

# Oznaczanie udziału surowców odnawialnych w polimerowych materiałach opakowaniowych

Hanna Żakowska<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.227](https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.227)

**Streszczenie:** Przedstawiono wyniki oceny materiałów opakowaniowych pod względem zawartości w ich budowie izotopu węgla <sup>14</sup>C, świadczącej o udziale surowców odnawialnych w procesie wytwarzania badanych polimerów. Badania stanowiły wstępny etap działań zmierzających do opracowania systemu certyfikacji materiałów opakowaniowych, służącego szeroko pojętej ochronie środowiska.

**Słowa kluczowe:** polimerowe materiały opakowaniowe, surowce odnawialne, metoda C-14.

## Determination of the contribution of renewable resources in polymeric packaging materials

**Abstract:** The results of the evaluation of <sup>14</sup>C carbon content in packaging materials, indicating the contribution of renewable resources in the manufacturing of the studied polymers, have been presented. This study was the initial stage of the efforts towards the development of certification system for packaging materials, which can be used in a wide-ranging environmental protection.

**Keywords:** polymeric packaging materials, renewable resources, C-14 method.

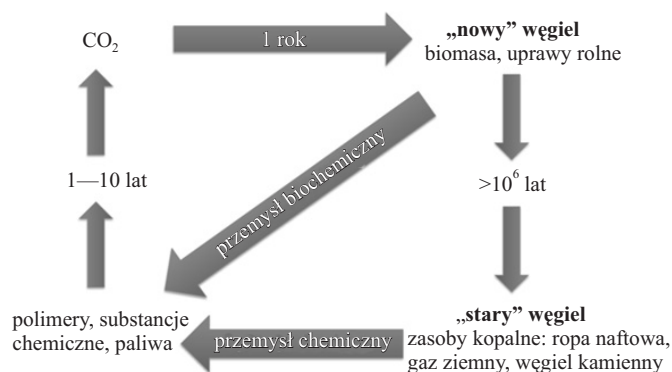
Związane z ochroną środowiska wymagania prawne wprowadzone dla wszystkich rodzajów opakowań, obowiązują w Unii Europejskiej od 1994 r. Określono je na podstawie wytycznych zawartych w Dyrektywie 94/62/EC [1], a koncentrują się głównie na problemie ograniczenia negatywnego wpływu odpadów opakowaniowych na środowisko. Kilkanaście lat temu sformułowanie tych wymagań stało się kamieniem milowym w gospodarce odpadami opakowaniowymi. Zmieniło filozofię myślenia o odpadach, wprowadzając zasady zapobiegania ich powstawaniu, a także ograniczania masy odpadów poprzez zmniejszenie masy opakowań do minimum niezbędnego ze względów użytkowych. Oznaczało to w praktyce również projektowanie i wytwarzanie opakowań dostosowanych do przemysłowych metod odzysku (w tym recyklingu).

Obecny stan wiedzy pozwala jednak na stwierdzenie, że negatywny wpływ opakowań na środowisko może mieć miejsce również w innych fazach ich cyklu życia, nie tylko na etapie zagospodarowania odpadów. Istotnym narzędziem wykorzystywanym w badaniach opakowań pod względem zastosowanych rozwiązań technicznych i materiałowych, w najmniejszym stopniu oddziałujących na środowisko, jest znormalizowana metoda oceny cyklu życia (LCA) [2]. Cyklem życia opakowań określa się kolejne, powiązane ze sobą procesy – począwszy od pobrania ze środowiska surowców do wy-

tworzania opakowań, poprzez fazę produkcji i dystrybucji, aż do etapu powstania odpadów opakowaniowych oraz procesów ich odzysku i/lub unieszkodliwiania. Wyniki oceny LCA wytyczają nowe kierunki w projektowaniu opakowań. Jednym z takich kierunków jest szersze wykorzystanie źródeł odnawialnych. Jak wskazują dokonane już oceny cyklu życia, materiały opakowaniowe wytwarzane z surowców pochodzenia roślinnego cechują się korzystniejszymi dla środowiska wskaźnikami „carbon footprint”, gdyż organizmy roślinne zawierające chlorofil absorbują z powietrza CO<sub>2</sub>, konieczny w procesie fotosyntezy, wydzielając przy tym tlen. Stwierdzenie to potwierdzają oceny LCA prowadzone w COBRO – Instytucie Badawczym Opakowań. Przykładowo, porównanie opakowań termoformowanych z różnych materiałów polimerowych: poli(tereftalanu etylenowego) (PET), poli(tereftalanu etylenowego) z udziałem surowca z recyklingu (PET/RPET), polilaktydu (PLA) i polipropylenu (PP), prowadzi do wniosku, że największą wartość wskaźnika „carbon footprint” wykazują opakowania z PET (ponad 90 kg CO<sub>2</sub> eq/1000 opakowań), najmniejszą natomiast opakowania z PLA (ponad 57 kg CO<sub>2</sub> eq/1000 opakowań). Wartości wskaźnika w przypadku opakowań z PP oraz PET/RPET kształtują się na poziomie ok. 72 kg CO<sub>2</sub> eq/1000 opakowań [3].

Celem pracy była ocena udziału surowców odnawialnych w wybranych polimerowych materiałach opakowaniowych. Niezbędny element takiej oceny stanowiły badania zawartości w materiale węgla organicznego a w tym badania zawartości węgla „starego” i „nowego”.

<sup>1)</sup> COBRO – Instytut Badawczy Opakowań, ul. Konstancińska 11, 02-942 Warszawa, e-mail: [ekopack@cobro.org.pl](mailto:ekopack@cobro.org.pl)



Rys. 1. Ogólny obieg węgla [4]

Fig. 1. Global carbon cycle [4]

Opakowaniowe tworzywa polimerowe można podzielić na materiały zbudowane ze „starego” lub „nowego” węgla (rys. 1). Wiek węgla w tym wypadku dotyczy czasu potrzebnego do uzyskania surowca do produkcji danego materiału. Tradycyjne tworzywa polimerowe wytwarzane z ropy naftowej zawierają węgiel, który powstał miliony lat w długotrwałych procesach geologicznych. Materiały uzyskane z roślin uprawianych w rolnictwie (kukurydza, trzcina cukrowa, ziemniaki itd.) a także z odpadów z przemysłu rolno-spożywczego, zawierają węgiel, w przypadku którego cykl obiegu w przyrodzie trwał maksymalnie kilka lat. W odniesieniu do materiałów wytwarzanych z drewna, wiek zawartego w nich węgla można szacować na maksymalnie kilkadziesiąt lat.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### Materiały

Do badań wytypowano różne materiały opakowaniowe, zestawione w tabeli 1, wytwarzane z ropy naftowej (źródła nieodnawialne) lub z surowców roślinnych (źródła odnawialne).

Tabela 1. Badane materiały opakowaniowe

T a b e l e 1. Tested packaging materials

Materiał polimerowy	Źródło surowca	Opis
Folia celulozowa Natureflex	odnawialne	biodegradowalna folia z regenerowanej celulozy
PE-LD	nieodnawialne	folia opakowaniowa
EPS	nieodnawialne	spieniony polistyren pochodzący z kubków do napojów
Folia Ecor	nieodnawialne	folie poliolefinowe z dodatkiem węglanu wapnia
Biotrem	odnawialne	otręby pszenne stanowiące materiał naczyń jednorazowego użycia
Granulat PLA NatureWorks 2002D	odnawialne	materiał do wytwarzania sztywnych folii do termoformowania

#### Metoda badań

Do oceny udziału surowców odnawialnych (biomasy) w materiałach opakowaniowych wykorzystano badania zawartości „nowego” węgla (por. rys. 1), którego wiek wynosi kilka – kilkadziesiąt lat, oparte na metodzie węgla C-14 (metoda zegara izotopowego ze wskaźnikiem izotopowym <sup>14</sup>C) opracowaną przez Willarda Libby’ego i współpr. w 1949 r. (Libby otrzymał za tę pracę Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii w 1960 r.) [5].

W górnych warstwach atmosfery, pod wpływem neutronów promieniowania kosmicznego, cały czas zachodzi proces przemiany <sup>14</sup>N w radioaktywny <sup>14</sup>C, w myśl reakcji:



Izotop węgla <sup>14</sup>C rozprzestrzenia się następnie równomiernie w atmosferze i pod postacią ditlenku węgla wchodzi na drodze różnych procesów metabolicznych (proces fotosyntezy, oddychania, odżywiania itd.) do organicznego obiegu węgla w przyrodzie. Żywe organizmy absorbują węgiel <sup>14</sup>C z atmosfery podczas metabolizmu. Dopóki organizm żyje, wymienia materię z otoczeniem, dzięki temu stosunek ilości węgla radioaktywnego <sup>14</sup>C do stabilnego <sup>12</sup>C w materii żywej jest podobny do stosunku ilości tych izotopów w atmosferze. Sytuacja zmienia się jednak, gdy organizm umrze, wówczas ustaje metabolizm a zatem i absorpcja <sup>14</sup>C. Od tej chwili wymiana nie zachodzi, a izotop węgla <sup>14</sup>C ulega rozpadowi. Jego udział w ciągu 5730 lat zmniejsza się o połowę (okres połowicznego rozpadu) [6]. Proces ten ilustruje rys. 2.

Rys. 2. Zawartość węgla <sup>14</sup>C w organizmach żywych i obumarłychFig. 2. Carbon <sup>14</sup>C content in living and dead organisms

Zanik izotopu <sup>14</sup>C w odniesieniu do jego początkowej ilości przedstawia tabela 2.

Obecnie udział izotopu radioaktywnego węgla, odniesiony do całości węgla w atmosferze ziemskiej oraz wodach powierzchniowych jest rzędu jednego atomu <sup>14</sup>C na bilion (10<sup>12</sup>) wszystkich atomów węgla (stężenie 1 ppt). Wartość ta jest zmienna w czasie, gdyż zależy od

stężenia węgla w atmosferze oraz natężenia promieniowania kosmicznego.

**T a b e l a 2.** Spadek udziału izotopu  $^{14}\text{C}$  po obumarciu organizmu [6]

**T a b l e 2.** Decrease of the isotope  $^{14}\text{C}$  ratio with time after organism's death [6]

Czas od śmierci organizmu, lata	Względna ilość izotopu $^{14}\text{C}$ , %
0	100,00
1	99,99
2	99,98
5	99,94
10	99,88
20	99,76
50	99,40
100	98,80
200	97,61
500	94,14
1 000	88,62
2 000	78,54
5 000	54,67
10 000	29,89
20 000	8,94
50 000	0,24

Metoda  $^{14}\text{C}$  jest wykorzystywana w wielu dziedzinach nauki, a w szczególności w archeologii i geologii, w badaniach służących określeniu wieku różnych obiektów i znalezisk. W ostatnich latach znalazła również zastosowanie w oznaczaniu zawartości frakcji biomasy w różnych materiałach, zgodnie z normą ASTM D6866-2011, a także we wszystkich rodzajach paliw wtórnych (SRF), zgodnie z normą EN 15440:2011.

Do oznaczania zawartości „nowego” węgla w wytypowanych materiałach opakowaniowych (zawartość źródeł odnawialnych), zastosowano metodę  $^{14}\text{C}$ , zgodnie z normą ASTM D6866. Uzyskane wyniki mają postać

proporcji: ilość izotopu węgla  $^{14}\text{C}$  do ilości węgla organicznego. Z tego względu oznaczano również zawartość węgla organicznego [7]. W polimerowych materiałach opakowaniowych związki węgla mogą występować w formie:

– nieorganicznej (węglany, wodorowęglany itd., pochodzące z substancji dodawanych w celu modyfikacji właściwości);

– organicznej (różnego rodzaju związki organiczne ze źródeł nieodnawialnych i odnawialnych).

Oznaczenia zawartości izotopu  $^{14}\text{C}$  oraz całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC) w badanych materiałach opakowaniowych wykonano w laboratorium COBRO, przy użyciu analizatora węgla FLASH 2000 firmy Thermo Scientific.

Zawartość „nowego” węgla określano metodą radiowęglową wykorzystując technikę akceleratorową (AMS), w Poznańskim Laboratorium Radiowęglowym, za pomocą akceleratorowego spektrometru masowego typu 1.5 SDH-Pelletron Model „Compact Carbon AMS” nr ser. 003, wyprodukowanego w 2001 r. przez National Electrostatics Corporation, Middleton (USA).

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Oznaczoną całkowitą zawartość węgla, całkowitą zawartość węgla organicznego (TOC) oraz zawartość węgla „nowego” zestawiono w tabeli 3.

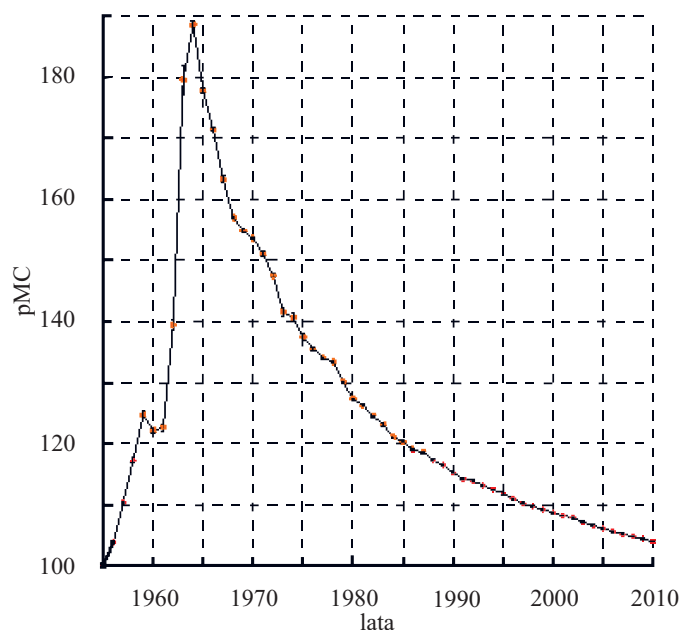
Największą wartością TOC charakteryzowały się próbki materiałów polimerowych otrzymywanych z ropy naftowej: EPS (91 %) oraz PE-LD (85 %), natomiast TOC materiałów wytwarzanych z surowców pochodzenia roślinnego wynosiła: folii celulozowej – ok. 42 %, Biotremu – ok. 38 %. W polilaktydzie otrzymywanym w wyniku polikondensacji kwasu mlekowego, uzyskiwanego ze skrobi kukurydzianej metodą fermentacji bakteryjnej [8], całkowita zawartość węgla organicznego wynosiła 50 %. Dane zawarte w tabeli 3 wskazują, że udział izotopu węgla  $^{14}\text{C}$  w folii celulozowej Biotrem oraz w granulacie z PLA, jest większy niż we współczesnej biosferze (100 pMC). Zawartość  $^{14}\text{C}$  w atmosferze przekra-

**T a b e l a 3.** Oznaczone wartości całkowitej zawartości węgla, całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC) oraz zawartości węgla  $^{14}\text{C}$

**T a b l e 3.** Determined values of the total carbon, total organic carbon (TOC) and the carbon  $^{14}\text{C}$  content

Próbka	Całkowita zawartość węgla, %	Całkowita zawartość węgla organicznego (TOC), %	Zawartość węgla $^{14}\text{C}$ (AMS), pMC*)
Folia celulozowa Natureflex	42,86 ± 0,01	41,70 ± 0,19	108,33 ± 0,43
Folia polietylenowa PE-LD	85,31 ± 0,16	85,44 ± 0,05	<0,22
Spieniony polistyren EPS	91,57 ± 0,16	91,40 ± 0,18	0,27 ± 0,07
Folia poliolefinowa z węglanem wapnia	50,47 ± 0,02	49,63 ± 0,11	0,82 ± 0,08
Biotrem	43,30 ± 0,11	37,96 ± 0,58	109,65 ± 0,35
Granulat PLA 2002D	50,27 ± 0,04	50,35 ± 0,19	105,73 ± 0,35

\*) pMC (percent modern carbon) – procent „nowego” węgla.



Rys. 3. Zawartość węgla  $^{14}\text{C}$  w powietrzu atmosferycznym w latach 1955–2010. Źródło: Goslar T. dane Poznańskiego Laboratorium Radiowęglowego

Fig. 3. Carbon  $^{14}\text{C}$  content in the atmosphere in years 1955–2010. Source: T. Goslar data Poznan Radiocarbon Laboratory

czająca 100 pMC i obserwowana od 1953 r., była skutkiem przeprowadzonych prób termojądrowych, maksimum (ok. 180 pMC) osiągnęła w 1963 r., a od tamtego czasu stopniowo spada (rys. 3). Uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że zawarty w badanych materiałach węgiel organiczny był asymilowany z atmosfery w ciągu ostatnich dziesiątków lat.

W przypadku folii polietylenowej, spienionego polistyrenu i poliolefin z udziałem węglanu wapnia uzyskano najmniejsze zawartości  $^{14}\text{C}$ , z przedziału 0,2–0,8 pMC, co świadczy o tym, że wymienione materiały polimerowe są zbudowane przede wszystkim ze „starego” węgla. Można stwierdzić zatem (por. tabela 2), że atomy węgla  $^{14}\text{C}$  uległy połowicznemu rozpadowi, a wiek organizmów, z których powstał surowiec (ropa naftowa) do produkcji badanych polimerów można szacować na ponad 50 tys. lat.

#### PODSUMOWANIE

Przedstawione badania prowadzono w ramach realizowanego w COBRO projektu badawczego pt.: „System mechatroniczny do badania wpływu zawartości surowców odnawialnych na właściwości wytrzymałościowe materiałów opakowaniowych”, sfinansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki. Badania stanowiły wstępne prace w ramach działań mających na celu wprowadzenie w Polsce systemu certyfikacji materiałów opa-

kowaniowych i opakowań, pod względem udziału w nich źródeł odnawialnych. System ten, wzorem systemu niemieckiego i belgijskiego [9] opiera się na metodzie oznaczania zawartości izotopu węgla  $^{14}\text{C}$  zależnej od wieku organizmu. Paliwa kopalne wykazują bardzo niski poziom zawartości węgla  $^{14}\text{C}$ , ponieważ przez tysiące lat izotop ten ulegał rozpadowi. Polimerowe materiały opakowaniowe wytwarzane ze współcześnie uprawianych surowców roślinnych charakteryzują się natomiast wysokim poziomem zawartości izotopu  $^{14}\text{C}$ .

Odpowiedzialność za środowisko naturalne i troska o to, aby przyszłe pokolenia mogły korzystać z jego dobrodziejstw, stała się jednym z ważniejszych wyzwań XXI w. Coraz liczniejsza grupa klientów świadomie rezygnuje z konsumpcyjnego stylu życia na rzecz zachowań proekologicznych i takiego podejścia oczekuje od producentów różnych towarów. Wiele towarów stojących na półkach sklepowych, zwłaszcza żywność ekologiczna, może być postrzeganych przez pryzmat opakowania. Z tego względu dla konsumentów może mieć znaczenie dodatkowe oznaczenie na opakowaniu świadczące o tym, że materiał wyprodukowano z udziałem surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych.

#### LITERATURA

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 94/62/WE z dnia 20 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych (Dz. Urz. WE L 365, 31.12.1994, L 284, 31.10.2003, L 47, 18.02.2004, L 70, 16.03.2005).
- [2] Żakowska H., Ganczewski G.: „Environmental trends in packaging. LCA and „carbon footprint” for selected types of consumer bags” w „Current Trends in Commodity Science. Environmental and Market Research”, Zeszyty Naukowe 216/2011 (red. Foltynowicz Z., Witczak J.), Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań 2011, str. 79–88.
- [3] Żakowska H., Ganczewski G., Nowakowski K.: „Ocena cyklu życia (LCA) opakowań termoformowanych wykonanych z PLA, PET, RPET i PP” w „Materiały opakowaniowe z kompostowalnych tworzyw polimerowych” (red. Kowalczyk M., Żakowska H.), COBRO, Warszawa 2012.
- [4] Narayan R.: „Biodegradability – facts and claims”, COBRO 2nd Conference the Future of Biodegradable Packaging, Warszawa 29 września 2009.
- [5] Wielka encyklopedia PWN, Warszawa 2005.
- [6] Walanus A., Goslar T.: „Datowanie radiowęglowe”, Wydawnictwo AGH, Kraków 2009.
- [7] Kopcewicz J.: „Podstawy biologii roślin”, PWN, Warszawa 2012.
- [8] Duda A., Penczek S.: *Polimery* 2003, 48, 16.
- [9] Żakowska H.: „Przemysł Opakowań w Polsce. Stan. Perspektywy. Oferta” (red. Wasiak W.), PIO, 2012, str. 53–61.

Otrzymano 22 I 2013 r.