťami. Tieto materiály pozostávajú z minimálne dvoch materiálov s jasným fázovým rozhraním a nazývajú sa polymérne kompozity. Samozrejme, človeku napadne, že vlastnosti výsledného materiálu budú len niečo medzi tým. Akýsi priemer vlastností oboch materiálov a s tým sa dá, samozrejme, súhlasiť. Je tu však jedno ale... Ak sa vyberie vhodná kombinácia dvoch materiálov a vhodný postup prípravy výsledného materiálu, výsledkom je vznik materiálu, ktorého vlastnosti sú synergické. Znamená to, že kombinácia materiálov vedie k lepším vlastnostiam, ako by sa očakávalo od jednoduchého súčtu individuálnych vlastností týchto materiálov.



Obr. 20

Príklad použitia epoxidovej živice pri výrobe nábytku a laminácia súprava na opravy lodí, bazénov a iných konštrukcií.



ZLOŽENIE POLYMÉRNÝCH KOMPOZITOV

Kompozity vo všeobecnosti pozostávajú z minimálne dvoch zložiek – matrice a plniva. **Matrica** je tou zložkou, ktorá je v rámci kompozitu majoritná. Úlohu matrice môžu plniť aj iné typy materiálov ako napríklad keramika, kovy alebo cement. V kompozitnom materiáli je matrica akousi spojitou, kontinuálnou fázou. Spomedzi uvedených zložiek je zložkou poddajnejšou, ktorá obklopuje tuhší a pevnejší materiál, pričom jej úlohou v rámci kompozitu je spájať vlákna plniva dohromady a prenášať medzi nimi zaťaženie. Matrice polymérnych kompozitov možno rozdeliť do **troch skupín**:

1. Prvou skupinou sú **termoplasty**, teda plasty, ktoré sa dajú pri zvýšenej teplote ľahko tvarovať. Pretože sa tavia. Typickými zástupcami termoplastov sú polyetylén, polypropylén či polyetyléntereftalát známy pod skratkou PET.
2. Ďalšiu skupinu tvoria **termosety**, čo sú vlastne živice. Polymérne reťazce sú vzájomne poprepájané a tvoria pevnú sieť. Typickým príkladom je polyesterová alebo epoxidová živica, ktorá sa využíva nielen pri opravách automobilov, ale aj pri výrobe nábytku alebo šperkov. Obvykle sa zmiešajú dve zložky, ktoré v pomerne krátkom čase stuhnú vďaka chemickej reakcii zložiek.
3. Poslednú skupinu tvoria tzv. **elastoméry**, čo sú plasty, ktoré po zaťažení vykazujú pomerne rýchlu vratnú deformáciu. Medzi elastoméry možno zaradiť napríklad kaučuk, gumu.

PLNIVÁ

Úlohu plnív môžu zastávať rôzne typy materiálov. Možno ich rozdeliť do dvoch základných kategórií – **vláknité** a **časticové**. Prvým priemyselne využívaným **vláknitým** plnivom boli sklenené vlákna. V kombinácii s termosetmi tvoria sklenené vlákna materiál známy ako sklolaminát, vyrábaný už od 40. rokov minulého storočia, so širokým využitím v stavebníctve, automobilovom či lodnom priemysle. Plnív je však obrovské množstvo. Ako ďalšie vláknité plniva možno spomenúť uhlíkové vlákna, grafit alebo aramid, ktoré prišli na trh neskôr. Treba však spomenúť, že nie v každom prípade bolo pri vývoji a výrobe polymérnych kompozitov hlavnou motiváciou vytvoriť „supermateriály“. Práve sklolaminát je toho názorným príkladom, keďže jeho hlavnou úlohou bolo zníženie ceny celkového materiálu využitím lacného plniva. Neskôr však v čase rozmachu letectva prišiel zo strany priemyslu dopyt po ľahkých, ale stále veľmi odolných materiáloch. Zaujímavosťou je, že výstužné vlákna majú najvyššie mechanické vlastnosti skôr po dĺžke ako po šírke. Vďaka tomu je možné vlákna výrobným postupom usporiadať v rôznych smeroch, aby poskytli rôzne fyzikálne vlastnosti a výhody na základe aplikácie.⁷

⁷ doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640

Druhou kategóriou sú tzv. **časticové plnivá**. Klasickým príkladom časticových plnív sú napríklad plnivá na báze rôznych typov skiel a keramiky (oxid kremičitý, oxid hlinitý). Tieto plnivá s vhodnou matricou už našli reálne uplatnenie v stomatológii. Okrem toho v posledných rokoch nastal rozmach vývoja časticových kompozitov, tzv. nanokompozitov, kde sa ako plnivo používajú tzv. nanomateriály. Pre špecifické vlastnosti nanočastíc ponúkajú veľmi zaujímavú alternatívu k tradičným polymérnym kompozitom. Problémom je však vyššia cena nanomateriálov v porovnaní s tradičnými materiálmi. V nasledujúcich kapitolách si spomenieme niektoré najzaujímavejšie triedy polymérnych kompozitov.

UHLÍKOVÉ KOMPOZITY S EPOXIDOVOU MATRICOU S VYNIKAJÚCIMI MECHANICKÝMI VLASTNOSTAMI

Epoxidy poznáme ako veľmi pevné lepidlá, ktoré výborne držia na rôznych typoch materiálov. Menej sa však vie, že ich vhodnou kombináciou s uhlíkovými vláknami vznikne ešte pevnejší a stále veľmi ľahký materiál, tzv. **karbón**. Využitie karbónu je široké a najčastejšie sa používa tam, kde je potrebný materiál s nízkou hmotnosťou a zároveň veľmi vysokou pevnosťou. Prvé odvetvia, ktoré prijali tento materiál, boli letectvo a kozmonautika. Vďaka vysokej pevnosti uhlíkových vlákien je štrukturálne vhodný ako náhrada zliatin, ako je hliník a titán. Úspora hmotnosti uhlíkových vlákien je hlavný dôvod, prečo uhlíkové vlákna prijal letecký priemysel.

Ďalej sa daný materiál používa pri výrobe športových áut alebo lodí, ale napríklad aj na športové vybavenie, ako sú rámy bicyklov, tenisové rakety, golfové palice alebo hokejky. Výhodou oproti kovom nie je len nižšia hmotnosť, ale aj možnosť daný materiál tvarovať na mieru alebo ho opraviť bez toho, aby bol po oprave náchylnejší na ďalšie zlomenie.



Obr. 21

Príklady použitia uhlíkových kompozitov.



Obr. 22

Skłádka listov veterných mlynov. Tento kompozitný odpad stále nevieme efektívne spracovať. Šancou sú napríklad vitriméry, polymérne materiály, ktoré možno za určitých podmienok rozložiť, oddeliť zložky kompozitu a časť opäť využiť.

KOMPOZITY AKO BOKOMPATIBILNÉ MATERIÁLY

Polymérne kompozity našli svoje zastúpenie ako biokompatibilné materiály prevažne v **stomatológii**, a to predovšetkým pri oprave zubných kazov, výrobe koruniiek, ale aj na výrobu umelých zubov pomocou 3D tlače (obr. 23). Proces tlače umelého zuba pozostáva z naskenovania originálneho zuba, digitalizácie, následne sa tvar naskenovaného zuba nahrá do 3D tlačiarne a dá sa vytlačiť, prípadne sa po vytlačení zub nakoniec vytvrdí pôsobením UV svetla.



Obr. 23

Výplne a korunky na báze dimetakrylátov, 3D tlač zubných implantátov.



Pre použitie na podobné účely je dôležité, aby materiál spĺňal niekoľko kritérií. Prvým je biokompatibilita, čo znamená, že materiál môže byť použitý bez akéhokolvek poškodenia zubných tkanív a orgánov v dutine ústnej, ako aj v celom organizme. Ďalej nesmú prebiehať fyzikálne ani chemické interakcie medzi kompozitným materiálom a konzumovaným jedlom a nápojmi. Zároveň nemôže dochádzať k produkcii toxických látok v dôsledku opotrebenia kompozitu napríklad v dôsledku rozpúšťania materiálu.⁸ Rovnako by si mal zachovávať dobré mechanické vlastnosti pre prirodzenú žuvaciu schopnosť po dlhý čas.

Moderné dentálne kompozity obsahujú polymérnu maticu vytvrdzovanú ultrafialovým alebo viditeľným žiarením a plnivo, ktoré zabezpečuje tvrdosť, napríklad na báze keramických častíc alebo oxidu hlinitého. Vytvrdzovanie matrice pomocou svetla je veľmi výhodné, pretože materiál je možné tvarovať a reakcia sa začína až po osvetlení. Dôvtedy možno kvalitne premiešať zložky, materiál tvarovať alebo skladovať. Napríklad pri polyesterových živiciach určených na opravy lodí tvrdnutie nastáva hneď po tom, ako sa začne materiál miešať.

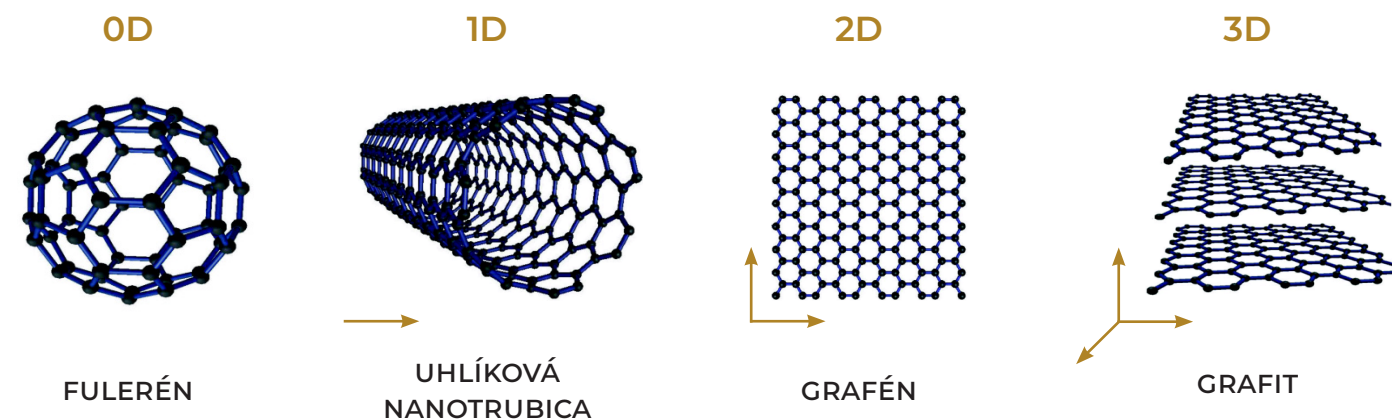
Vďaka svojej pevnosti, odolnosti, biokompatibilite, ľahkej spracovateľnosti a estetickému hľadisku tieto kompozitné materiály postupne nahrádzajú klasické amalgámové výplne v stomatologickom odvetví už niekoľko rokov.

Stomatológia však nie je jediným odvetvím, kde sa polymérne kompozity začali využívať. Ako biomateriály nachádzajú polymérne kompozity postupné uplatnenie aj vo forme **kĺbových implantátov**. Hlavnou výhodou kompozitných biomateriálov je to, že oproti kovom nepodliehajú korózii, majú väčšiu biokompatibilitu a oproti keramickým časticiam sú menej krehké. Vďaka tomu kompozitné materiály poskytujú alternatívnu cestu na zlepšenie mnohých nežiaducich vlastností.

⁸ link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-030-48931-1.pdf

BOOM NANOMATERIÁLOV A ICH VYUŽITIE V POLYMÉRNÝCH KOMPOZITOCH

Najnovším odvetvím v oblasti vývoja polymérnych kompozitov sú nanokompozity. Ich cieľný vývoj sa začal v 90. rokoch minulého storočia po objavení a charakterizácii prvých nanomateriálov (materiálov, ktorých aspoň jeden rozmer je pod 100 nanometrov, pričom 1 nanometer predstavuje 10^{-9} metra). Výroba prvých nanokompozitov sa však začala oveľa skôr, a to približne pred 100 rokmi, keď sa začali vyrábať pneumatiky s obsahom sadzí. Sadze najčastejšie poznáme ako neželaný produkt spaľovania dieselových motorov či horenia v komínoch. Do pneumatík, kde majoritnou zložkou bol kaučuk, ktorý môžeme nazvať maticou, sa začali pridávať hlavne s cieľom zvýšiť pevnosť a odolnosť. Nešlo však v tomto prípade o cieľnú výrobu nanokompozitov, keďže skutočnosť, že sadze sú nanomateriál, sa zistila až oveľa neskôr. Treba tiež dodať, že veľká časť sadzí v pneumatikách je prítomná vo forme väčších agregátov, presahujúcich nanometrový rozsah. Práve sadze sú dnes najviac využívaný nanomateriál pre ich nízku cenu. Nie sú však nanomateriálom s najlepšimi vlastnosťami pre nízku vodivosť či slabú schopnosť dispergovať, t. j. rovnomerne sa rozptýliť v polymérnej matici. Postupne boli objavené nové nanomateriály, ktoré je možné podľa rozmeru rozdeliť do troch rôznych kategórií. Ide o 0D, 1D, 2D a 3D nanomateriály, pričom písmeno D symbolizuje počet rozmerov, ktoré sú väčšie ako 100 nm. Znamená to, že napríklad grafén, za ktorého objav bola udelená v roku 2010 Nobelova cena a pozostáva z uhlíka dvojrozmerné usporiadaného do šesťuholníkov, je 2D nanomateriál. Na druhej strane, grafén zvinutý do kruhu má už len jeden rozmer väčší ako 100 nm a tento nanomateriál je známy ako uhlíkové nanotrubičky. Fulerén, ako je zobrazený na obrázku pozostáva z atómov uhlíka naviazaných v tvare futbalovej lopty, pričom žiadny z rozmerov nepresahuje nanometrový rozsah a patrí medzi 0D materiály. Do tejto kategórie patria aj už spomenuté sadze.



Obr. 24

Klasifikácia nanomateriálov na báze uhlíka.



Prečo sú však nanomateriály pre polymérne kompozity také zaujímavé? Rozdiel oproti klasickým materiálom je to, že majú oveľa väčší špecifický povrch,⁹ a tým oveľa väčšiu priamu styčnú plochu s matricou. Aký je efekt na výsledný materiál? Prvým dôsledkom je, že stačí oveľa menej materiálu na to, aby došlo k zmene vlastností kompozitu. Ten je možné opísať na príklade vodivosti, kde je potrebné niekoľkonásobne menšie množstvo na to, aby došlo k tvorbe súvislej vodivej cesty, ktorá je nutným predpokladom vzniku elektrickej vodivosti materiálu. Ďalším zaujímavým fenoménom je posilnenie vlastností, ktoré nie je na úkor iných vlastností. Ako príklad je možné spomenúť výsledok výskumu publikovaného firmou Toyota z roku 1993, kde bolo pozorované posilnenie pevnosti v ťahu pre kompozit uhlíkových nanotrubičiek v polyamide 6, ktoré však nebolo sprevádzané zvýšenou krehkosťou, čo sa deje pri tradičných polymérnych kompozitoch.¹⁰ Rovnako je možné vďaka nanomateriálom vyrobiť z plastov materiály s priepustnosťou plynov na úrovni skla, čo už nachádza uplatnenie pri výrobe obalových materiálov.

Nie je však všetko také jednoduché. Vysoký špecifický povrch prináša aj svoje nevýhody, a to je predovšetkým miera disperzie, teda rozptýlenia daného materiálu v polymérnej matrici. Ďalšími problémami sú napríklad cena nanomateriálov alebo nájdenie správnej kombinácie materiálov, aby boli kompatibilné. Dôsledkom je, že v súčasnosti sú nanokompozity stále predovšetkým predmetom základného výskumu, hoci už niektoré z nich našli uplatnenie v praxi. Na ilustráciu, trh nanokompozitov¹¹ sa v súčasnosti odhaduje na približne niečo viac než 12 miliárd dolárov ročne, pričom trh je rýchlo rastúci a odhad hodnoty trhu na rok 2034 je 56 miliárd USD.¹² Je vhodné spomenúť aj fakt, že nanokompozity tvoria významnú časť výskumu v Ústave polymérov, ktorý sa koná v oddelení kompozitných materiálov.

⁹ Špecifický povrch predstavuje celkový povrch materiálu na jednotku hmotnosti a je udávaný v m²/kg. Napríklad 1 kilogram aktívneho uhlia má plochu 3 km² (400 futbalových ihrísk).

¹⁰ doi.org/10.1557/JMR.1993.1179

¹¹ Do tohto čísla sa nezarátavajú pneumatiky obsahujúce sadze.

¹² www.gminsights.com/industry-analysis/polymer-nanocomposites-market

Antimikrobiálne povrchy a polyméry pre verejné zdravie

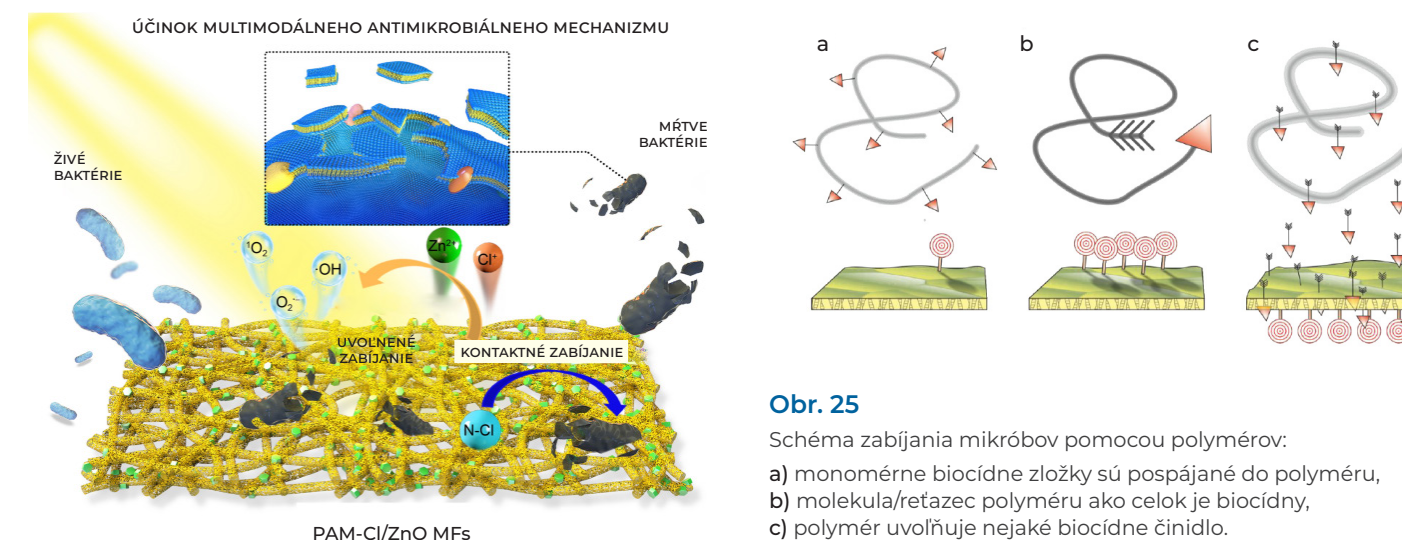
Mgr. Ivan Klík

Fyzikálny ústav SAV, v. v. i.

fyzik so zameraním na kryoprezerváciu, membránovú biofyziku a bunkovú fyziológiu



Aj v našom modernom svete mikrobiálne infekcie výrazne ohrozujú ľudské zdravie. Každý rok tieto infekcie spôsobené baktériami, vírusmi a hubami predstavujú viac ako štvrtinu celosvetových úmrtí. Čo je horšie, ohniskami týchto infekcií sa stávajú zdravotnícke zariadenia. Na vine sú mikróby, ktoré sa viažu na bežné materiály, ako sú textilie, lekárske vybavenie a sanitárne zariadenia. A čo je ešte horšie, dokážu si vybudovať rezistenciu – odolnosť proti antibiotikám a ďalším látkam.



Obr. 25

Schéma zabíjania mikróbov pomocou polymérov:

- monomérne biocídne zložky sú pospájané do polyméru,
- molekula/reťazec polyméru ako celok je biocídny,
- polymér uvoľňuje nejaké biocídne činidlo.

Tradične sa proti týmto mikróbom a nimi spôsobeným infekciám používajú látky s rozmanitým antimikrobiálnym účinkom. Predovšetkým sú to dezinfekčné prostriedky či antiseptiká a antimikrobiálny účinok majú, samozrejme, techniky teplotnej sterilizácie. Často však ponúkajú len krátkodobé riešenie, pretože materiály a povrchy sa rýchlo znovu kontaminujú, keďže sterilizácia zlikviduje len prítomné mikróby, ale nie nasledujúce a dezinfekcia vyprchá. Navyše rozšírené a niekedy neopodstatnené používanie antibiotík a dezinfekčných prostriedkov viedlo k vývinu superbaktérií¹³ a mikroorganizmov odolných proti týmto

stratégiám. Takmer všetky známe antibiotiká čelia mikrobiálnej rezistencii a vývoj nových sa stal náročnou úlohou, o čom svedčí aj fakt, že mnoho farmaceutických gigantov tento výskum opustilo pre finančné obmedzenia. Nikde nie je boj proti mikróbom kritickejší ako v zdravotníckych zariadeniach. Pacienti, ktorí už čelia určitému zdravotnému problému, prípadne sú v pokročilom štádiu choroby alebo na sklonku života, sú vystavení vyššiemu riziku získania sekundárnych infekcií, čo ešte viac komplikuje ich stav. Zdravotnícke pomôcky, ako sú katétre, bežne používané v nemocniciach, sa môžu stať živnou pôdou pre nemocničné infekcie, keď prídu do kontaktu s telesnými tekutinami a tkanivami. Niektoré z týchto infekcií sú spôsobené baktériami odolnými proti antibiotikám, pričom štatistiky¹⁴ prekvapujúco ukazujú, že za posledné dve desaťročia sa u 6 – 14 % hospitalizovaných pacientov vyvinuli nemocničné in-

fekcie v dôsledku implantovaných alebo čiastočne implantovaných zdravotníckych pomôcok. Následky týchto infekcií sú závažné a postihujú v priemere asi 8 % všetkých hospitalizovaných pacientov.¹⁵ Len v Spojených štátoch je ročne hlásených viac ako 1,7 milióna nemocničných infekcií, čo vedie k viac ako 90 000 úmrtiam ročne. Prevencia týchto infekcií je nevyhnutná na zmiernenie utrpenia pacientov a zníženie vysokých nákladov na zdravotnú starostlivosť spojených s liečbou týchto komplikácií.

Ako ukazuje obrázok, existuje niekoľko prístupov k antimikrobiálnym činidlám s využitím polymérov. Všetky prístupy s použitím polymérov majú výhody, ktoré vyplývajú z polymérnej štruktúry. Polyméry sa nemôžu odparovať a zvyčajne veľmi dobre držia na povrchu, nie náhodou je väčšina lepidiel práve na polymérnej báze. Polyméry majú aj veľkú variabilitu a je možné z nich pripraviť veľké množstvo rôz-

nych štruktúr a kombinovať vlastnosti rôznych zložiek a reagovať tým na veľkú variabilitu mikróbov... Evolúcia baktérií je však rýchlejšia. V neposlednom rade sa dajú polyméry pomerne jednoducho modifikovať na povrchu. V praxi to znamená možnosť mechanického potažovania povrchov ďalšou vrstvou alebo možnosť chemickej reakcie na povrchu. To má svoj praktický i ekonomický význam. Povrch je totiž to, čo interaguje s okolím, takže nie je potrebné plyvať nejakým striebrom alebo iným drahým antimikrobiálnym činidlom na celý objem materiálu.

Prvým typom polymérov s antimikrobiálnymi vlastnosťami je polymérny biocíd, čiže napríklad nejaké antibiotikum je naviazané na monomér a táto zlúčenina je polymerizovaná. Takéto látky boli prvýkrát pripravené v roku 1965¹⁶ a ide vlastne o polymérne antibiotiká. Druhým variantom je, že biocídny je celý polymér, najčastejšie sa používajú kationové polyméry. Mikrobiálne bunky zvyčajne nesú záporný náboj kvôli povrchovým proteínom, teikoovej kyseliny pri grampozitívnych baktériách a negatívne nabitým fosfolipidom pri gramnegatívnych baktériách. Kationový polymér priťahuje takto nabité membrány a dokáže ich kontaktne rozrušiť, čo vedie k smrti bunky – lýze. Typickým príkladom kationového polyméru je kvartérna amóniová soľ. Tá kombinuje baktericídne a virucídne vlastnosti, vďaka čomu sú účinné na rôzne účely a interagujú nielen s cytoplazmatickou membránou baktérií a plazmatickou membránou kvasiniek, ale ich hydrofóbná aktivita ich robí účinnými aj proti vírusom obsahujúcim lipidy.

Tretím typom je polymér, ktorý uvoľňuje nejakú účinnú látku alebo obsahuje skupiny, ktoré takú účinnú látku generujú. Týmto uvoľňovaním môže byť napríklad aj uvoľňovanie naviazaných antibiotík spomínaných v predchádzajúcom odseku, pokiaľ budú naviazané labilnými väzbami. Veľmi častým príkladom je použitie striebra.

Ďalším príkladom sú polyméry obohatené o striebro predovšetkým vo forme nanočastíc striebra. Tieto polyméry uvoľňujú ióny striebra, ktoré narúšajú mikroorganizmy a likvidujú ich bunkové membrány a DNA. Vďaka elektrostatickej príťažlivosti a afinite k sírnym proteínom môžu ióny striebra prilnúť k bunkovej stene a cytoplazmatickej membráne. Tieto ióny môžu zvyšovať priepustnosť cytoplazmatickej membrány a viesť k narušeniu bakteriálneho obalu, prípadne v bunkách znefunkčnit respiračné enzýmy, čím sa zvyšuje oxidačný stres a generujú sa reaktívne formy kyslíka, ako sú radikály, hydroperoxydy, narúša sa aj produkcia ATP.



baktéria
*Pseudomonas
aeruginosa*

¹³ The bacterial challenge: time to react www.ecdc.europa.eu; www.emea.europa.eu.

¹⁴ www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/antimicrobial-resistance

¹⁵ www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK441857/

¹⁶ J. Med. Chem. 1965, 8, 388-390

Príkladom zlúčeniny generujúcej nejakú látku z povrchu sú napríklad veľmi populárne kvantové bodky.¹⁷ Niektoré varianty môžu po osvetlení účinne generovať tzv. singletný kyslík, čiže reaktívny variant kyslíka, ktorý dokáže zabíjať mikroorganizmy tým, že je veľmi reaktívny a rozrušuje všetko, s čím príde do kontaktu. Čiže nakoniec aj vlastný polymér. Tieto reaktívne formy kyslíka môžu poškodiť mikrobiálne bunky a učiniť ich životaneschopnými, pretože biologické membrány a štruktúry sú omnoho citlivejšie. Oproti tomu polystyrénová doštička bude plniť svoju funkciu, aj keď bude mať celý povrch zoxidovaný. Enzým naopak prestane fungovať, už keď sa preruší alebo zmení čo i len zlomok jeho väzieb. Kvantové bodky majú veľký potenciál na využitie v rôznych aplikáciách nielen vrátane vývoja antimikrobiálnych povlakov a povrchových úprav.¹⁸

V poslednom čase sa čoraz častejšie využívajú biopolyméry, môže ísť napríklad o polyméry na báze chitosanu,¹⁹ ktoré sú odvodené od chitínu a sú biologicky odbúrateľné a po úprave bojujú proti širokému spektru mikrobov vrátane baktérií a húb. Výhodou biopolymérov je to, že sa dajú pomerne dobre modifikovať a pritom ostávajú biokompatibilné.

Okrem toho existuje ďalší sľubný prístup v podobe materiálov na báze *N*-halamínu, ktoré pri vystavení vode alebo iným vodným roztokom uvoľňujú aktívne zlúčeniny halogénov, ako napríklad chlórany, zlúčeniny obsiahnuté aj v prípravku Savo. Tento proces halogenácie môže účinne zabíjať mikroorganizmy narušením ich bunkových štruktúr. *N*-halamíny môžu byť začlenené do rôznych materiálov, vďaka čomu sú atraktívne na vytváranie antimikrobiálnych povrchov v zdravotníckych zariadeniach aj mimo nich.

Aplikácie antimikrobiálnych povrchov a polymérov sú významné. Používajú sa v zdravotníckom vybavení, ako sú hadičky a katétre, rôzne vaky a dózy, povrchy nábytku, no aj steny miestností, ktoré odolávajú mikrobiálnej kontaminácii, čím sa znižuje riziko sekundárnych infekcií. Antimikrobiálne textilie a odevy pomáhajú minimalizovať šírenie infekcií v zdravotníctve, pri spracovaní potravín aj vo verejnej doprave. Potravínové obalové materiály s antimikrobiálnymi vlastnosťami predlžujú trvanlivosť výrobkov a zlepšujú bezpečnosť potravín. Okrem toho antimikrobiálne povlaky na dotykových bodoch a povrchoch na verejných miestach a v dopravných systémoch prispievajú k zníženiu prenosu chorôb. A na záver, antimikrobiálne povrchy a polyméry vrátane *N*-halamínov a kvantových bodiek ponúkajú sľubný spôsob boja proti mikrobiálnym infekciám. Potenciálne znižujú utrpenie a finančnú záťaž spôsobenú odolnými patogénmi v našich systémoch zdravotnej starostlivosti. Tieto inovatívne materiály nielenže prispievajú k zlepšeniu zdravotnej starostlivosti, ale tiež zvyšujú bezpečnosť a hygienu v rôznych priemyselných odvetviach, vďaka čomu je náš svet zdravším miestom.

¹⁷ Nobelova cena za chémiu 2023.

¹⁸ UPOL kvantové bodky.

¹⁹ Viac o chitosane sa dočítate v časti tejto publikácie venovanej biopolymérom.

Mikroplast

- môžu byť malé častice veľký problém?

RNDr. Katarína Kozics, PhD.

Ústav experimentálnej onkológie BMC SAV, v. v. i.

biologička so zameraním na bezpečnosť nanomateriálov a ich potenciálne využitie v biomedicíne

ČO SÚ MIKROPLASTY

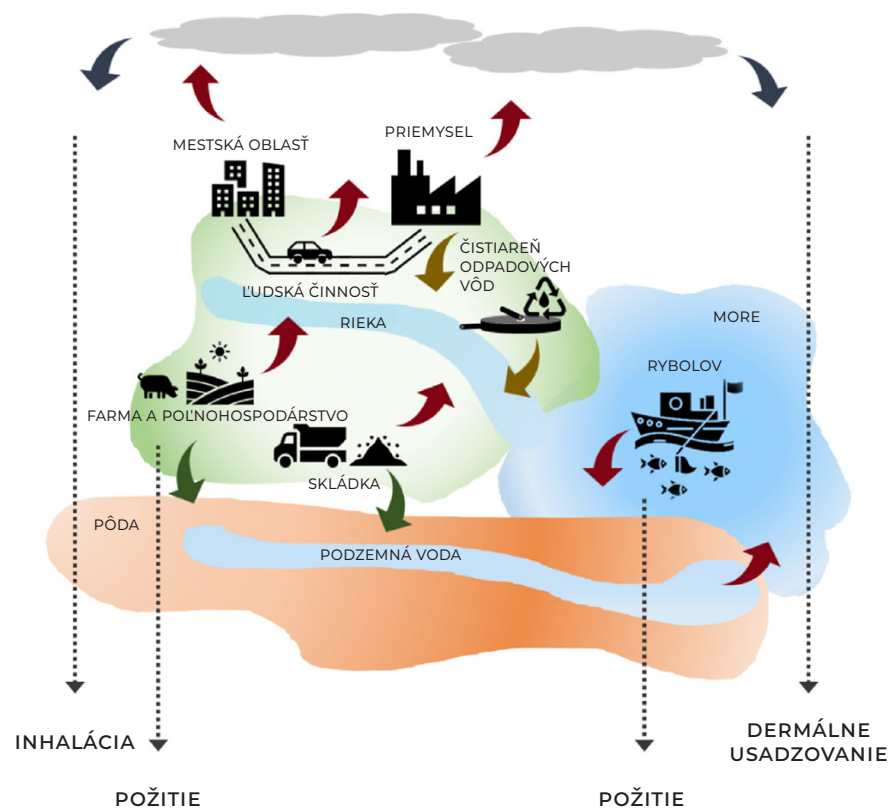
Výskyt mikro- a nanoplastov (MNP) v životnom prostredí je aktuálny problém, na ktorý sa v súčasnosti upiera pozornosť na globálnej úrovni. MNP sa vyrábajú cielene ako tzv. primárne mikroplasty²⁰ alebo vznikajú ako sekundárne mikroplasty v dôsledku prirodzeného, nepretržitého procesu degradácie a fragmentácie a uvoľňovania do životného prostredia či priamo v životnom prostredí. Prítomnosť mikroplastov a nanoplastov má za následok vznik nových interakcií s prostredím a živými organizmami. Mikroplasty sú požívané viacerými organizmami od fytoplanktónu až po cicavce, vtáky a ryby, čím sa zvyšuje ich toxický potenciál a dosah na biosféru. Mikroplasty vplývajú aj na suchozemské ekosystémy, kde dochádza ku kontamináciám pôdy, flóry a fauny. Na druhej strane, nanoplasty predstavujú vyššie riziko vzhľadom na ich rozsah veľkosti a schopnosť ľahšie vstúpiť do buniek a tkanív. Nanoplasty môžu následne spôsobiť poškodenie DNA, indukovať mutácie, prípadne mať vplyv na prežívanie buniek. Pochopenie charakteristík, zdrojov, ciest, distribúcie v životnom prostredí a škodlivých účinkov MNP je veľmi dôležité a je prvým krokom k zmierneniu rozsahu tohto environmentálneho problému a potenciálnej hrozby.

PLASTY V RÔZNYCH ENVIRONMENTÁLNYCH OBLASTIACH

V roku 2020 sa vyprodukovalo odhadom 284 miliónov ton plastového odpadu a odhaduje sa, že do roku 2050 celkové množstvo odpadu vzrastie na 12 000 miliónov ton. Táto nekontrolovaná produkcia odpadu bola pozoruhodná počas pandémie koronavírusového ochorenia (COVID-19), pričom prebytok plastových obalov a medicínskych produktov spôsobil v rokoch 2020 a 2021 až 44,8 % a 13,2 % nárast množstva plastového odpadu. Navyše väčšina plastov nie je zatiaľ biologicky odbúrateľná a na Slovensku takmer 50 % plastového spotrebiteľského odpadu končí na skládkach. Okrem toho treba počítať aj s nepovole-

²⁰ Výroba primárnych mikroplastov už bola v EÚ zakázaná, ide však o menší podiel. Používali sa napríklad v zubných pastách alebo v kozmetike ako peeling.

nými skládkami a nepozbieranými odpadkami. V životnom prostredí sú materiály z plastu vystavené buď mikrobiálnej degradácii, alebo rôznym poveternostným podmienkam ako UV žiareniu, kyslíku, ozónu, zrážkam, vetru atď. Prítomnosť MNP bola identifikovaná v hydrosfére, litosfére, atmosfére aj biosfére.



Obr. 26

Schéma šírenia/kolobehu MNP v životnom prostredí.

Väčšina štúdií týkajúcich sa znečistenia MNP sa sústreďuje na vodné prostredie. V dôsledku industrializácie a urbanizácie končí plastový odpad v morskom prostredí, kam sa dostáva z mestských vodných tokov, odpadových vôd a priemyselných odpadových vôd spojených so všetkými oceánmi a pobrežnými oblasťami. Podľa nedávnych štúdií majú mestské potoky najvyššie koncentrácie MNP spomedzi všetkých vodných útvarov v dôsledku dopravných procesov, ktoré sa začínajú v mestských oblastiach. Podzemný odpad tvorí 80 % plastového odpadu v oceánoch, pričom mikro- a nanoplasty sú rozptýlené okolo pobrežia, pláží a na morskom dne. Akumulácia plastových častíc bola zistená na otvorenom oceáne vrá-

tane Atlantického a Tichého oceánu až po Karibské a Stredozemné more. Odhaduje sa, že do oceánov je ročne naplavených až 4,85 trilióna častíc mikroplastu. Čistiarene odpadových vôd prijímajú tony odpadu z komunálnych, priemyselných, domácich a dažďových zdrojov. Tieto odpady nie sú pred uvoľnením do sladkej a morskej vody kompletne spracované a zachytenie veľmi malých častíc často ani nie je technicky možné. Predovšetkým nanoplasty sa nedarí účinne zachytiť, prechádzajú a môžu byť uvoľnené do morského prostredia.

PLASTOVÝ ODPAD A JEHO CESTA DO ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA

MNP sa do oceánov dostávajú najmä transportom z riek a pobrežným vypúšťaním. Sladká voda prepraví 70 % až 80 % MNP zo suchozemského do morského prostredia. MNP sa môžu vďaka nízkej hustote a silnej hydrofóbnosti stať biotopmi pre vírusy a baktérie na povrchu vodných plôch. Keď MNP akumulujú mikrobiálne populácie, vytvárajú mikrobiálne filmy, ktoré sa neskôr prenesú do hlbokého oceánu. MNP môžu výrazne ovplyvniť morskú faunu od zooplanktónu, bezstavovcov a larválnych rýb až po morské korytnačky, morské vtáky a väčšie druhy rýb (častým efektom je zníženie hmotnosti a mobility či znížená reprodukčná schopnosť). Preto sú štúdie morských ekosystémov kľúčové a koralové útesy sú cennými vzorovými lokalitami.

Analýza morských druhov a vzoriek vody je sľubnou formou zisťovania úrovne znečistenia v rôznych vodných prostrediach. V štúdiu uskutočnenej na maldivskom koralovom útese v atole Faafu sa skúmali vzorky odobraté zo sedimentov a vzorky morskej vody. Napriek vzdialenosti od urbanizácie bola zistená priemerná koncentrácia 0,26 častice/m³. Ďalšia štúdia bola vykonaná s cieľom preskúmať mikroplasty v morskej vode a ustriciach pozdĺž pobrežia Zhuhai v Číne. Táto štúdia ukázala vzťah medzi prítomnosťou mikroplastov a ich škodlivými účinkami na vodnú faunu. V rámci tejto štúdie bolo namerané množstvo mikroplastov 0,14 – 7,90 častice/g v kôrovcoch až do 10 000 – 27 500 častíc/m³ v morskej vode z lokality. Napr. jedna štúdia na kôrovcoch z Číny ukázala, že požitie MNP môže spôsobiť symptómy akútnej otravy, endokrinné poruchy a reprodukčnú toxicitu. Ako výskumné modely sa použili aj lastúrniky vrátane ustríc, mušlí, mäkkýšov, pretože pre čínsku populáciu predstavujú významný zdroj potravy. Štúdie na skupine lariev slávky modrej vystavenej MNP ukázali, že síce ich rast nebol ovplyvnený, ale vyvinuli sa abnormálne a malformované.

Aj sladkovodné organizmy priťahujú značný záujem, keďže ľudia majú so sladkovodným prostredím oveľa väčší kontakt. Rôzne výskumy uvádzajú vplyv MNP na rast, vývoj a správanie sladkovodných organizmov. Štúdie na zebričkách pruhovaných (*Danio rerio*) odhalili po expozícii s MNP (PE, PP, PVC a PA) poškodenie čriev a štiepenie enterocytov. Farbenie plastov je jeden z druhov aditívacie a bežne sa používa na zvýšenie atraktivity a životnosti plastov. Početné štúdie o farebných MNP dokázali, že niektoré morské organizmy majú špecifické farebné preferencie. Napríklad modré MNP (PP a PE) boli najbežnejšou farbou nachádzajúcou sa v žalúdkoch slnečnice veľkoplutvej (*Lepomis macrochirus*) a slnečnice ušatej



(*Lepomis megalotis*). Toto požitie MNP spôsobilo nepriaznivé účinky ako zablokovaný tráviaci trakt, tržné rany, zápalové reakcie, problémy s dýchaním, falošný pocit nasýtenia a nedostatočné vyhýbanie sa predátorom.

Atmosférický transport je ďalšou formou distribúcie MNP, ktorá môže v dôsledku predstavovať hrozbu pre ekosystémy. Činnosti spojené s človekom ako cestná doprava, pohyb vozidiel, trenie pneumatík a povrch vozovky, výroba syntetických, ale aj farbených a napustených prírodných textílií a resuspenzia MNP z odpadu a skládok sú hlavnými zdrojmi atmosférických MNP. Vďaka malým rozmerom a nízkej hustote sa môžu častice plastov ľahko vznášať vo vzduchu. Fungujú ako dobré nosiče rôznych organických znečisťujúcich látok vo vzduchu a transportujú ich na veľké vzdialenosti, po čom nasleduje ich ukladanie v sladkovodných systémoch, oceánoch a na súši. Detekcia MNP v atmosfére metropolitných oblastí vykazuje veľmi vysoké koncentrácie. Pneumatiky a textil sú najväčším zdrojom MNP.

Zaujímavým javom je znečistenie agroekosystémov, kde MNP spôsobujú zmeny biologických, chemických a fyzikálnych procesov v pôdach (viac v kapitole o pôdach). Vedci napríklad zistili, že hlístovce ľahko prijímajú MNP a hromadia ich v stredných častiach čreva a následne aj v iných častiach čreva. Dôkazy tiež ukázali, že dážďovky vystavené 0,2 – 1,2 % mikroplastov (PE) trpia inhibíciou rastu, a keď sú vystavené koncentrácii 1 – 2 %, umierajú. Okrem toho MNP ovplyvňujú rast a klíčenie rastlín, pričom narúšajú príjem vody a živín koreňmi rastlín. MNP s menšou veľkosťou vykazujú väčší biologický vplyv ako tie väčšie. Kľúčovým faktorom je aj tvar. Zdá sa, že nepravidelné častice majú väčší fyzický dosah v porovnaní s okrúhlymi časticami. Napokon koncentrácia má v toxikologických štúdiách podstatný význam, pretože výskum *in vivo* a *in vitro* používa vyššie koncentrácie MNP ako tie, ktoré sa nachádzajú v životnom prostredí.

VPLYV MNP NA ĽUDSKÉ ZDRAVIE

MNP v rôznych ekosystémoch, ako je hydrosféra, atmosféra a pedosféra, zaslúžene priťahujú pozornosť, pretože môžu priamo alebo nepriamo spôsobiť vážne škodlivé účinky na ľudské zdravie.

MNP s nízkou hustotou často zostávajú na hladine morí, riek alebo oceánov, kým MNP s vysokou hustotou majú tendenciu klesať do hlbších vrstiev. MNP vo vodnom prostredí môžu ľahko vstúpiť do potravinovej siete konzumáciou rýb a morských plodov. Ďalším zdrojom expozície ľudí MNP je kontaminovaná voda, ktorou sa polievajú poľnohospodárske plodiny, ale aj hnojivá na báze kalov z čistiarní odpadových vôd. Pri poľnohospodárskej činnosti, kde sa na pestovanie plodín používa kontaminovaná voda, dochádza k neustálej degradácii plastov mikroorganizmami. Navyše poľnohospodárske produkty sú z väčšej časti základom výživy hospodárskych zvierat. Teda plodiny, potravinové produkty, zvieratá a pitná voda sú zdrojmi MNP pre ľudí. Na druhej strane časť vyprodukovaných MNP z uvedených zdrojov zostáva resuspendovaná vo vzduchu. V tejto súvislosti prebieha nepretržitá výmena medzi vzduchom, ktorý obsahuje škodliviny,

a zemou. Nastáva tak nepretržitý pokles MNP do pôdy, vody a plodín, čo vedie k zvýšenej expozícii ľudí plastovými mikročasticami, ako je ukázané na obrázku 26. Pozitívne je však to, že k degradácii MNP dochádza nielen pôsobením UV žiarenia, tepla, vetra a tečúcej vody, ale aj pomocou mikroorganizmov. Existuje nádej, že to budeme schopní využiť na likvidáciu aspoň časti plastového odpadu.²¹

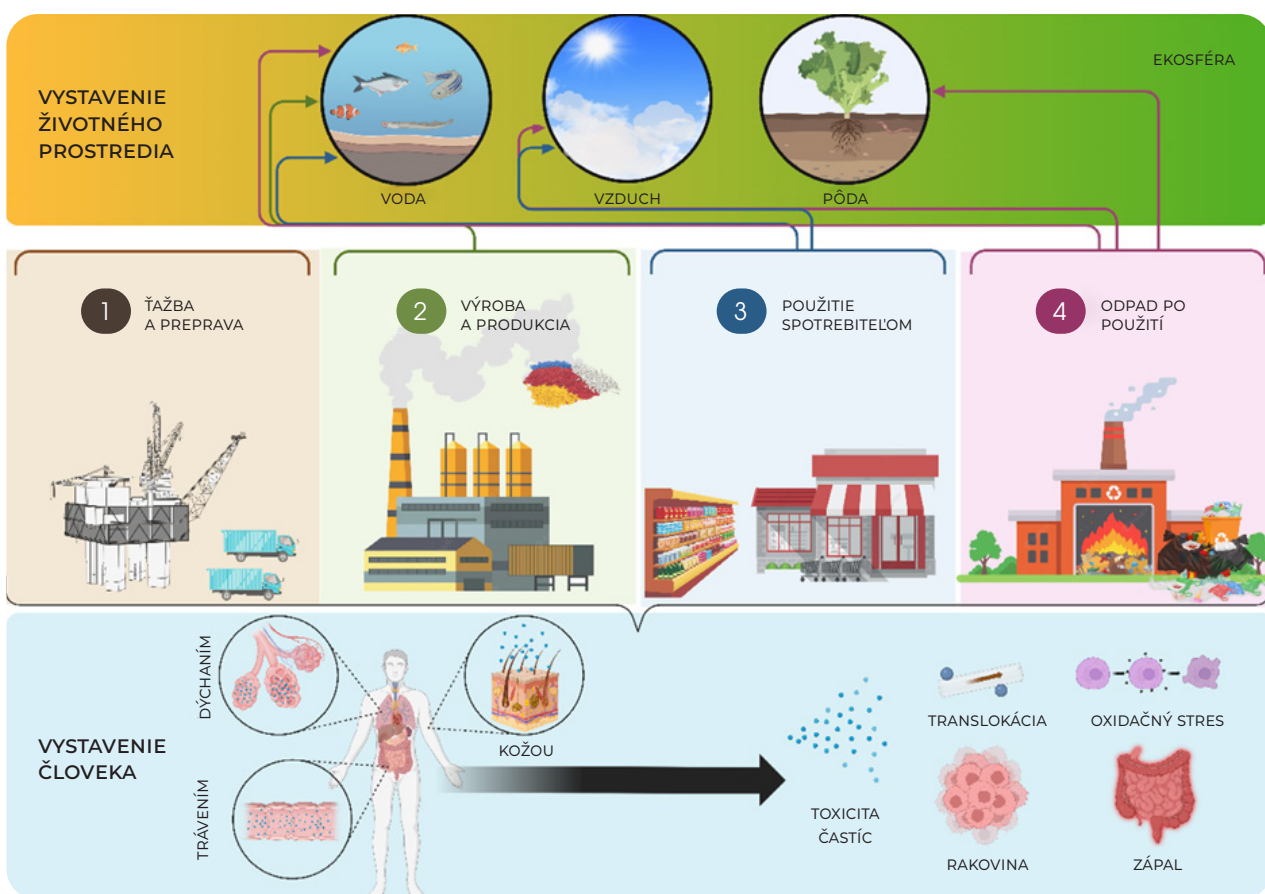


Plastové častice sa môžu dostať do gastrointestinálneho systému prostredníctvom kontaminovaných potravinových produktov. V dôsledku toho možno pozorovať zápal alebo zmeny v zložení a metabolizme črevných mikróbov. MNP môžu byť absorbované fagocytózou alebo endocytózou a infiltrované M-bunkami do Peyerových plátov v tenkom čreve. Mnoho zdravotných problémov pri absorpcii MNP je spojených s toxicitou častíc, chemickou toxicitou a toxicitou parazitných vektorov. Veľkým rizikom sú aj MNP ako chemické

vektory. Plastové častice môžu prenášať nielen aditíva, ako sú farbivá, ftaláty, ktoré slúžia ako zmäkčovadlá, ale aj ďalšie látky, ktoré plast nabalí „po ceste“, ako sú rôzne agrochemikálie, antibiotiká a hormóny alebo ropné produkty. Štúdie tiež ukázali, že aj zdravotnícke pomôcky implantované do ľudského tela vrátane náhrad kĺbov, kozmetických a zubných implantátov atď. umožňujú produkciu MNP a ich translokáciu do iných častí tela. Druhou hlavnou cestou expozície človeka MNP je inhalácia. Plastové častice v atmosfére sú v priamom a nepretržitom kontakte s ľuďmi. Meranie mikroplastov vo vzduchu odhadlo individuálnu inhaláciu na 26 – 130 vzduchom prenášaných MP za deň. Aj keď niektoré vdychnuté MNP môžu byť odstránené imunitnými mechanizmami, ako je kýchanie, pohyb riasiniek atď., drobné vlákna sa

²¹ Viac o tejto téme sa dočítate v časti tejto publikácie venovanej biodegradácii.

odstraňujú extrémne ťažko, pretože majú veľký povrch a vysoký penetračný potenciál. Okrem toho tieto látky pôsobia ako oxidanty, spôsobujú oxidačný stres, zápaly a karcinogenézu. Množstvo dôkazov naznačuje, že ľudia, ktorí pracujú so syntetickým textilom a sú neustále vystavení malým plastovým vláknám ako nylon, PS, PE a PP, sú náchylnejší na rozvoj respiračných ochorení a rakoviny pľúc. Kedysi bola častou príčinou respiračných chorôb kontaminácia prachom, azbestom alebo silikátmi. Teraz je doba plastov a polymérov. Prostredníctvom inhalácie môžu MNP skončiť hlboko v pľúcach a zostať na alveolách, čo vedie k poškodeniu pľúc. Alveolárny povrch pľúc meria približne 150 m² a má tenkú tkanivovú bariéru, cez ktorú nanoplasty dokážu preniknúť, čo dokazuje, že sa môžu premiestňovať cez rôzne časti tela.



Obr. 27

Predstava globálnej expozície človeka MNP.

Dermálna expozícia sa pravdepodobne považuje za najmenej významný spôsob expozície. *Stratum corneum* je vonkajšia vrstva epidermis, ktorá chráni pokožku a tvorí bariéru proti zraneniam, chemikáliám a mikrobiálnym látkam. Vzhľadom na to, že MNP sú prevažne hydrofóbne, absorpcia kontaminovanej vody cez *stratum corneum* je málo reálna. MNP sa však môžu dostať do tela cez vlasové folikuly, kožné rany alebo potné žľazy. Ak je koža poškodená UV žiarením alebo malými trhlinami, MNP môžu preniknúť cez kožnú bariéru. Okrem toho výskum uvádza, že ľudské epitelálne bunky môžu byť vystavené oxidačnému stresu vplyvom MNP. O priamych dôsledkoch vplyvu MNP na ľudské zdravie dosiaľ nemáme dostatok údajov. Aby sme úplne pochopili rozsah vplyvu MNP na ľudské telo, bude potrebné v budúcnosti vykonať ďalšie štúdie.

Ľudia sú neustále vystavení zdrojom MNP vrátane potravín, liekov, odevov, prachu a kozmetiky. Tri primárne vstupné cesty prispievajú k celkovému množstvu MNP prítomných v ľudskom tele: požitie, inhalácia a kontakt s pokožkou. V poslednom čase si priama konzumácia mikro- a nanoplastových častíc, najmä PET, PS a PP, získala značnú vedeckú a verejnú pozornosť, pretože je to najvýznamnejší spôsob, akým ľudia prijímajú MNP.

K základnej strave človeka patrí ovocie, zelenina, mäso, ryby, obilniny, strukoviny a ako hlavný zdroj hydratácie voda. V nedávnej štúdiu vedci stanovili priemerné množstvo MNP 132 740 častíc/g v piatich často konzumovaných druhoch ovocia a zeleniny (jablká, hrušky, brokolica, šalát a mrkva). Keď WHO odporúča denný príjem 400 g ovocia a zeleniny, tak z toho vyplýva, že ľudia by denne konzumovali cca 53 miliónov častíc, čo je pri veľkosti častíc niekoľko mikrometrov, niekoľko desiatok gramov mikroplastov ročne – čo môže byť ako 20 mikroténových vreciek alebo päť platobných kariet.

V morských plodoch vhodných na ľudskú spotrebu sa odhaduje prítomnosť MNP 0,98 častice/g. Za predpokladu ročnej celosvetovej spotreby morských plodov 22,41 kg na obyvateľa je globálna spotreba MNP na obyvateľa spojená s konzumáciou morských plodov 22,04 x 10³ častíc/rok.

Pokiaľ ide o príjem MNP prostredníctvom pitnej vody, treba brať do úvahy, že podľa EFSA priemerný príjem vody pre ženy je 2 l a pre mužov 2,5 l. Priemerné množstvo MNP vo vode v plastových obaloch bolo pri spotrebe 2 l za deň vedcami určené na 27 105 955,14 častice/deň. Zistilo sa, že voda v zostarnutých obaloch obsahovala niekoľkonásobne vyššiu koncentráciu MNP. Treba však poukázať aj na veľkú variabilitu údajov, ktorá je spôsobená nedostatkom výkonných a štandardizovaných metód na identifikáciu/kvantifikáciu MNP, preto je vhodné tieto údaje vnímať s opatrnosťou.

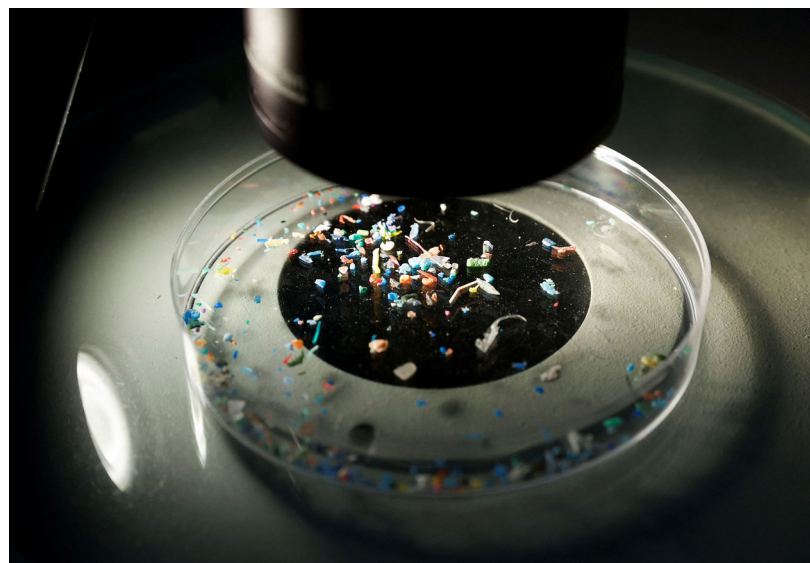
Ďalším zdrojom expozície MNP je kuchynská soľ, ale aj cukor a napríklad aj alkoholické nápoje. Významnou potravinou sú obilniny, ale prítomnosť MNP v nich zatiaľ potvrdená nebola. Treba však počítať aj s degradáciou plastových obalov, do ktorých sú produkty z obilnín zabalené. Podobne je to aj s mäsovými výrobkami, ktoré sú vákuovo balené do plastových obalov, môže teda dochádzať ku kontaminácii mäsa MNP, ktoré takto vstupujú do ľudského potravinového reťazca. Bohužiaľ, nemáme dostatok údajov na

vyčíslenie MNP v mäse, mlieku a v ďalších potravinárskych výrobkoch, či už v plastovom obale, alebo bez neho. Ak však zoberieme do úvahy nedostatok údajov o MNP v rôznych potravinových skupinách, môžeme konštatovať, že množstvo MNP spotrebované ľuďmi sa podceňuje.

Ďalším zdrojom expozície ľudí MNP je inhalácia. Na túto tému bolo zatiaľ vypracovaných málo štúdií. Podľa dostupných dát sa koncentrácia MNP vo vzduchu odhaduje na 0,685 častice/m³. Ak vezmeme do úvahy frekvenciu dýchania 12 dychov/min a dychový objem 8,64 m³/deň, ľudia by vdýchli 5,918 častice/deň. Avšak odhad MNP vo vzduchu závisí od odberu vzoriek, metodiky, miery obnovy vzduchu a od iných faktorov ako ľudská činnosť, zariadenie priestoru alebo upratovacie návyky. Navyše vzhľadom na pandémiu COVID-19 sa predpokladá, že inhalácia MNP je podhodnotená kvôli používaniu rúšok a respirátorov. V neposlednom rade sa treba zaoberať aj expozíciou MNP prostredníctvom kožného kontaktu (napr. vypadávanie vlákien z odevu). Samozrejme, tieto údaje sa líšia vzhľadom na geografickú polohu a prostredie a veľmi ťažko sa dajú porovnať, ale netreba ich podceňovať. Hodnota expozície s MNP teda kolíše v širokom rozmedzí medzi 36 a 1008 častic/m²/deň, s priemernou hodnotou 366,87 častice/m²/deň.

ZÁVER

Plasty pozitívne ovplyvnili náš život, najmä prostredníctvom dobrých vlastností, ako je ich všestrannosť, cenová dostupnosť a odolnosť. Práve vďaka týmto vlastnostiam sú plasty obľúbeným materiálom. Plast sa stal pre človeka dôležitým materiálom a jeho význam spôsobuje takmer nepretržitý nárast jeho produkcie – aj rast množstva odpadu – už niekoľko desaťročí. Tento nárast sa ešte zintenzívnili počas pandémie COVID-19 spôsobenej používaním jednorazových medicínskych produktov a obalov na báze plastov. Plast však môže spôsobiť vážne problémy ekosystému, ak jeho likvidácia neprebieha správne.²² Plasty sa navyše môžu počas procesu degradácie rozložiť na mikroplasty a nanoplasty a akumulácia týchto vznikajúcich znečisťujúcich látok môže mať – a aj má – škodlivé účinky na životné prostredie i na ľudskú populáciu.



Plasty v pôde

Ing. Peter Šurda, PhD., a MSc. Karina Lincmaierová

Ústav hydrológie SAV, v. v. i.

hydrológ, pôdny fyzik

hydrologička, environmentalistka



V posledných desaťročiach všadeprítomné používanie plastov viedlo k bezprecedentnej environmentálnej hrozbe. Jeden z menej preskúmaných rozmerov tohto problému sa nachádza pod našimi nohami – hromadenie plastov v pôde. Keďže syntetické polyméry prenikajú aj do samotných základov agroekosystémov, ich potenciálny vplyv na zdravie pôdy a poľnohospodársku produktivitu sa stáva dôležitou oblasťou vedeckého výskumu.

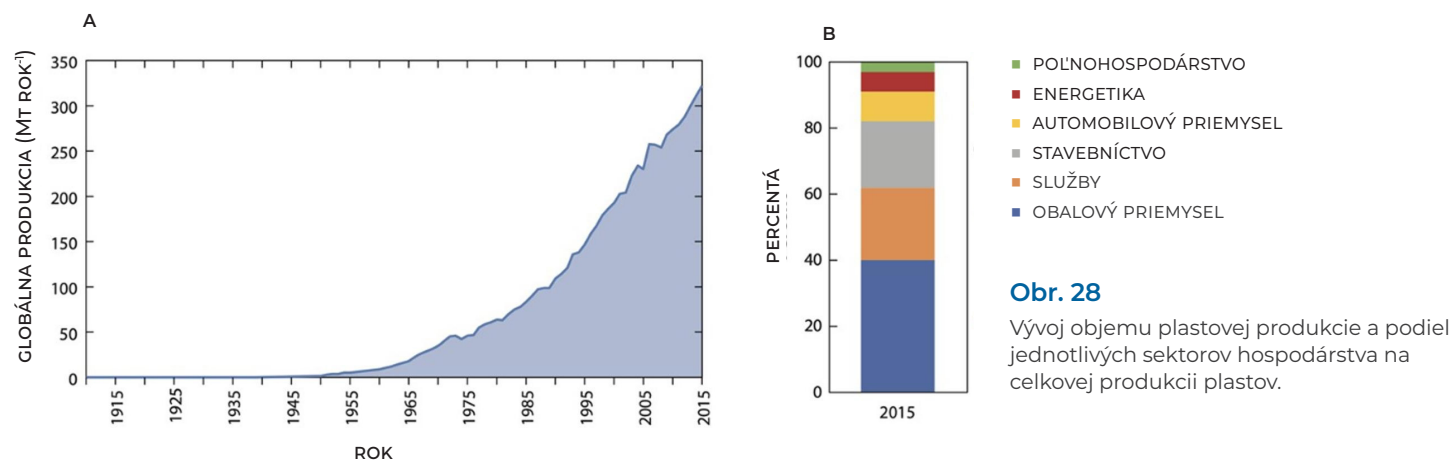
Hoci plasty v poľnohospodárstve predstavujú menej ako 5 % celkovej produkcie, ich vplyv je veľmi výrazný. Ovplyvňujú totiž priamo a na veľkej ploche výrobu potravín. Veľká plocha je významná z hľadiska po-

tenciálu šírenia mikroplastov a ďalších produktov degradácie plastov a ich interakcie s biosférou, hydrosférou a atmosférou.

Zdroje plastov v pôde sú rôznorodé a kontaminácia plastmi vzniká nielen dôsledkom nevhodného nakladania s odpadom, ale aj nesprávnymi postupmi hnojenia a zavlažovania. Aplikácia mulčovacích plastických fólií predstavuje významný zdroj plastov v poľnohospodárskej pôde. Aj keď ponúka výhody ako udržiavanie pôdnej vlhkosti a zlepšené výnosy plodín, fragmentácia mulčovacej fólie na mikroplasty môže mať nepriaznivé účinky na zdravie pôdy a môže viesť k vylúhovaniu chemických prísad a ich negatívne- mu vplyvu na rastliny. Štúdie odhalili kritické zvýšenie hladín mikroplastov pri opakovaných aplikáciách mulčovacej fólie, pričom koncentrácie dosahovali až 1 075 častíc mikroplastov na kilogram suchej pôdy

²² Viac o tejto téme sa dočítate v časti tejto publikácie venovanej spracovaniu odpadu.

po 24 rokoch aplikácie. Naopak, pôdy bez plastovej mulčovacej fólie vykazovali v priemere 0,36 častice mikroplastov na kilogram suchej pôdy. Prevládajúce materiály boli identifikované ako polypropylén a polyetylén.



Obr. 28

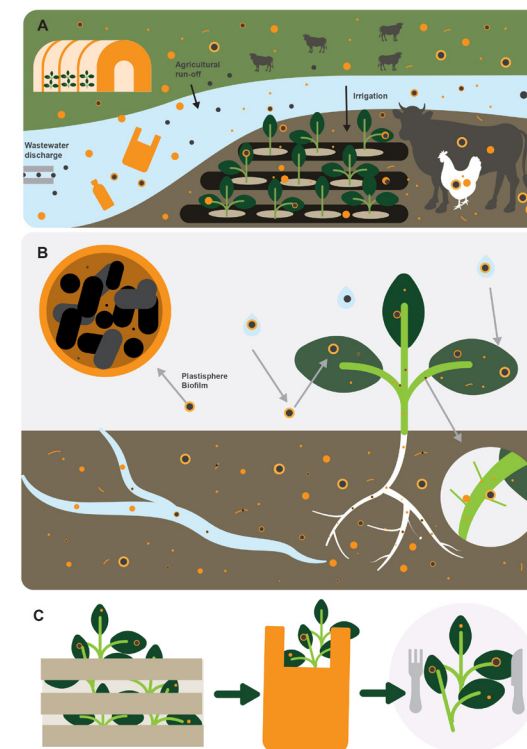
Vývoj objemu plastovej produkcie a podiel jednotlivých sektorov hospodárstva na celkovej produkcii plastov.

Na trhu mulčovacích fólií však dochádza aj k určitému progresu. Prvé fólie boli jednoduché polyetylénové vrstvy bez akejkoľvek špeciálnej úpravy. Dnes sa používajú veľmi často tzv. recyklované fólie, ktoré obsahujú materiál, ktorý v dôsledku spracovania stratil na kvalite a čiastočná oxidácia a degradácia polymérnych reťazcov vedie k zvýšenej degradovateľnosti v pôde. Existujú aj varianty, kde boli do fólie zabudované fragmenty ľahko podliehajúce oxidácii a hydrolýze a pri rozpade týchto „spojok“ došlo k rozpadu fólie na drobné kúsky – mikroplasty, a tým vznikol dojem biodegradácie. Najnovším trendom sú biodegradovateľné polyméry, aj tie však majú svoje úskalia. Materiály ako PLA boli navrhnuté na kontrolované kompostovanie vo vyhrievaných kompostéroch, a nie na rýchlu degradáciu v prírode.



Mulčovanie

Mulčovanie alebo pokrývanie pôdy plastovou fóliou (zvyčajne čiernou, priehľadnou alebo bielou) pomáha udržiavať pôdnu vlhkosť znížením výparu z pôdy. Zlepšuje tiež tepelné podmienky pre korene rastlín, zabraňuje kontaktu medzi rastlinou a pôdou a zabraňuje rastu buriny a jej súpereniu o vodu a živiny s kultúrnymi rastlinami.

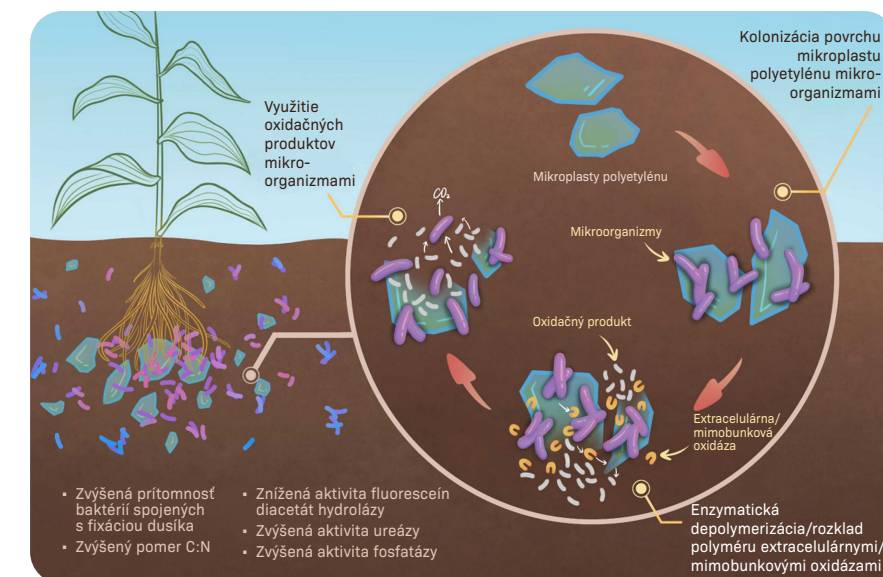


Obr. 29

Kolobeh plastov a mikroplastov z poľnohospodárstva.

K neúmyselnej kontaminácii mikroplastmi môže dôjsť prostredníctvom aplikácie tuhých biologických látok z čistiarní odpadových vôd na poľa. Čistiarenské kaly sa už pomerne dlho používajú v poľnohospodárstve na dopĺňanie živín do pôdy. Hoci sa čistiarenské kaly v súčasnosti aplikujú na menej ako 1 % poľnohospodárskej pôdy v USA, predstavujú významný zdroj mikroplastov. Výskum preukázal spojenie medzi mikroplastmi nachádzajúcimi sa v kaloch z čistiarní odpadových vôd a mikroplastovou kontamináciou na poliach, kde sa tieto kaly používajú ako hnojivo.

V súčasnosti medzi identifikované zdroje mikroplastov v pôde patria aj fólie z fóliovníkov a parenísk a špecifické pôdne melioračné látky, ako sú polyuretánová pena a polystyrénové vločky. Pri extrémnych zrážkach môže dôjsť k záplavám či odtoku dažďovej vody z ulíc, čo spôsobuje ďalšiu migráciu mikroplastov. Okrem toho nepriame zdroje zahŕňajú nelegálne skládky a zavlážovanie vyčistenou odpadovou vodou. Takisto aj komposty pochádzajúce z odpadu z domácností alebo zmiešaného tuhého komunálneho odpadu prispievajú k znečisteniu agroekosystémov plastmi.



Migrácia a zadržiavanie plastov v pôde sa riadi súhrnom vlastností plastov, faktorov prostredia a spôsobom využívania pôdy. Plasty zložené z polymérov odolných proti degradácii majú jedinečné fyzikálne a chemické vlastnosti, ktoré môžu zmeniť základné parametre pôdy. Medzi najrozšírenejšie plasty, ktoré sa nachádzajú v pôde, patria polyetylén (PE), polypropylén (PP) a polyetyléntereftalát (PET). Tieto plasty pochádzajúce z rôznych spotrebiteľských a priemyselných aplikácií významne prispievajú k zaťaženiu životného prostredia. Zloženie týchto plastov určuje ich zotrvávanie v pôde, pričom ich odolnosť proti degradácii predstavuje dlhodobý environmentálny problém.

Potenciálne dôsledky prítomnosti plastov v pôde zahŕňajú zmeny v štruktúre pôdy, v dostupnosti živín a zmeny v mikrobiálnej aktivite. Doteraz bolo potvrdené, že plasty môžu ovplyvniť rýchlosť pohybu vody v pôde, vodozadržnú schopnosť pôdy, objemovú hmotnosť pôdy, intenzitu výparu z pôdy, štruktúru a množstvo pórov, pH pôdy a obsah vodoodolných agregátov. So zvýšením koncentrácie plastov sa objemová hmotnosť pôdy a nasýtená hydraulická vodivosť (rýchlosť pohybu pôdnej vody) znižuje v porovnaní s kontrolnou pôdou (bez plastov). Účinok mikroplastov na tieto ukazovatele môže byť určený typom, tvarom a veľkosťou mikroplastov. Napríklad mikroplasty s podobným tvarom a veľkosťou ako častice pôdy majú menší vplyv na štruktúru pôdy a pohyb vody v nej. Plasty môžu spôsobiť zmenu pH pôdy. Kontaminácia pôdy mikroplastmi z polyetylénu s vysokou hustotou (HDPE) mala za následok zníženie pH o 0,62 jednotky v porovnaní s kontrolou, zatiaľ čo kyselina polymliečna (PLA) zvýšila pH pôdy. Ďalšou potenciálnou hrozbou môže byť zmena mikrobiálneho spoločenstva a obsah organickej hmoty v pôde s plastmi, čím by došlo k ochudobneniu štruktúry pôdy.

Keďže poľnohospodárstvo je vo svojej podstate závislé od úrodnosti pôdy, dôsledky prítomnosti plastov v pôde sú v tomto kontexte mimoriadne dôležité. Potenciálne účinky na poľnohospodárske plodiny zahŕňajú spektrum problémov od zhoršeného príjmu živín a dostupnosti vody až po zmenené mikrobiálne spoločenstvá, ktoré zohrávajú kľúčovú úlohu pri interakciách medzi rastlinami a mikroorganizmami. Plasty prítomné v pôde môžu priamo ovplyvňovať rastliny tým, že upchávajú póry semien, hromadia sa v rastlinných orgánoch a obmedzujú absorpciu živín a vody koreňmi. Nepriamo môžu plasty ovplyvniť rastliny zmenou štruktúry pôdy. Hlavnými kritériami na hodnotenie priameho vplyvu plastov na rastliny sú klíčenie semien a samotný rast rastlín. Viac toxickými v tomto zmysle sú polyvinylchlorid a polyetylén, zatiaľ čo polypropylén či polyetyléntereftalát nemajú až také negatívne účinky. Nepriamy vplyv plastov prostredníctvom zmien v pôdnej štruktúre a zníženia prístupnosti vody v pôde pre rastliny sa prejavuje zmenami v množstve biomasy, zložení pletiva, vlastnostiach koreňového systému a zmenami pôdnej mikrobiálnej aktivity.

Záverom možno konštatovať, že vzájomné pôsobenie plastov a pôdy predstavuje zložitý a naliehavý environmentálny problém. Keďže je nevyhnutné pochopiť celý rozsah tohto javu, je potrebné preskúmať účinky plastov na parametre pôdy a ich následný vplyv na poľnohospodárske plodiny. Tento výskum prispieva k nášmu pochopeniu dynamiky ekosystémov a zdôrazňuje naliehavosť prijatia stratégií na zmiernenie ekologickej stopy plastov v pôde, a tým aj na zabezpečenie globálnej potravinovej bezpečnosti.

Plasty, významný spoločensko-ekonomický fenomén – dobrý sluha, ale zlý pán

Ing. Adrián Ondrovič, PhD.

Ekonomický ústav SAV, v. v. i.

ekonom špecializujúci sa na ekonomickú teóriu, geopolitickú ekonómiu a vplyv ekonomiky na životné prostredie

Plasty sú dennou súčasťou nášho života len niekoľko desaťročí. Ich výroba a využívanie neustále rastie – zväčšuje sa rovnako ich objem, ako aj účely využitia. Sú jednoducho všade a ani si plne neuvedomujeme v akom rozsahu. Sú už aj tam, kde by sme ich nečakali, ba dokonca aj tam, kde ich ani nechceme. Napríklad v našom jedle, v našom tele.

Plastov je mnoho druhov a sú vyrábané z ropy alebo zo zemného plynu, stále však stúpa aj výroba z obnoviteľných surovín. V EÚ až 9 % spotreby zemného plynu je spotrebovaných na výrobu plastov. Výroba plastov je teda existenčne závislá od ťažby nerastných surovín, presnejšie fosílnych palív. To znamená, že petrochemický priemysel, ktorý ich vyrába, je existenčne závislý od ťažobného priemyslu uhl'ovodíkov. Je to priemyselné odvetvie, ktoré svojou veľkosťou, významom a silou nijak nezaostáva za inými výrobnými sektormi. Očakáva sa, že petrochemický priemysel bude v nadchádzajúcich dekádach predstavovať najväčší podiel dopytu na ťažbu fosílnych palív.

Plasty sú ako oheň – dobrý sluha, ale zlý pán. Vo farmácii, medicíne a chémii platí poučka, ktorá hovorí, že všetko je jed, záleží iba na veľkosti dávky. Keďže negatívne vplyvy plastov na prírodu a človeka sú už dávno jednoznačne potvrdené, je namieste otázka, či sa z dobrého sluhu už nestal zlý pán, či sa už ich množstvo okolo nás nestalo jedom, ktorý škodí a zabíja.



SVETOVÁ VÝROBA PLASTOV A ICH DÔLEŽITOSŤ V SLOVENSKEJ EKONOMIKE

Štatistiky celosvetovej výroby a spotreby plastov nie sú jednoznačné, a to z dôvodov zložitosti jednotnej evidencie. Jednoznačne je však možné konštatovať, že ich produkcia stále rastie, i keď v obdobiach hospodárskych kríz produkcia buď poklesla, alebo spomalila tempo rastu. V roku 1950 bola svetová ročná výroba plastov približne na úrovni 2 miliónov ton, v roku 1960 to bolo 8 miliónov ton, v roku 1970 to už bolo 35 miliónov ton. Rast produkcie bol vysoký a o ďalších desať rokov bola výroba v objeme 70 miliónov ton. Hranica 100 miliónov ton bola prekročená v roku 1987. Každoročná výroba stále zvyšovala svoje tempo rastu a v roku 2019 svetová výroba plastov dosiahla takmer 460 miliónov ton. Za obdobie rokov 1950 až 2019 sa celosvetovo vyrobilo približne 9,5 miliardy ton plastov. Kde tie plasty sú, čo sa s nimi stalo?! Je to viac ako jedna tona na každého obyvateľa planéty v súčasnosti. Tento obrovský objem plastov sa nachádza v nejakej podobe v životnom prostredí okolo nás a ovplyvňuje všetok život.

V rámci národného hospodárstva Slovenska majú plasty významnú úlohu. Naša ekonomika je dlhodobo zameraná na výrobu automobilov a tie sa bez plastov nezaobídu. V období rokov 2017 až 2021 počet zamestnancov pracujúcich priamo v odvetví výroby výrobkov z gumených a plastových klesal od približne 32 900 po necelých 30 000 v roku 2021. Je však potrebné dodať, že v týchto štatistikách nie sú zahrnuté malé podniky, ktoré sa zaoberajú spracovaním plastového odpadu a využitím jeho granulátu. Z vybraných odvetví podľa nižšie uvedenej tabuľky výroba výrobkov z gumených a plastových zamestnáva najmenej pracovníkov, ale všetky ostatné odvetvia, možno okrem výroby kovových konštrukcií, od nej existenčne závisia. K ďalším odvetviám, ktoré existenčne závisia od výroby výrobkov z gumených a plastových, patrí, samozrejme, aj potravinársky priemysel. Veď také populárne nápoje ako slovenské minerálne vody sa takmer výhradne balia do plastov. Každodenný život nám ukazuje, že stovky tisíc pracovných miest v slovenskej ekonomike sú priamo závislé od výroby plastov.

PLASTY AKO ZLÝ PÁN

Podstata škodlivosti plastov spočíva v ich chemickom zložení, ktoré sa mení predovšetkým podľa účelu ich použitia.²³ Podľa odhadov je pri výrobe plastov využívaných približne až 13 000 rôznych chemikálií. Z nich je asi 3 200 overených ako chemikálie vzbudzujúce potenciálne obavy, ale toto číslo môže byť vyššie, ak vezmeme do úvahy, že až o 6 000 chemikáliách chýbajú údaje o nebezpečnosti. Okrem toho len 1 % chemikálií používaných v plastoch, ktoré vzbudzujú obavy, podlieha reguláciám. Prakticky všetky chemikálie používané v plastoch predstavujú vážne ohrozenia zdravia a ľudských práv, pretože právo na zdravie a právo na zdravé životné prostredie patria medzi ľudské práva.

²³ Pozri typy polymérov v úvode kapitoly.

Tabuľka 1

Počet zamestnancov vo vybraných odvetviach ekonomiky SR v období 2017 až 2021

ODVETVIE	2017	2018	2019	2020	2021
Výroba motorových vozidiel	76 247	80 043	81 006	79 000	77 373
Výroba strojov a zariadení i. n.	41 365	42 608	42 199	40 594	41 771
Výroba kovových konštrukcií	36 582	38 580	37 367	34 062	33 957
Výroba elektrických zariadení	32 286	33 328	32 565	29 522	30 870
Výroba výrobkov z gumených a plastových	32 871	32 690	32 730	30 720	29 625

Zdroj: Údaje z ročenky SPK (Slovenský plastikársky klaster)

Európska agentúra pre životné prostredie uviedla, že „historické trendy a z nich vychádzajúce predpovede naznačujú, že v nadchádzajúcich dekádach môže znečistenie poklesnúť v určitých regiónoch, ale zároveň znateľne stúpnuť v iných“. Zvyšujúca sa zložitost' chemických zmesí uvoľňovaných do životného prostredia je tiež problémom na celom svete. Existujú jasné dôkazy o škodlivých účinkoch znečistenia na prírodné prostredie, ekosystémové služby a biodiverzitu, napríklad prostredníctvom procesov, ako je eutrofizácia a acidifikácia.²⁴ Znečistenie jednoducho neklesá, iba sa presúva a mení formu. Vo svojej chemickej podstate však zostáva relatívne málo premenlivé. Menia sa výrobky, ale oveľa menej sa menia základné chemické prvky, z ktorých sú vyrábané.

Ani prechod na tzv. zelené plasty nemôže vyriešiť celkový problém s plastmi a plastovým odpadom. V prvom rade je otázne, ako skutočne zelené tie zelené plasty sú a budú, a čo to vlastne znamená, keď hovoríme o zelených plastoch. V druhom rade stále treba množstvo energie a surovín na ich výrobu, čiže časť znečistenia a ničenia prírodného prostredia zostane. Okrem toho hrozí, že ak budú lacné a masívne používané, výrobcovia a spotrebiteľia budú mať tendenciu plytvať. Tak ako sa napríklad plytvá potravinami, z ktorých plastové obaly sa, mimochodom, nezahŕňajú do štatistik plastového odpadu. Čiže zbytočná a neúčelná výroba potravín a s tým spojené zbytočné emisie CO₂ a ďalšie zbytočné ekologické škody.

²⁴ Eutrofizácia je dôsledok príliš veľkého množstva živín prichádzajúcich do vody, čím môže dôjsť k premnoženiu mikroorganizmov, napríklad siníc. Acidifikácia je prílišné okyslenie napríklad pôdy, ide väčšinou o negatívny proces.

Príkladom toho, že zdravšie a zelenšie plasty v skutočnosti zdravšie a zelenšie byť nemusia, je verejne známy prípad plastov bez BPA, tzv. BPA free plastov. Je všeobecne známe, že v EÚ a v ďalších štátoch sveta boli prijaté regulačné opatrenia na obmedzenie a vyradenie chemickej zlúčeniny bisfenol A (BPA), ktorá bola a je využívaná v plastoch v potravinárstve, v kuchynských plastoch či v zubných implantátoch. Bolo preukázané, že táto chemikália poškodzuje endokrinný systém človeka a ostatných živočíchov. Výrobcovia sa využitiu BPA snažili a dodnes sa snažia vyhnúť. Vyvinuli a zaviedli do výrobkov aj náhrady zlúčeniny BPA. Tie sa však ukázali pre zdravie rovnako zlé alebo ešte horšie. Tento príklad ilustruje, aké ťažké je uviesť do života niečo také ako tzv. zelené plasty.

Podľa OECD znečistenie plastmi neúnavne rastie a odpadové hospodárstvo a recyklácia zaostávajú. Celosvetovo len 9 % plastového odpadu sa recykluje, 22 % je nesprávne odpadovo spracovaných alebo leží ako voľný odpad v prostredí, 49 % končí na skládkach, 19 % v spalovniach. V členských štátoch EÚ, ktoré sú zároveň členmi OECD, kam patrí aj Slovensko, je 5 % plastového odpadu zle spracovaného alebo sa nachádza voľne v prostredí, 37 % končí na skládkach, 44 % v spalovniach a 14 % je recyklovaných. Avšak napríklad textil zo syntetiky sa bežne za plast nepovažuje, teda nie je v štatistikách, pričom textilného odpadu je taktiež obrovské množstvo. Rozvinuté bohaté štáty ešte navyše milióny ton plastového a ďalšieho odpadu vyvážajú do chudobnejších štátov, predovšetkým do Afriky a Ázie, kde končia v lepšom prípade na skládkach. Plastový odpad, ktorý sa nachádza voľne v prostredí, postupne degraduje a rozpadáva sa na malé kúsky, na tzv. mikroplasty, ktoré môžu byť také malé, že nie sú viditeľné voľným okom. Prenikajú do tiel živočíchov a ľudí, dokonca až do krvného obehu či placenty, a spôsobujú množstvo zdravotných problémov. Stále sa objavujú nové ďalšie dosahy mikroplastov na život, pričom dôsledky dlhodobej expozície zatiaľ nemôžu byť ani dostatočne preskúmané.

Recyklácia plastov však nie je riešením plastového odpadu, pretože súčasná tzv. recyklácia nie je skutočnou recykláciou. V skutočnosti ide o tzv. downgrading, čiže o degradáciu alebo zníženie kvality suroviny a jej následné opätovné použitie na iný účel, ktoré je zvyčajne použitím posledným.²⁵ Napríklad z plastových fliaš sa vyrobí granulát a vlákna, ktoré sa použijú napríklad pri výrobe textilu alebo izolačných materiálov. Alebo z opotrebovaných pneumatík sa vyrábajú umelé ihriská. Ale aj tento degradovaný materiál má toxické vlastnosti a škodí ľudskému zdraviu a životnému prostrediu. A následne sa už zvyčajne recyklovať nedá, už sa stane odpadom v prírode alebo na skládke.

PLASTY Z POHLADU POLITICKEJ EKONÓMIE

Plasty sú v súčasnosti nenahraditeľné, ale spôsobujú množstvo závažných problémov. Spoločnosti sa však nedarí mnohé z týchto problémov riešiť, a tak vzniká otázka, prečo to tak je. Odpoveď v skutočnosti nie je ťažké nájsť. Je to kapitalizmus, pričom ten náš dostáva ešte prívlastok neoliberálny. Ústrednou in-

²⁵ Pozri kapitolu o recyklácii.

štitúciou kapitalizmu je súkromná firma, ktorej právna definícia jednoznačne hovorí, že zmyslom jej existencie je dosahovanie zisku. Tomuto cieľu podriaďujú súkromné spoločnosti všetky svoje aktivity vrátane tých, ktoré nazývame lobingom, čiže snažia zmeniť verejnú legislatívu vo svoj prospech.

V snahe o maximalizáciu zisku súkromné firmy používajú množstvo prístupov a jedným z nich je minimalizácia nákladov. Napríklad petrochemické firmy prakticky neinvestujú do výskumu škodlivosti svojich výrobkov na zdravie človeka a živočíchov. Nie je dôvod, aby to robili, ak im to zákon vyslovene neprikazuje. A ak by taká povinnosť existovala, vždy je možné lobovať a zákon zmeniť vo svoj prospech.

V trhovej konkurencii súkromné firmy bojujú o transakčné prostriedky so všetkými ostatnými subjektmi trhu a tu je kľúčovým nástrojom cenotvorba. Firmy sa prirodzene snažia ceny tvoriť tak, aby ich zloženie pozostávalo z čo najnižších nákladov a čo najvyššieho zisku. Z týchto dôvodov sa firmy vyhýbajú takej kalkulácii, ktorá by zahŕňala aj náklady, ktoré by mohli byť spojené s ekologickou likvidáciou výrobku, až doslúži. Vo všeobecnosti platí, že súkromné firmy ako trhové subjekty majú stálu tendenciu prenášať, externalizovať, maximum nákladov na spoločnosť alebo iné subjekty a nepreberať pokiaľ možno nijakú zodpovednosť za prípadné škody, ktoré svojou činnosťou spôsobujú. Je to prirodzené správanie vyplývajúce zo samotného zmyslu existencie firmy. Dobrovoľná morálka a zodpovednosť sú v trhovej konkurencii nevýhodou, pretože v konečnom dôsledku zvyšujú náklady a znižujú zisk. To sa týka všetkých firiem vrátane petrochemického priemyslu.

Ďalším dôvodom existencie mnohých problémov s plastmi a, samozrejme, množstva ďalších problémov, s ktorými sa spoločnosť trápí, je ideológia stáleho hospodárskeho rastu. Čo je to vlastne ekonomický rast, ten hrubý domáci produkt, a prečo musí rásť? Zvyšovanie objemu produkcie tovarov a služieb malo význam v obdobiach materiálneho nedostatku a chudoby. V súčasnosti však neexistuje materiálny nedostatok. Výrobkov a tovaru je dnes toľko, že významná časť sa nikdy nespot-



rebuje a ide priamo do odpadu. Aj samotná úroveň spotreby je neraz nadspotrebou, čiže spotrebou nie nevyhnutnou, ale zbytočnou. Stále však existuje chudoba. Ale tá je zapríčinená nespravodlivým systémom prerozdelenia vytvorených hodnôt v spoločnosti. Čiže naša spoločnosť žije paradoxom nadvýroby a nadspotreby súčasne s chudobou. Ešte aj tá Zelená dohoda EÚ vyslovene konštatuje, že je stratégiou ekonomického rastu. Ako je možné stále rásť, čiže vytvárať viac a viac ekonomickej činnosti, a zároveň neničiť planétu rastúcou spotrebou prírodných zdrojov a energie, s čím nevyhnutne súvisí znečistenie životného prostredia?! Ako je možné stále ekonomicky rásť a zároveň nebyť nemorálnou konzumnou spoločnosťou, ktorá likviduje budúcim generáciám podmienky dobrého života?! Ekonomický rast je exponenciálna funkcia, čo znamená, že dosahovaný rast časom predstavuje stále väčší prírastok, a to znamená stále rastúcu spotrebu prírodných zdrojov. A v prípade Slovenska zároveň prakticky pri dlhodobom stálom počte obyvateľov. Príroda má len obmedzenú kapacitu neobnoviteľných zdrojov a obmedzenú produkčnú kapacitu obnoviteľných zdrojov. Príroda má len obmedzenú absorpčnú kapacitu znečistenia a obmedzenú kapacitu svojej obnovy. Exponenciálny ekonomický rast žiadne obmedzenia nepozná. Tu leží príčina, prečo v budúcnosti nevyhnutne dôjde k zmene dogmy ekonomického rastu a dôjde aj k poklesu využívania plastov a ich výroby. V inštitucionálnej konštrukcii súčasnej spoločnosti a neoliberalnej ideológii hospodárskeho rastu pramení množstvo vážnych spoločenských problémov a konfliktov. Sú však nevyhnutnou súčasťou tohto spoločenského usporiadania a nie je možné ich od seba oddeliť.



PLASTY AKO DOBRÝ SLUHA

V mnohých oblastiach nášho života sú plasty zbytočné, nepotrebné a vieme sa bez nich zaobísť. Vieme ich nahradiť inými materiálmi, prípadne vieme zmeniť svoje správanie a potreba náhrady môže zaniknúť. Ale sú oblasti života, kde plasty slúžia dobre. Sú napríklad veľmi dôležitou súčasťou zdravotníckych potrieb, rôznych zdravotníckych zariadení, zdravotných pomôcok pre pacientov. V socialistickom Československu bola veda a výskum na vysokej úrovni a v tom období vzniklo množstvo svetových vynálezov a inovácií. Jedným z nich bol vynález mäkkej očnej kontaktnej šošovky.²⁶ Vynález špeciálneho polymérového gélu, ktorý umožnil ich výrobu, bol v oblasti optiky prelomový, čo vyvolalo záujem o túto technológiu z celého sveta. Vedecké a výskumné kapacity nasmerované na využitie plastov v zdravotníctve majú nepochybne väčší zmysel z pohľadu kvality života našej spoločnosti, ako napríklad len produkovanie čoraz väčšieho množstva obalov a konzumného tovaru. Súčasným príkladom pokorčilých aplikácií polymérov môžu byť cielene smerované liečivá, 3D tlač orgánov, kryoprotektívne polyméry alebo enkapsulácia pankreatických buniek na liečbu diabetu.²⁷

Oblasti, kde plasty môžu aj naďalej zohrávať viac pozitívnu úlohu, je viacero. Dôležité je, aby plnili spoločensky prospešnú funkciu a aby ich nebolo príliš veľa. V takých prípadoch prichádza do úvahy aj využitie prírodného kaučuku. Napríklad potravinárstvo stále hľadá nové plasty, ktoré by mali určité antibakteriálne vlastnosti, aby potraviny boli trvanlivejšie.

Základným kritériom budúcnosti plastov v živote našej spoločnosti by malo byť kritérium spoločenského šťastia. Pokiaľ ich miesto v našich životoch bude prispievať k šťastnému životu ľudí, majú plasty zmysel. Len čo začnú negatívne vplývať na šťastie spoločnosti napríklad zvýšenou chorobnosťou, je potrebné ich zo života odstrániť. V súčasnom spoločenskom zriadení však takýto prístup môžu zvoliť iba občania sami ako spotrebiteľia. Z tohto dôvodu je nevyhnutné [samo]vzdelávanie obyvateľstva o pozitívach a negatívach plastov.

Život na vidieku – bližšie k pôde, k vode, k rastlinám, k zvieratám, bližšie k divej prírode – pomáha ľuďom udržať si zmysel pre prirodzenosť a lepšie si uvedomovať naše prepojenie ako Homo sapiens s prírodným prostredím, od ktorého sme existenčne závislí. Toto uvedomenie má človek v silne urbanizovanom prostredí často oslabené a je viac náchylný ku konzumnému životnému štýlu, ktorý je často prejavom statusového súperenia a kompenzáciou nenaplnenosti života medziludskými vzťahmi a nedostatku prepojenia s prírodným prostredím. Široko vnímané spoločenské šťastie by malo byť preto jediným kritériom a zároveň regulátorom existencie plastov v našom živote.

²⁶ Pozri úvod, Otto Wichterle.

²⁷ Výskum týkajúci sa pankreatických buniek, kompatibilizácie implantátov, kryoprotektív alebo častíc pre transport liečiv prebieha aj na Slovensku, napríklad v Ústave polymérov SAV, v. v. i.

Sláva a bieda recyklácie

RNDr. Dmitrij Bondarev, PhD.

Ústav polymérov SAV, v. v. i.

chemik so zameraním na štúdium polymérov, od návrhu ich štruktúry až po degradáciu

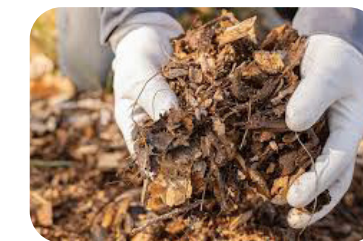
NAJLEPŠÍ ODPAD JE TAKÝ, KTORÝ NEVZNIKNE. VEDA RIEŠI VEĽA PROBLÉMOV, ALE TREBA ZAČAŤ U SEBA... VYBERIEM SI POHODLIE, KONZUM ALEBO UDRŽATEĽNOSŤ A ZODPOVEDNÉ SPRÁVANIE?

TREBA SA ZAMYSLEŤ, AKÉ POLYMÉRY A PLASTY POTREBUJEME A BEZ AKÝCH SA OBÍDEME. A TO PLATÍ I O JEDLE, AUTOCH, STAVBÁCH, LIEKOKH...



Známe logo s tromi šípkami v kruhu, ktoré predstavujú recykláciu, videl už takmer každý. Logo vymyslel Gary Anderson v roku 1970 v rámci súťaže, ktorú vyhlásila spoločnosť Container Corporation of America. Áno, primárnym cieľom bolo apelovať na spotrebiteľov, aby sa nebáli používať „recyklovaný“ materiál, a zároveň bolo logo vytvorené tak, aby trochu zavádzajúco naznačovalo, že pri správnom nakladaní s odpadom je možné tento materiál používať stále. Je nepochybne dobré naučiť sa využívať odpadové materiály, ktorých je vďaka abnormálnej a často nezmyselnej spotrebe vo svete čoraz viac. Poďme sa však pozrieť na to, aké je to v skutočnosti triediť, opätovne používať a recyklovať odpadové plasty.

Najväčšími zdrojmi odpadu sú obalové materiály, stavebné materiály a textil – a koľko ľudí vie, že syntetické vlákna (PES, PA) sú v skutočnosti plasty a malo by sa s nimi tak aj zaobchádzať. Na Slovensku len



Obr. 31

Životný cyklus papiera v kocke. Papier sa skladá z polymérnych vlákien, to je podobné s PET alebo iným syntetickým polymérom. Kvalita vlákien sa znižuje a ich úplná a „nekonečná“ recyklácia nie je možná. Odpad je možné zhodnotiť. Naopak, sklo a hliník sa recyklujú oveľa ľahšie.

z obalových materiálov pochádza približne 25 kg plastového odpadu na obyvateľa ročne. Ďalšie kilogramy predstavujú textil, stavebný odpad, priemyselné obaly, plasty v poľnohospodárstve. Nie je to zdanlivo veľa, ale musíme brať do úvahy, že plasty sa veľmi dlho rozkladajú a mnohé z nich sú prakticky nerecyklovateľné, nespáliteľné a obsahujú toxické prísady (aditíva).

Najlepšie je ilustrovať cestu odpadu na niekoľkých známych polymérnych materiáloch.

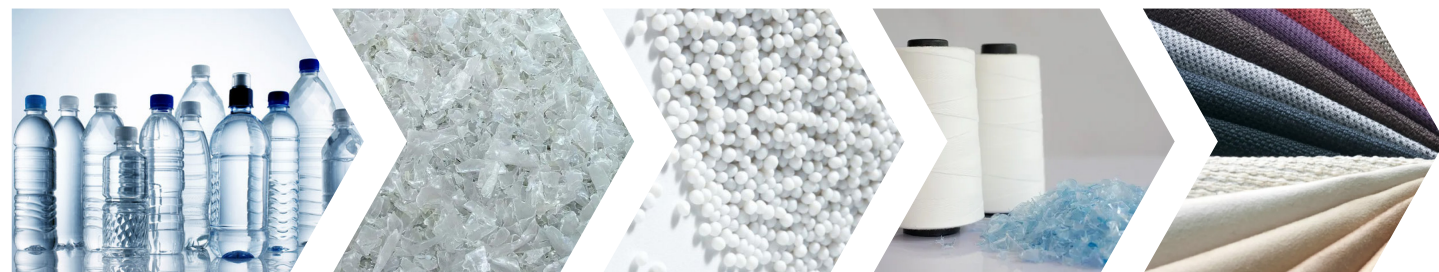
Typický biopolymérny materiál pozostávajúci z celulózy, ktorý sa vyrába najmä z drevnej hmoty, je papier. Ako však už vieme (pozri kapitolu *Biopolyméry*), celulóza je polymérne vlákno a v procese spracovania výrobkov sa skrakuje a degraduje a následne vzniká odpad. Takže buď pridáme k novej surovine druhotnú surovinu, alebo sa zmierime s poklesom kvality vlákna a postupne prejdeme od kvalitného panenského papiera ku kartónom od vajec, pri ktorých sa diskutuje o tom, či ich hodiť do modrého kontajnera, alebo ich spáliť či kompostovať.

Pokúsime sa načrtnúť, ako spracovať a prípadne využiť plastový odpad pomocou niekoľkých široko používaných materiálov.



PET – POLYETYLÉNTEREFTALÁT

Áno, obsahuje ftalát, známy endokrinný disruptor, ale je súčasťou chemickej štruktúry a neuvolňuje sa bez toho, aby sa materiál rozkladal napríklad pri neodbornom spaľovaní. K oveľa väčšiemu uvoľňovaniu ftalátov dochádza v prípade PVC, kde ftalát pôsobí ako zmäkčovadlo. PET je plast, s ktorým sa stretávame každý deň. Používa sa nielen na fľaše, ale aj na textil. Je zaujímavé, že fľaše na nápoje sa vyrábajú z PET predovšetkým preto, že PET drží bublinky a lepšie vyzerá. Inak by sa mohli používať oveľa lacnejšie a lepšie spracovateľné plasty ako polypropylén. Predtým sa PET odpad spracovával len premenou na menej kvalitný materiál, napríklad textilné vlákna. V súčasnosti sa v posledných rokoch zvyšuje objem PET, ktorý sa po pomerne dlhom spracovaní vracia späť do fliaš. Časť PET môžeme vyčistiť a znovu z neho vyrobiť fľaše alebo ho pridať do panenského PET. Tento proces je však náročný na vodu, energiu a chemikálie. Hoci voda je plne obnoviteľný zdroj, spotreba vody je jedným z argumentov proti používaniu sklenených fliaš; na ich umývanie sa spotrebuje dostatok vody. Ale na umytie a čistenie PET a ďalších drvených plastov sa tiež používa ohromné množstvo vody. Bez ohľadu na použitú technológiu sa znižuje kvalita polymérnych vlákien. Ak sa materiál nedá použiť na výrobu novej PET fľaše, dá sa použiť na textilné vlákna a ďalej napríklad na izolačné hmoty, potom nasleduje skládka alebo spaľovňa.



Použitú plastovú fľašu sa odvádzajú zo skládok a vytriedia sa podľa farby a typu plastu, čím sa zabezpečí kvalita konečného materiálu.

Odstránia sa z nich etikety, umyjú sa, rozdrvia a potom sa spracujú na vločky.

Vločky prechádzajú druhým tavením. Vyrábajú sa z nich konzistentne tvarované pelety.

Pelety sa roztavia a vyrobia sa z nich polyesterové vlákna. Tieto vlákna môžu mať rôznu hrúbku a dĺžku v závislosti od požiadaviek výrobcu.

Hotové polyesterové vlákna sa následne používajú na výrobu tkanín. Tento proces môže zahŕňať tkanie alebo pletenie. Tieto textilie môžu byť ďalej upravené procesmi, ako sú farbenie, potlač atď.

Vyrábať textil z fľaše môže na prvý pohľad vyzeráť dobre, ale predstavte si, že ak ročne spotrebujete 365 PET fliaš, môžete z nich vyrobiť približne 90 tričiek. Ruku na srdce, potrebujete toľko nových tričiek ročne? Je dôležité si uvedomiť, že aj výroba prírodných a syntetických vlákien je veľmi náročná na spotrebu vody a energie a o využívaní textilného odpadu sa veľa nehovorí. A väčšina ľudí ani nevie, že textil zo syntetických vlákien vlastne patrí do žltého koša. Žiaľ, extrémna spotreba v oblasti módy a odievania je smutnou skutočnosťou. Dôležité je, že pranie (a sušenie) oblečenia zo všetkých vlákien je spolu s opotrebovaním pneumatík, ktorému sa venujeme v kapitole *Mikroplast – môžu byť malé častice veľký problém?*, najväčším zdrojom mikroplastov.

Slovensko nedávno doplnilo systém zálohovania sklenených fliaš o PET a hliníkové plechovky, čím sme sa stali jedným z priekopníkov a inšpiráciou napríklad pre Spojené kráľovstvo. A napríklad v susednej Českej republike sa o zavedení zálohovania plastov a hliníka stále diskutuje.

Systematickejší zber odpadu rieši prvý krok v spracovaní odpadu. Odpad sa musí zbierať a podľa možnosti triediť. Potom sa môžeme pokúsiť časť odpadu spracovať a zhodnotiť a spaľovať a skládkovať len to, čo naozaj nevieme (doteraz) spracovať.



PVC – ALEBO POLYVINYLCHLORID

Celosvetová produkcia predstavuje 30 miliónov ton a zatiaľ nie sme schopní efektívne využiť alebo spracovať odpad z tohto materiálu. Ide o obsah chlóru, ktorý je súčasťou štruktúry a tvorí viac ako 50 % hmotnosti. To bráni tomu, aby sa materiál napríklad spaľoval. Pri spaľovaní by sa uvoľnilo veľké množstvo toxických látok. Samozrejme, toxické látky sa uvoľňujú aj pri spaľovaní dreva a iných plastov, ale tam je to skôr problém nastavenia spaľovacieho procesu. Spaľovanie plastov alebo (ako sa moderne nazýva) energetické zhodnocovanie je však pomerne účinný proces a je prekvapujúce, že sa na Slovensku nevyužíva vo väčšej miere.

Ďalším problémom PVC je obsah zmäkčovadiel a iných prísad. Tento problém sa netýka len PVC. Typickým zmäkčovadlom obsiahnutým v PVC je etylhexylftalát. Aj keby sme chceli spracovať PVC bez spaľovania, museli by sme zmäkčovadlá alebo iné prísady nejakým spôsobom odstrániť a to je technicky, ekonomicky a ekologicky náročné, pretože je potrebné veľké množstvo rozpúšťadiel a energie.

Štiplavý zápach a zelený plameň sú znakmi „čistenia“ medených káblov pred prechodom do výkupu surovín. Zelenú farbu spôsobujú ióny medi.



HDPE



LDPE



PP

HDPE/LDPE/PP

Takzvané polyolefíny, materiály vyrobené len z uhlíka a vodíka. Najpoužívanejšie plasty HDPE a LDPE sú varianty polyetylénu a líšia sa štruktúrou reťazca. PP alebo PPP je polypropylén. Typickým výrobkom je vrečko na pečivo, téglík na jogurt alebo vodovodná rúrka. Sú to lacné materiály a vyrábajú sa z monomérov, ktoré boli predtým odpadom z krakovania ropy. V prípade týchto plastov je spaľovanie dobrým riešením odpadu, ak máme príliš rôznorodú zmes alebo znečistený plast alebo ak znečistenie nie je rizikové pre spaľovanie (papier, zvyšky jedla alebo tráva). Ale, samozrejme, ak sme schopní odpad nejakým spôsobom vytriediť a nájsť napríklad PP rovnakého typu a veku, môžeme ho použiť na výrobu nového výrobku alebo na prídanie do primárneho (nového) polyméru.

Práve stav polyméru je rozhodujúci pre jeho ďalšie použitie. Žiaľ, príliš degradované reťazce strácajú svoje mechanické a iné vlastnosti. A aj keď sme schopní účinne vytriediť príslušný typ plastu na triediacej linke, nie je jednoduché určiť stav materiálu. Nielenže materiál môže byť degradovaný, ale plasty zvyčajne pochádzajú od rôznych výrobcov a môžu sa líšiť svojimi vlastnosťami. Patria sem detaily nielen v dĺžke reťazca, ale aj kontaminácia ťažkými kovmi alebo organickými látkami z výroby.

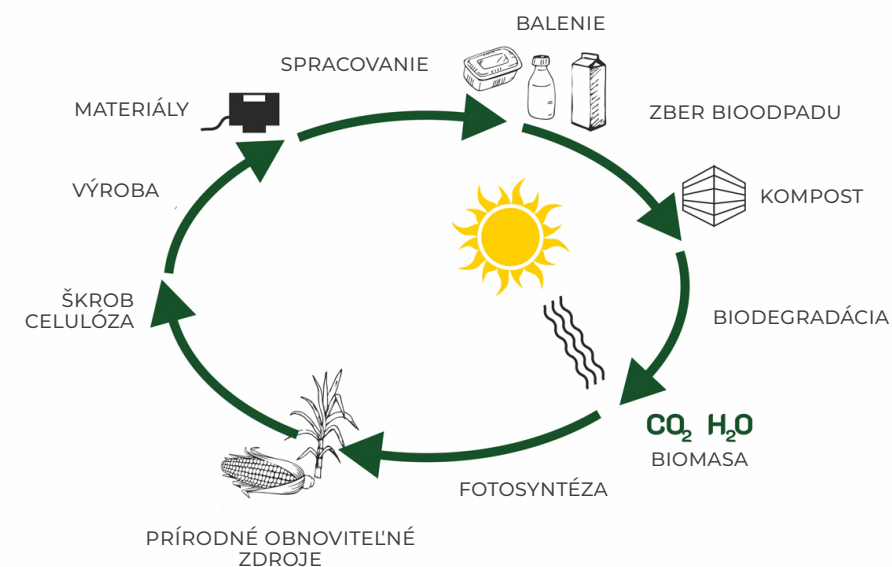


PLA

PLA – POLYLAKTID ALEBO KYSELINA POLYMLIEČNA

PLA je syntetický plast vyrobený z prírodnej suroviny kyseliny mliečnej, len mierne spracovanej na dimér.

Výsledný produkt sa často klasifikuje ako bioplast, ale je len biologicky odbúrateľný, biokompatibilný (*Polymers 2021, 13(10), 1544; doi.org/10.3390/polym13101544*), preto sa pomerne často používa na výrobu rôznych pohárov, fólií a iných obalov s tým, že sa potom kompostuje. Tým sa síce rieši odpad, ale v skutočnosti vznikajú výrobky na jedno použitie, čo tiež nie je úplne racionálne. Plasty z fosílnych zdrojov sú



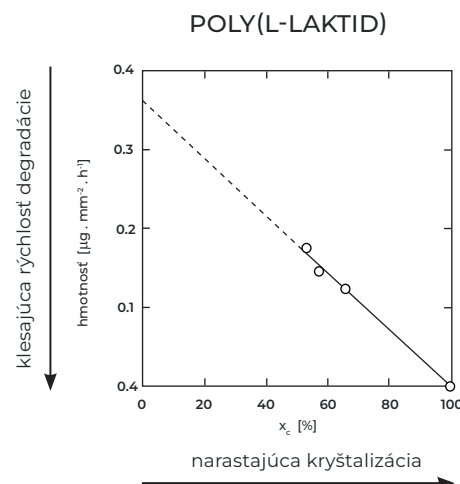
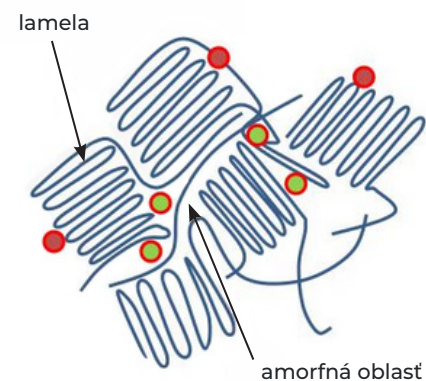
Obr. 32

Ukážka životného cyklu polymliečnej kyseliny.

síce tzv. neobnoviteľné, ale odpad z nich sa dá zvyčajne aspoň raz použiť. Problémom bioplastov je aj to, že zatiaľ neexistuje kontrolovaný zber PLA a iných bioplastov aj „bioplastov“, a ak sa do dávky čistého PET dostane nejaký bioanalóg PET (alebo PET s PVC obalom), môže to znehodnotiť celú dávku materiálu na ďalšie spracovanie. V súčasnosti sa čoraz viac skúmajú tzv. biokompozity a PLA je dobrým kandidátom. V biokompozite sú obe zložky, t. j. matrica aj plnivo (pozri kapitolu *Kompozity*), vyrobené z biomateriálov. Tak je napríklad možné kombinovať niektoré vlákna alebo plnivo a plast PLA. Tým sa dosiahne napríklad nižšia spotreba PLA, ale aj zlepšenie niektorých úžitkových vlastností vďaka vláknam. Výhodou biokompozitu je, že je kompostovateľný alebo inak biologicky rozložiteľný a nie je potrebné oddeľovať zložky ako v prípade kompozitu s fosílnou polymérou matricou. Pre zhodnocovanie odpadových kompozitných materiálov vo všeobecnosti je separácia zložiek pomerne dôležitá. Na výrobu zvyčajne potrebujeme materiál s definovaným zložením a spracovateľskými vlastnosťami. Vstrekovanie plastov obsahujúcich vlákna je jednoducho technicky pomerne zložité. Aby ste si lepšie predstavili, aké náročné je oddeliť zložky kompozitu, predstavte si žuvačku vo vlasoch. Polymér a vlákna.

Na obrázku 33 je znázornená jedna z nevýhod biodegradácie. Polyméry, ktoré majú amorfnú štruktúru, t. j. reťazce nie sú také usporiadané, sú oveľa lepšie rozložiteľné. To umožňuje enzýmom lepšie atakovať substrát, ktorý majú degradovať. No kryštalické materiály nedegradujú tak ľahko. V súčasnosti prebieha-

KRYŠTALIZÁCIA POLYMÉROV



Obr. 33

Vplyv makroštruktúry polyméru na biodegradáciu.

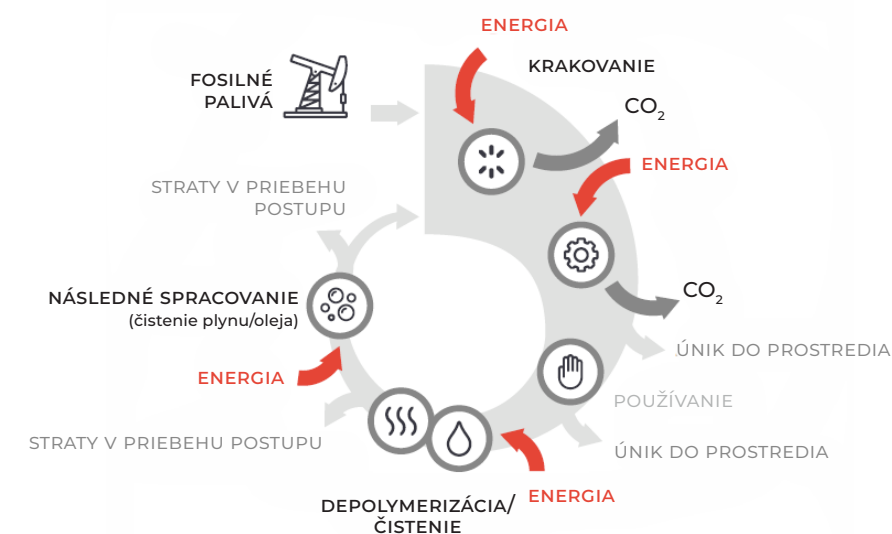
Zdroj: Tsuji H., Miyauchi, S. (2021) Polymer degradation and Stability 71, 415.

jú diskusie a hodnotenia na vnútroštátnej úrovni a na úrovni EÚ v oblasti recyklácie a iného nakladania s odpadmi. Patrí sem aj smernica o spaľovaní (citujúc nariadenie EP a Rady o obaloch a odpadoch z obalov, ES), ktorá prakticky zastaví skládkovanie materiálov s určitou výhrevnosťou, t. j. papiera, dreva, ale najmä plastov. Bude preto väčší tlak na triedenie a zhodnocovanie odpadu. Podobné diskusie prebiehajú aj v súvislosti s tzv. bioplastmi, keďže toto označenie bolo veľmi zneužívané a je potrebné reflektovať aj spätnú väzbu od prevádzkovateľov kompostární, ktorí deklarovali nízku biologickú rozložiteľnosť niektorých materiálov na báze napríklad PLA a ich kontamináciu nerozložiteľnými plastmi a kompozitmi. Podniky často odmietajú prijímať takýto odpad.

EXISTUJE NIEKOĽKO VARIANTOV RIEŠENÍ

Zníženie spotreby je úplný základ, ale je ťažko presaditeľné v čisto konzumnej spoločnosti (pozri kapitolu o ekonomických aspektoch). Pravdepodobne najúčinnjším spôsobom by bola kombinácia viacerých prístupov. Napríklad (i) určitá regulácia, t. j. úplný zákaz používania určitých plastov alebo aspoň v určitých aplikáciách. Napríklad PVC. Určite (ii) lepšie informovanie verejnosti o tejto problematike, k čomu by mala prispieť aj táto publikácia. Reálny pohľad na obehové hospodárstvo rôznych surovín, nielen plastov, je nevyhnutný. To znamená, že triedenie odpadu je len začiatkom procesu a že účinnosť triedenia a ďalšieho spracovania je relatívne malá. Podľa niektorých údajov (www.sako.cz) sa na ďalšie spracovanie

vytriedi len približne 50 % odpadu a zvyšok sa musí spáliť alebo skládkovať. Kal (vedľajší produkt čistenia plastov) je tiež produktom spracovania odpadu, ale môže sa použiť ako plnivo do iných plastov alebo dokonca tehlových materiálov. Ďalším dôležitým faktorom je, že spracovanie odpadu znižuje kvalitu materiálu, a preto nie je možný úplný cyklus. Okrem toho si každé spracovanie vyžaduje viac alebo menej energie a to môže byť v budúcnosti problém, pretože aj ekologická energia má svoje nevýhody. So spotrebou energie súvisia (iii) alternatívne technológie, ako je tepelné spracovanie odpadu alebo pyrolýza či spracovanie rozpúšťadlom (pozri ďalej).



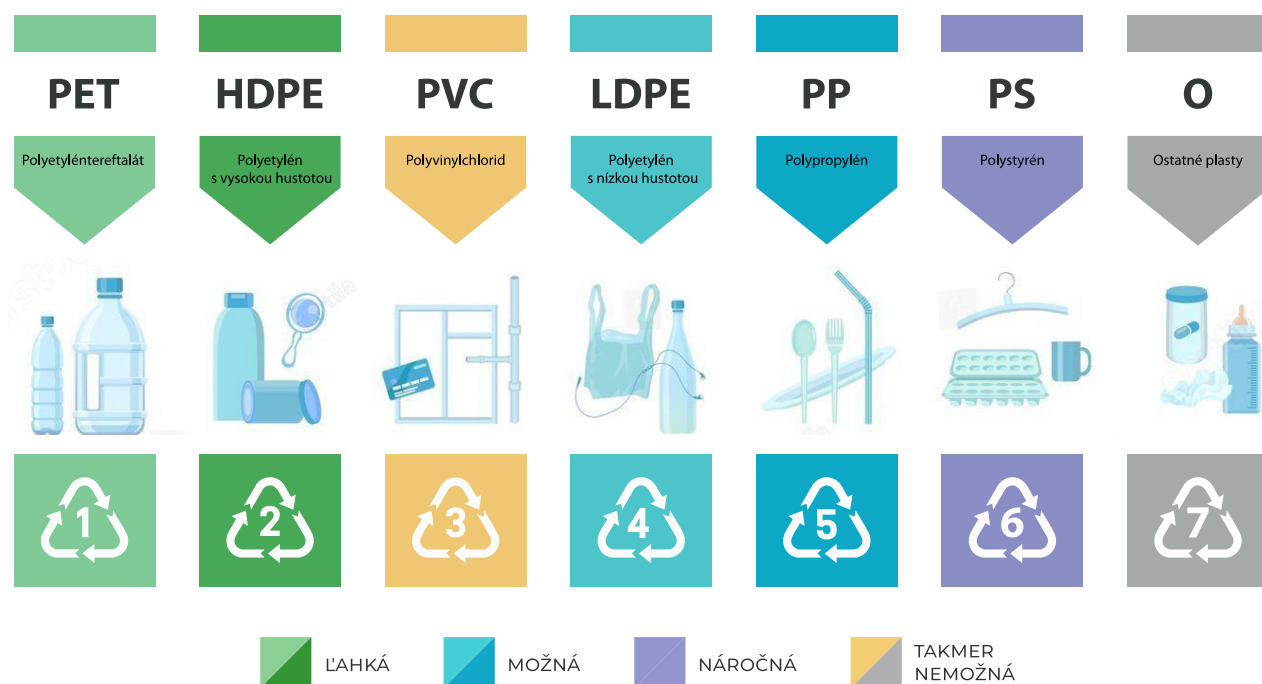
Obr. 34

Realistickejšia schéma kolobehu plastov.

Určite by bolo vhodné lepšie označovať plasty a znížiť počet druhov materiálov, aby sa zohľadnili výhody spracovania odpadu. Súčasný označovanie symbolmi a rozdelenie do siedmich kategórií je nedostatočné a nepresné, pretože nehovorí nič o prídavných látkach (farbivách) ani o tom, ako sú zmesi plastov zložené. Okrem toho vycvičené oko pracovníka na linke, spektrometer alebo pozorovanie často miniatúrnych recyklačných značiek nestačí na presnú identifikáciu materiálu v triediarni a nevytriedený materiál sa musí skládkovať, spaľovať alebo práčne pyrolyzovať či inak chemicky upravovať. Teoreticky by bolo možné do plastov nejakým spôsobom zakódovať „výstražné“ značky, ktoré by indikovali prítomnosť halogénov (chlór,

bróm) alebo toxických prísad. Pravdepodobne by bolo možné použiť nejaké jednoduché optické značky (napr. fluorescenčné), ktoré by boli ľahko zistiteľné aj pri nízkych koncentráciách a niesli by informáciu o type plastu. Výberom typu značky by bolo možné určiť aj vek materiálu alebo jeho generáciu (či ide o panský alebo recyklovaný plast). Takéto označovanie by výrazne pomohlo pri rozhodovaní, čo s plastom ďalej.

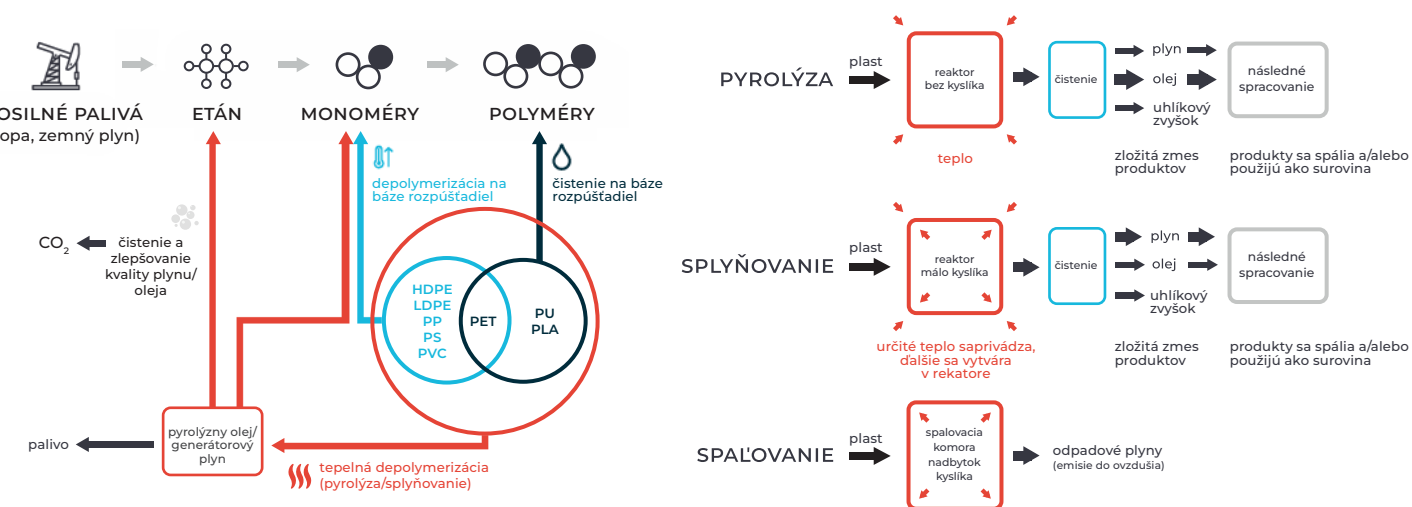
Väčšina ľudí nemá problém s triedením odpadu a pravdepodobne by nemala problém ani s jedným typom viečka nádoby na nápoje. Prečo práve toto? Pri spracovaní zohráva úlohu farba. Zatiaľ čo sklo z fliaš je takmer neobmedzene recyklovateľný materiál, tmavé sklo sa ťažko bieli. To isté platí aj pre plasty a vzhľadom na komplikácie pri spracovaní a zistené a možné chyby farieb by bolo vhodnejšie obmedziť sa na číre fľaše a jednu alebo dve farby s jednotným typom farbiva a používať nefarbené viečka. Prísady, ako sú farbivá a stabilizátory, sa totiž musia odstraňovať rozpúšťadlami a väčšina plastov sa rozpúšťa len v organických a toxických rozpúšťadlách, ktoré sa musia ťažko regenerovať, a napriek tomu sa nedá zabrániť úniku. Proces čistenia plastového odpadu rozpúšťadlami je tiež energeticky náročný.



Obr. 35

Porovnanie obťažnosti spracovania plastového odpadu.

Tepelné spracovanie polymérov alebo pyrolýza je relatívne nová oblasť (pozri úvod a preteky vo výstavbe na Slovensku). Princíp pyrolýzy je načrtnutý na obrázku 36 a viac nájdete na stránke.²⁸ Pyrolýza sa uskutočňuje buď len vysokou teplotou, alebo kombináciou teploty a katalyzátora, preto je energeticky náročná. Pri pôsobení tepla (a katalyzátora) sa plast rozkladá na fragmenty s menšou molekulovou hmotnosťou. Takéto látky môžu byť buď monoméry opätovne použiteľné pri výrobe polymérov (ale to je skôr zanedbateľné), alebo iné organické látky s rôznou pridanou hodnotou od olejov vhodných na spaľovanie až po chemické látky zaujímavé pre iné výrobky. Nevýhodou takýchto procesov je však energetická náročnosť. Vyžaduje sa zahrievanie na pomerne vysoké teploty. Použitie katalyzátorov síce môže znížiť energetickú náročnosť, ale katalyzátory sú relatívne drahé a trpia prítomnosťou zložiek, ako sú dusík, fosfor, chlór (pozri problémy s PVC) a ďalšie prvky, ktoré sa bežne vyskytujú aj v čistých uhľovodíkových plastoch ako zložky kompozitov, potlače alebo prísady alebo jednoducho kontaminácia z potravín alebo výrobkov v obaloch.



Obr. 36

Všeobecná schéma postupov chemickej recyklácie.

Chemická recyklácia plastov v komerčnom meradle bola vyskúšaná približne pred 50 rokmi, ale zatiaľ sa vo veľkom rozsahu neujala. Experimentálne údaje nie sú bežne publikované, ale vo všeobecnosti tepelné spracovanie plastov nie je ich depolymerizáciou, t. j. rozkladom na monoméry. Napríklad pri relatívne jednoduchom PP sa tvoria veľké množstvá benzénu, xylénu, toluénu a polycyklických aromatických uh-

²⁸ chemicalengineeringworld.com/plastic-to-fuel-pyrolysis-process/

ľovodíkov (PAU).²⁹ Pri PVC vzniká indén, naftalén a alkylované naftalény.³⁰ Všetky tieto produkty pyrolýzy sú zdraviu škodlivé, niektoré z nich sú také škodlivé, že sa vážne uvažuje o prísnej regulácii miestnych teplární.



Obr. 37

Automatizované triedenie odpadu.

Zdroj: Odvoz a spracovanie odpadu SAKO Brno

²⁹ Williams and Williams, The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor, J. Chem. Tech. Biotechnol. 1997, 70, 9-20 Scheirs, J., Kaminsky, W., 2006. Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK. doi.org/10.1002/0470021543

³⁰ Citované v Scheirs, Karminsky, 2006





AUTORI

RNDr. Dmitrij Bondarev, PhD. • RNDr. Mária Bučková, PhD.
Mgr. Agáta Karčová, PhD. • Mgr. Ivan Klbik • RNDr. Katarína Kozics, PhD.
MSc. Karina Lincaierová • Ing. Peter Machata, PhD.
Ing. Adrián Ondrovič, PhD. • Mgr. Andrea Puškárová, PhD.
Ing. Peter Šurda, PhD.

ODBORNÝ GARANT PROGRAMU OTVORENÁ AKADEMIA

Mgr. Michal Kšiňan, PhD.

JAZYKOVÁ KOREKTÚRA

PhDr. Sibyla Mislovičová

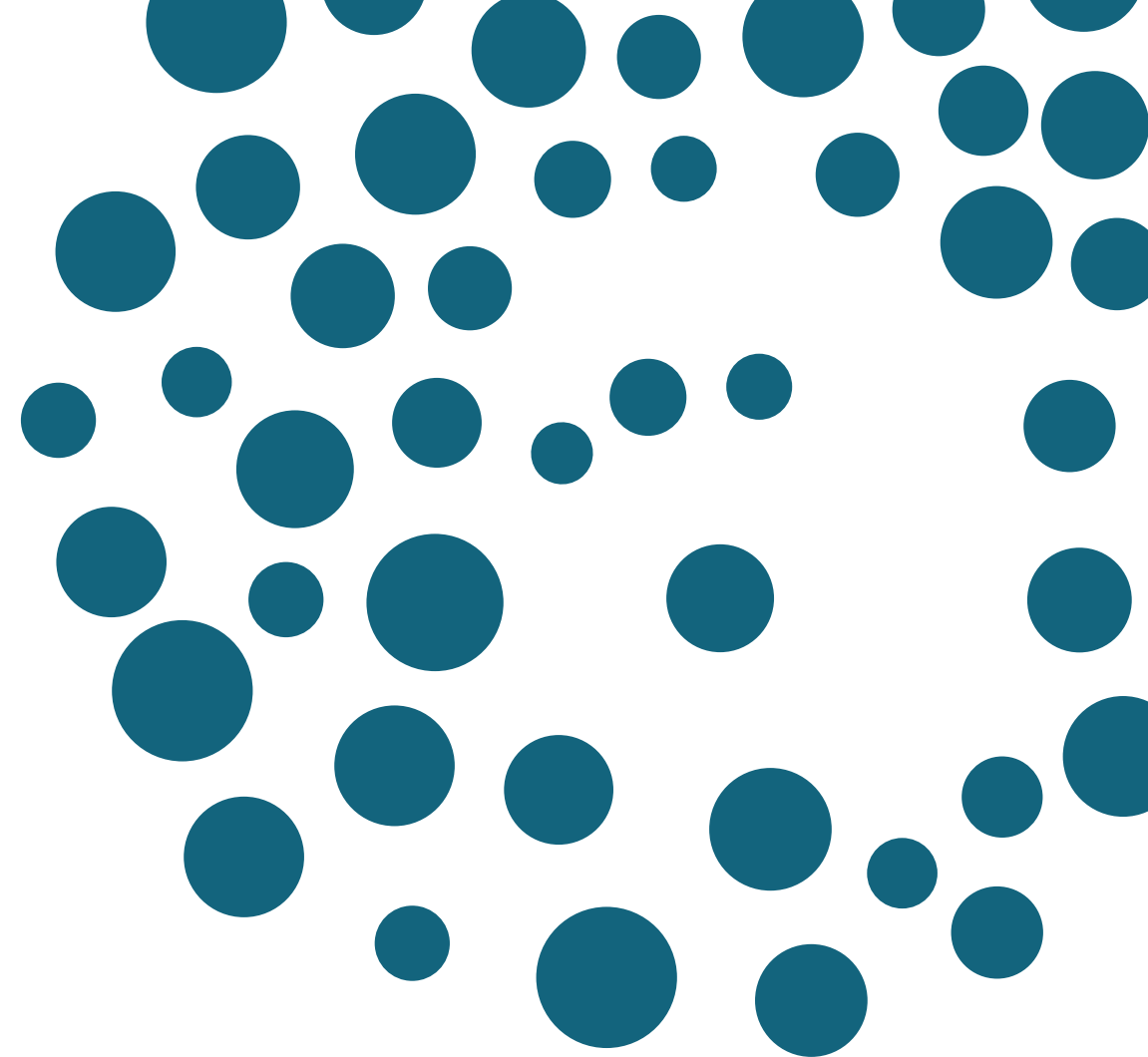
GRAFICKÝ DIZAJN & DTP

RNDr. Gabriela Obadalová

VYDAVATEĽ

Slovenská akadémia vied
Štefánikova 49
814 38 Bratislava
www.otvorenaakademia.sk

ISBN 978-80-974295-8-4





SLOVENSKÁ AKADÉMIA VIED

Štefánikova 49
814 38 Bratislava

www.otvorenaakademia.sk