

Univerzita Hradec Králové

Přírodovědecká fakulta

Katedra biologie

Biodegradace plastů

Bakalářská práce

Autor:	Klára Katonová
Studijní program:	B1501 Biologie
Studijní obor:	Systematická biologie a ekologie
Vedoucí práce:	RNDr. Alena Myslivcová Fučíková, Ph.D.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že jsem v seznamu použité literatury uvedla všechny prameny, z kterých jsem vycházela.

V Hradci Králové dne

Klára Katonová

Poděkování

Děkuji vedoucí mé bakalářské práce, RNDr. Aleně Myslivcové Fučíkové, Ph.D., za pomoc a ochotu, která mi byla poskytnuta během zpracování této práce. Dále děkuji svým nejbližším za trpělivost a podporu, kterou mi poskytovali po celou dobu studia.

Anotace

Katonová, K. *Biodegradace plastů*. Hradec Králové, 2019. Bakalářská práce na Přírodovědecké fakultě Univerzity Hradec Králové. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Alena Myslivcová Fučíková, Ph.D. 57p.

Tato práce se zabývá možnostmi degradace plastů pomocí mikroorganismů. V první části práce je uvedeno rozdělení plastů, jejich vlastnosti a množství plastů, které zůstává v přírodě. Dále je rozebírán dopad plastů na životní prostředí a organismy. Pozornost je věnována především mikroorganismům a jejich enzymům, které jsou schopny plasty rozkládat a také biorozložitelným plastům.

Klíčová slova:

plasty, biodegradace, bakterie, enzymy

Annotation

Katonová, K. *Biodegradation of plastics*. Hradec Králové, 2019. Bachelor Thesis at Faculty of Science University of Hradec Králové. Thesis Supervisor RNDr. Alena Myslivcová Fučíková, Ph.D. 57p.

The purpose of this study are the microorganism driven plastic waste degradation options. The 1st part introduces plastics differentiation, their properties and quantities left in nature. The 2nd part deals about the impact of plastics on the environment and on organisms. The focus is mainly put on microorganisms and their plastic degradation able enzymes and on biodegradable plastics.

Keywords:

plastics, biodegradation, bacteria, enzymes

Obsah

Úvod.....	8
1 Polymery	10
1.1 Vlastnosti a rozdělení polymerů	10
1.2 Historie využívání polymerů.....	13
1.3 Přírodní polymery	14
1.3.1 Přírodní kaučuk.....	14
1.3.2 Polysacharidy	14
1.3.3 Bílkoviny	16
1.3.4 Přírodní polyestery.....	16
1.3.5 Zvláštní biopolymery	17
1.4 Biodegradovatelné polymery.....	17
1.4.1 Biodegradovatelné polymery minerálního původu	18
2 Plasty.....	20
2.1 Přehled nejběžnějších plastů.....	21
2.2 Plasty v číslech	22
2.2.1 Produkce plastů.....	22
2.2.2 Produkce plastového odpadu.....	23
2.3 Plasty v životním prostředí	24
2.3.1 Mikroplasty	25
2.3.2 Nanoplasty.....	28
3 Biodegradace plastů	29
3.1 Faktory ovlivňující biodegradaci.....	29
3.2 Průběh biodegradace.....	30
3.3 Bioodbouratelné plasty	34
3.3.1 Technologie ECM.....	35
3.3.2 Anaerobní trávení	35
3.3.3 Význam bioodbouratelných plastů	36
3.3.4 Pokrok ve výrobě plastů	36
3.3.5 Organismy degradující bioodbouratelné polymery	38

3.4 Biodegradace syntetických plastů	41
3.4.1 Polymerové směsi	42
3.4.2 Mikroorganismy degradující syntetické polymery	43
3.5 Věrohodnost laboratorních testů	50
Závěr	52
Seznam použité literatury	53
Seznam obrázků a grafů	57

Úvod

Slovo plast pochází z řeckého “plastikos”, to znamená schopné tvarovat do různých tvarů a velikostí (1). Plasty denně používáme, vyskytují se všude okolo nás a život bez nich je pro nás již nepředstavitelný. Lze z nich totiž vyrobit téměř cokoliv. Možná i proto množství nově vyrobených plastů každým rokem narůstá (2). S tím narůstá i množství plastového odpadu, který se těžko odbourává a hromadí se tak v životním prostředí, kde ohrožuje fungování ekosystémů. Např. předpokládaná životnost plastové lahve z polyethylentereftalátu (PET) se uvádí od 27 do 93 let při 100% vlhkosti (3). Ze souše se plast dostává do vody. Malé kousky plastů jsou řekami unášeny a putují do oceánů, kde se hromadí a vznikají obrovské zóny plastů nazývané jako “garbage patches”.

Stále více se proto provádí výzkumy, které by umožnily vyvinout plně biodegradabilní plasty a testují se organismy a podmínky, které by umožnily degradaci plastů syntetických. Biodegradace, tedy rozklad materiálu činností mikroorganismů, se jeví jako slibná metoda, která by mohla pomoci s plastovým odpadem. Plasty se vyrábí také z obnovitelných zdrojů, např. cukru nebo kukuřice (4). Takové plasty se označují jako bioplasty. Existují dvě skupiny biodegradovatelných plastů: bioplasty vyrobené částečně či úplně z obnovitelných zdrojů nebo plasty vyrobené z ropy, s přidanými aditivami pro podporu biodegradace (5). Nejvíce plastů se ale stále vyrábí čistě z fosilních zdrojů.

Skutečnosti, že byl plast nalezen i na člověkem neosídlených částech Země, že se hromadí v oceánu, tělech živočichů, pro které představuje nemalé nebezpečí a ohrožuje i zdraví člověka, svědčí o nutnosti zabývat se touto problematikou. Plasty představují vážný problém pro živočichy i pro člověka.

V této práci jsou nejprve popsány polymery jako takové, jejich rozdělení a obecné vlastnosti, které mají vliv na jejich chování v životním prostředí a na průběh biodegradace. Následuje kapitola plasty, jejich přehled a výskyt v přírodě. Dalším tématem je biodegradace. Právě na ni je v této práci kladen největší důraz. Nejvíce mě zajímalo, které mikroorganismy se na degradaci syntetických a

biodegradovatelných plastů podílejí a do jaké míry jsou schopny na plasty působit. Jaké poznatky týkající se této problematiky máme a zda bychom se v budoucnu díky této metodě mohli hromadění plastů v životním prostředí vyvarovat. Formou rešerše jsou v této práci shrnuty poznatky a výsledky výzkumů a pokusů, které byly do současné doby zatím publikovány.

1 Polymery

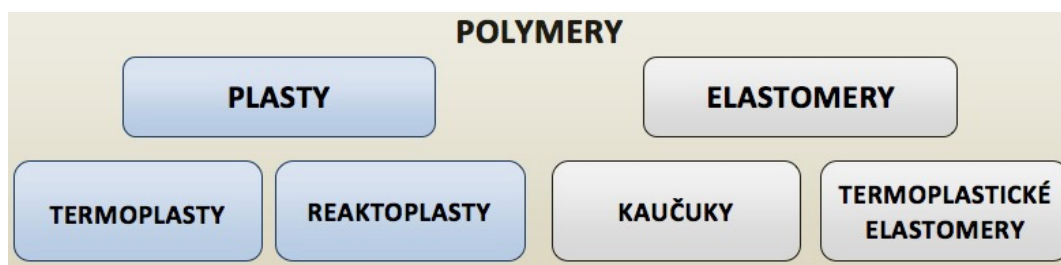
Slovo polymer pochází z řeckého *poly* (mnoho) a *meros* (část). Jsou složeny z velkých molekul s mnoha atomy – makromolekul. Vznikají spojením velkého množství menších jednotek – monomerů (6). Jedná se o chemické vysokomolekulární látky, které ve svých obrovských molekulách obsahují atomy uhlíku, vodíku, kyslíku, dusíku, chloru a jiných prvků (7). Z důvodu výhodných vlastností, které umožňují vyřešení problémů s materiály, jsou klasické (kovy, sklo, keramika, dřevo, přírodní kaučuk, aj.) a drahé či vzácné materiály nahrazovány právě polymery. Snadno se zpracovávají a umožňují tak rychlou a levnou výrobu běžných předmětů (8).

1.1 Vlastnosti a rozdělení polymerů

Chování polymerů je ovlivněno chemickým složením a vnitřní stavbou (v případě polymerů nadmolekulární strukturou). O vlastnostech materiálu rozhoduje tvar a délka makromolekul a síly působící mezi nimi (7).

Páteř řetězce (hlavní řetězec makromolekul) tvoří atomy uhlíku, na které se váží další atomy – vodík, kyslík, dusík, chlor, atd. Chemická struktura řetězce ovlivňuje vlastnosti polymerů (9). Molekuly jsou spleteny dohromady a působí mezi nimi van der Waalovy síly. Výsledkem je pevný a tvarovatelný materiál (1).

Dle technických vlastností se polymery rozdělují na elastomery, což jsou elastické polymery, které je možné deformovat malou silou, po deformaci se vrací jejich původní tvar a rozměry (např. pryž z kaučuku). Další skupinou jsou plasty (plastomery), u kterých deformace přetrvává, i když deformující síla přestane působit, je tedy nevratná. Plasty se dělí na termoplasty, které zahříváním měknou, je možné je tvarovat a při zchlazení jsou provedené změny vratné (např. polyethylen, polypropylen, polystyren) a reaktoplasty, které není možné opětovným zahříváním roztavit (např. epoxidová pryskyřice) (8, 7). Toto rozdělení můžeme vidět na obrázku (Obr. 1).



Obr. 1: Rozdělení polymerů

Pokud jsou molekuly termoplastů zahřáty, ztrácí svoje zauzlení a van der Waalsovy síly přestávají působit. Vzájemné oddalování molekul způsobuje změnu z pevného stavu na stav tekutý, aniž by se vazby rozbily. Reaktoplasty (dříve termosety) jsou po rozpuštění tvarovány do různých tvarů. Po rozpuštění už zůstávají stále pevné a rozpouštět a tvarovat je dále nelze. U reaktoplastů totiž, kromě zauzlení a van der Waalsových sil, působí mezi molekulami ještě křížové vazby, které se při jejich zahřátí (např. při vulkanizaci gumy) rozdělují a rozpouštěním se mění na jinou hmotu (1).

Vlastní použití polymeru je dáno jeho přechodovými teplotami: teplotou tání, při které se pevná fáze mění v kapalnou a je charakteristická především pro ¹ semikrystalické polymery a teplotou skelného přechodu, charakteristickou zejména pro ² amorfní polymery, při které se mění stav hmoty (7). Nad touto teplotou se polymer nachází mezi stavem kapalným a sklovitým (kaučukovitým), pod touto teplotou je ve stavu sklovitém a je tvrdý a křehký (10).

Jednou z charakteristik polymerních materiálů je tzv. houževnatost. Ta souvisí s nadmolekulární strukturou a přechodovými teplotami. Houževnatost je možné měnit např. přidáváním změkčovadel a plniv (7). Přidáváním změkčovadel k polymeru se zvyšuje jeho houževnatost, tažnost a pružnost, naopak se snižuje jeho tvrdost a křehkost. Zpracovatelnost polymeru je tak snazší (8).

¹ Makromolekuly semikrystalických polymerů obsahují části uspořádané (krystality) a části neuspořádané v amorfním stavu (10).

² Makromolekuly amorfních polymerů vypadají jako náhodně zapletená klubka (10).

Nejvyšší teplotní roztažnost mají amorfnní polymery, nižší teplotní roztažnost mají semikrystalické polymery a nejnižší reaktoplasty (obsahují v molekule silné vazby). V porovnání s kovy jsou polymery elektricky nevodivé a slabě tepelně vodivé, proto jsou využívány jako tepelné izolátory (7).

Čistý plast je chemicky netečný a ve vodě nerozpustný, proto se dá považovat za netoxický. Monomery, které se pro jeho výrobu používají, toxické být mohou. Ke zlepšení pružnosti, odolnosti a dalších specifických vlastností se k polymerům přidávají aditiva. Přítomnost aditiv může způsobovat toxicitu plastu. Plastifikátory, též změkčovadla, (adipáty a ftaláty) se přidávají ke křehkým plastům. Změkčovadla, barviva a chemikálie, díky kterým jsou plasty ohnivzdorné a odolné vůči UV záření, se z plastu mohou uvolňovat do okolního prostředí, protože mají nízkou molekulovou hmotnost a nejsou chemicky vázané k polymeru. Např. z polystyrenových potravinových obalů se uvolňují látky, které ovlivňují hormonální soustavu a jsou pravděpodobným karcinogenem (1).

Pokud na polymer působí chemická látka, platí, že čím je tato látka složením odlišnější, tím jí polymer lépe odolává (7).

Působení povětrnostních vlivů, způsob a intenzita mechanického namáhání ovlivňuje životnost polymerních materiálů. Polymerní materiály podléhají procesu stárnutí, které se projevuje na vlastnostech materiálu a způsobuje změny nadmolekulárních struktur (makroskopické vlastnosti). Dalším faktorem, který způsobuje stárnutí, je také sluneční záření, kterému velmi podléhají polyolefiny (7), tedy PE, PP a další (8).

Syntetické plasty přirozeně biodegradovatelné nejsou, zatímco přírodní plasty se vyrábějí z obnovitelných zdrojů v přírodě, z rostlin, zvířat nebo řas a biodegradovatelné jsou (1).

1.2 Historie využívání polymerů

Člověk nejprve využíval přírodní polymery, které jsou základem materiálů, jako je len, konopí, vlna, hedvábí a přírodní kaučuk, rohy, vosky, přírodní pryskyřice, a to až do 19. století, kdy byly objeveny termoplasty (7, 6). Přírodní polymery využívali již od 1600 př.n.l. Mezoameričané, kteří zpracovávali gumu do míčů, figurín a náramků. Na plastu a gumě se člověk stal postupně závislým (6).

V roce 1839 vynalezl Goodyear vulkanizovaný kaučuk. Během 19. století vývoj pokračoval, byl vynalezen polyvinylchlorid (PVC), jehož průmyslová výroba byla ale zahájena až ve 20. století, a viskóza (2). V roce 1868 vyrobil J. W. Hyatt nitrát celulózy – celuloid jako materiál nahrazující slonovinu pro výrobu kulečnickových koulí. První plně syntetický plast byl vyroben v roce 1909 Leo Hendrick Baekelandem, který vyvinul fenolformaldehydové plasty. Chemik Hermann Staudinger, který za svou práci dostal Nobelovu cenu, poprvé označil velké molekuly polymerů jako makromolekuly (6).

Největší vývoj moderních plastů nastal v první polovině 20. století s nejméně 15 druhy nových polymerů (4). Ve 30. letech 20. století se objevily akrylové pryskyřice, melaminové pryskyřice a polystyren, které se používaly jako materiál pro hračky, obaly, domácí výrobky, nádobí a kuchyňské desky. Polyethylen byl vyroben během 2. světové války, kdy bylo třeba vyrobit kvalitnější izolační materiál potřebný pro výrobu např. radarového kabelu (6). PET byl vyroben v roce 1941 (4).

Díky katalyzátorům Karla Zieglera a Giulia Natta, kteří za svůj objev získali v roce 1963 Nobelovu cenu za chemii, je dnes možné vyrábět polymery na míru pro konkrétní účely. V 60. a 70. letech se objevily termoplastické polyestery a plasty odolné vysokým teplotám, vyvinuté pro letecký průmysl (6).

1.3 Přírodní polymery

Jedná se o polymery z přírodních zdrojů, označují se také jako biopolymery. Od syntetických polymerů se liší chemickým složením řetězce, který vždy navíc obsahuje buď kyslík nebo dusík. Díky těmto prvkům jsou biopolymery lépe biologicky odbouratelné (7).

1.3.1 Přírodní kaučuk

Latex můžeme najít v několika rostlinách. Pro průmyslové využití se na plantážích pěstuje strom *Havea brasiliensis* z čeledi *Euphorbiaceae*. Abychom latex získali, provádí se technika tzv. čepování, při které se šikmo nařízne kůra stromu, v jejíž spodní vrstvě se nachází mléčnice. Ty jsou řezem poraněny a vytéká tak latex. Jeho složení závisí kromě ročního období i na dalších faktorech, obsahuje zhruba 60 % vody, 35 % kaučukového uhlovodíku, ostatní složky tvoří bílkoviny, pryskyřice, anorganické látky a cukry (11).

Aby nedocházelo ke koagulaci, stabilizuje se nejčastěji amoniakem. Suchý kaučuk se vyrábí odstraněním vody z latexu. Nejčastěji se sráží kyselinou mravenčí nebo octovou, poté se pere vodou a vyrábí se z něj různé druhy přírodního kaučuku. Chemické složení přírodního kaučuku je cis-1,4-polyisopren. Chemickými reakcemi dochází k různým jeho modifikacím. Do roztoku přírodního kaučuku zavádí chlor a vzniká tak chlorkaučuk, ze kterého se vyrábí antikorozní nátěrové hmoty, pokud se do roztoku zavádí suchý chlorovodík, vzniká hydrochlorid, který se využívá jako folie k balení potravin, na nátěry a nachází se v pojivech pryže s kovy. Pokud na přírodní kaučuk působí chemická činidla, vznikají thermopreny, které jsou využívány pro nátěry, tištění, impregnace a termoplastické hmoty (11).

1.3.2 Polysacharidy

Tyto biopolymery jsou složeny ze stovek nebo tisíců jednotek monosacharidových zbytků. Jejich rozpustnost ve vodě je malá nebo žádná. Jako D-glukany se označují polysacharidy, ze kterých hydrolýzou vzniká D-glukosa. Velice významná se stávají rostlinná vlákna, protože mohou nahrazovat vlákna uměle vyrobená (7). Mezi polysacharidy patří celulóza, škrob, chitin a chitosan.

Celulóza:

75 % rostlinné organické hmoty na světě je z celulózy, jedná se tedy o v přírodě velmi rozšířený polysacharid. V přírodě ročně vzniká asi 1,5 miliardy tun celulózy, podobné množství se také v přírodě rozloží. Buněčným stěnám rostlin dodává pevnost, strukturu a celistvost. Buněčnou stěnu rostlin tvoří několik vrstev (lamel). Střední lamela propojuje sousední buňky. Skládá se z pektinu a hemicelulózy, které během stárnutí přibývá. Navyšuje se také podíl ligninu, jehož obsah po odumření buňky činí asi 90 %. Během růstu a stárnutí buňky se na ní tvoří další vrstvy buněčné stěny. Další vrstvou je primární lamela, ve které celulózová vlákna tvoří neuspořádanou síť, která se růstem zvětšuje. Sekundární buněčná stěna (sekundární lamela) tvoří největší část buněčné stěny. Roste po ukončení objemového růstu buňky. Celulóza obsahuje nejvíce kyslíku, uhlíku a malou část tvoří vodík (7).

Není termoplastická, proto se z ní tvoří deriváty, které je možné tvarovat. Působením různých sloučenin na celulózu se vyrábí viskóza, vulkanfibr, koloidová bavlna (nitrát celulózy) – s využitím pro dekorace akordeonů, pro výrobu esterů a diacetátu celulózy pro výrobu fólií, vláken a nátěrových hmot (11).

Celulóza se v přírodě nachází společně s hemicelulózou, ligninem, pektiny a vosky, které slouží jako pojivo celulózových vláken. Ve struktuře hemicelulózy se liší opakující se jednotky. Hemicelulóza v rostlinách funguje jako pojivo. Díky ligninu je buněčná stěna tuhá (7).

Škrob:

Škrob je druhým nejrozšířenějším rostlinným polymerem. Procesem asimilace se v zásobních orgánech kukuřice, brambor, obilí, rýže a jiných rostlin hromadí škrobová zrna, která slouží jako zdroj energie (7). Skládá se ze dvou polysacharidů – amylozy, která je v horké vodě rozpustná a amylopektinu, kterého je více (asi 80 %) a je ve vodě nerozpustný (11).

Rozdrcením plodiny a následným vypíráním se získávají škrobová zrna. Hydrolyzou nebo zahříváním škrobu na teplotu 150 °C až 200 °C vznikají dextriny využívané k výrobě lepidel a pojiv. Pro výrobu biodegradovatelných materiálů nabývá nyní škrob na významu (7).

Chitin a chitosan:

Chitin je přítomen v buněčné stěně hub, kutikule členovců a ve tkáních hmyzu. Chitosan se pomocí chemických reakcí připravuje z chitinu získaného ze schránek mořských živočichů. Obě tyto látky se využívají v lékařství (zastavují krvácení). V potravinářství a zemědělství se využívají chitinové fólie (7).

1.3.3 Bílkoviny

Bílkoviny jsou tvořeny aminokyselinami a nacházejí se ve všech živých buňkách. Podle tvaru molekul se rozdělují na vláknité bílkoviny, kam patří keratin (vlasy, nehty, peří), fibroin (přírodní hedvábí), kolagen (vaziva a pojiva), myosin (svaly) a globulární bílkoviny, kam řadíme arachin (arašídý), albumin (vejce), kasein (mléko), zein (kukuřice). Globulární bílkoviny jsou ve vodě rozpustné, vláknité nikoliv. Vařením kolagenu vzniká ve vodě rozpustná želatina. Kasein se získává z mléčných bílkovin a využívá se jako lepidlo, pro výrobu plastů a vláken. Vlákna se vyrábí i z arachinu, zeinu a sójových vláken (11).

1.3.4 Přírodní polyestery

Některé bakterie produkují při nadbytku uhlíku v prostředí jako zásobní látky přírodní polyestery, které mají uloženy v cytoplasmě jako granula. V nouzi bakterii slouží jako zdroj energie. Těmito polyestery jsou např. polyhydroxyalkanoáty (PHA): polyhydroxybutyrát (PHB), polyhydroxyvalerát (PHV) a jejich kopolymer polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV) (7).

Polyhydroxyalkanoáty jsou vlastnostmi podobné polyethylen (PE) a polypropylen (PP). Známe asi 250 druhů organismů, které PHA produkují. Buňkám slouží jako zdroj energie a v případě přebytku uhlíku vůči jiným látkám jako je dusík, síra, fosfor a kyslík, jako jeho úložiště. Ve vysokých koncentracích je produkuje jen

několik druhů, např. *Alcaligenes latus*, *Pseudomonas oleovorans* nebo *Cupriavidus necator* (1).

PHB je vlastnostmi podobný polypropylenu, je tuhý, odolává oxidaci a je ve vodě nerozpustný. V bioreaktorech, sloužících pro výrobu těchto látek, se na substrátech se zdrojem uhlíku pěstují bakterie. Přírodní polyestery se odeberou po narušení buněčné stěny těchto bakterií. Uplatňují se jako léčiva a chirurgické nitě (7).

1.3.5. Zvláštní biopolymery

Některé monomery, které se v přírodě vyskytují, podléhají polymeraci a vznikají z nich polymery. Protože mají vlastnosti biopolymerů a monomery pocházejí z živých organismů, nazývají se také jako syntetické biopolymery. Takovýmto biopolymerem je kyselina polylaktidová (polymléčná) (PLA), která se vyrábí z kyseliny mléčné. Pro zlepšení vlastností se k polymeru přidávají plastifikační činidla. PLA je možné pomocí mikroorganismů degradovat na oxid uhličitý a vodu. Vlastnostmi se podobá syntetickým polymerům, nevýhodou je ale vysoká cena. Ročně se vyrobí asi 100 000 tun této kyseliny. Vyrábí se z ní plastové obaly, hygienické produkty, kompostovatelné nádoby pro rostliny, kuchyňské potřeby na jedno použití, v medicíně nachází využití pro kostní implantáty a šrouby. Největší množství PLA bylo spotřebováno pro výrobu kompozitních systémů s rostlinnými vlákny (7).

Biodegradovatelné polymery lze vyrobit také z triacylglycerolů, které jsou součástí rostlinných olejů a živočišných tuků. Uplatňují se v nátěrových hmotách nebo kosmetice. Rostlinné oleje, které tvoří asi 80 % celkové produkce tuků, je možné využít k výrobě pryskyřic a ty dále k výrobě kompozitních systémů s rostlinnými vlákny vhodných k použití v automobilovém průmyslu a ve stavebnictví (7).

1.4 Biodegradovatelné polymery

Do této skupiny patří všechny biopolymery z předchozí kapitoly a polymery minerálního původu, u kterých dochází činností bakterií, hub a řas k degradaci. Degradací vzniká oxid uhličitý, methan, voda a zbytková biomasa (7).

1.4.1 Biodegradovatelné polymery minerálního původu

Některé synteticky vyrobené polymery mohou být biodegradovatelné. Polyestery mají ve svém řetězci esterovou vazbu, která podléhá hydrolýze. Polyestery můžeme rozdělit na alifatické a aromatické. Všechny tyto níže uvedené polyestery jsou biodegradovatelné (7).

Do skupiny alifatických polyesterů patří polymery přírodního původu: polyhydroxyalkanoát (PHA) a jeho deriváty polyhydroxybutyrát (PHB), polyhydroxyvalerát (PHV) a polyhydroxyhexanoát (PHH); dále polymery minerálního původu: polybutylensukcinát (PBS) a jeho deriváty polybutylensukcinát adipát (PBSA) a polykaprolakton (PCL); v neposlední řadě polymery původu přírodního i minerálního: polyaktidová kyselina (PLA) a kyselina polyglykolová (PGA) (7).

PGA se vyrábí z glykosidu a diesteru kyseliny glykolové, má výborné mechanické vlastnosti a výhodou je, že procesem degradace vzniká přírodní produkt - kyselina glykolová. Využívá se v medicíně. Pro výrobu PLA se používá diester kyseliny mléčné, má vynikající mechanické vlastnosti. Vyrábí se z ní textilní vlákna a potravinové obaly. Pro přípravu PCL se polymerizuje kaprolakton za přítomnosti katalyzátorů. Oproti PGA a PLA je méně náchylný k degradaci. PGA, PLA i PCL se využívají v lékařství pro řízené uvolňování léčiv. PBS se vlastnostmi podobá polyethyltereftalátu (PET). Pro zlepšení vlastností se mísí se škrobem. PBSA je vlastnostmi podobný nízkohustotnímu polyethylen (LDPE). Z LDPE i PBSA se vyrábí tašky, fólie a hygienické potřeby (7).

Aromatické polyestery jsou deriváty polyethyltereftalátu (PET) a polybutyltereftalátu (PBT). Mezi aromatické polyestery se řadí polybutylensukcinát tereftalát (PBST), polybutylenadipát tereftalát (PBAT) a polytetramethylenadipát tereftalát (PTMAT). K přípravě se používají alifatické dioly a aromatické dikarboxylové kyseliny, které se polykondenzují. Díky aromatickému kruhu je polymer odolný vůči hydrolýze a není tedy biodegradovatelný. Aby byly PET a PBT hydrolyzovatelné a tudíž degradovatelné, přidávají se k nim ethery,

amidy a různé alifatické skupiny. Z aromatických polyesterů se tak stanou aromaticko-alifatické. PBAT se uplatňuje ve výrobě tašek, fólií, květináčů a z PTMAT, vlastnostmi podobného nízkohustotního polyethylenu (LDPE), se vyrábí fólie. Dalším rozložitelným polymerem je polyvinylalkohol (PVA), který je ve vodě rozpustný. Polyvinylacetát, připravený polymerizací vinylacetátu, se hydrolyzuje na polyvinylalkohol. Z PVA se vyrábí oděvy, lepidla, barvy, papír, farmaceutické produkty a stavební materiály. K běžně vyráběným polyolefinům se přidávají antioxidanty, které zabraňují jejich oxidaci a zamezují tak křehnutí. Polyolefiny nepodléhají hydrolýze (7).

2 Plasty

Plasty jsou materiály, které ještě před 80 lety v podstatě neexistovaly. Před 2. sv. válkou se vyrábělo přes 250 000 tun syntetických polymerů. Mimo vojenské účely se plasty ve velkém začaly využívat až po druhé světové válce. Výroba rychle vzrůstala a plasty tak překonávají většinu jiných umělých materiálů (8).

Většina monomerů používaných pro výrobu plastů se ale získává z fosilních uhlovodíků (12). Plasty jsou složeny z polymerů. K syntetickým polymerům se přidávají vhodné příměsi a vznikají tak plasty (13). IUPAC (Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii) definuje plast jako polymerní materiál, který může obsahovat látky vylepšující jeho vlastnosti a snižující náklady na jeho výrobu (14).

Běžně používané plasty nejsou biorozložitelné. Spalování a pyrolýza jsou jedinými způsoby, jak se trvale zbavit plastů (12).

Plasty jsou důležitou součástí materiálů moderní společnosti. Používají se jako textilní vlákna (především nylon, polyester a akryl) v oděvní výrobě. Funkční oblečení je vyrobeno z polyesterů, fluoropolymerů a nylonů. Fleece oblečení je ze 100% plastu (PET). Stélky a podešve obuvi jsou vyrobeny z polyurethanu nebo jiného elastomerního materiálu, svršky se vyrábí například z vinylu. Plasty umožňují vyrábět lékařské vybavení, aseptické lékařské obaly, balení na pilulky, apod. Používají se jako obaly s upravenou atmosférou, které prodlužují životnost potravin. Umožňují dodávku čisté a pitné vody v plastových lahvích, jsou instalovány v systémech pro distribuci vody (kanalizace, odvodnění, zavlažování). Plastové obaly s upravenou atmosférou umožňují uchovat potraviny čerstvé a prodloužit jejich životnost. Díky vhodným vlastnostem plastů, jako nízká hmotnost, tvarovatelnost, odolnost vůči UV záření a izolační schopnost, je také možné využívat obnovitelné zdroje energie, například solární ohřívače vody a fotovoltaické kolektory. Díky plastům se snižuje hmotnost vozidel a tím i přepravní náklady a emise. Podobně je to i s letadly, která mohou být až z 50 % z plastů. Mezi další příklady, kde se plasty vyskytují, patří okenní rámy, svítidla, izolační materiály a sportovní vybavení, například tenisové rakety, golfové hole a fotbalové míče (4).

2.1 Přehled nejběžnějších plastů

Mezi 3 hlavní plasty vyráběné v Evropské unii patří: PE, PP, PVC, následuje PS, PET a PUR (2). Polyethylen a polypropylen patří mezi tzv. polyolefiny. Makromolekuly polyolefinů jsou složeny z 1 nebo 2 a více druhů monomerů olefinů (alkenů) (11).

Polyethylen (PE) je v tenké vrstvě průhledný. Dělí se na polyethylen s nízkou hustotou (LDPE), který má rozvětvené uspořádání, na polyethylen s vysokou hustotou (HDPE), jehož uspořádání je lineární, polyethylen se střední hustotou (MDPE) a polyethylen lineární nízkohustotní (LLDPE) (1, 11). Polyethylen byl objeven v roce 1933 a v roce 1935 byl syntetizován. Patří mezi druhou nejpoužívanější pryskyřici na světě. Asi polovina vyrobeného PE se používá k výrobě plastové fólie (4). Nejvíce se používá jako obalový materiál, dále pro izolační pláště kabelů, potrubí, fólie, tašky, kanystry, lahvičky atd (15).

Polypropylen (PP) je neprůhledný, pevnější a tvrdší než lineární PE, zároveň je ale méně odolný vůči mrazu, oxidaci a povětrnosti (11). Polypropylen byl objeven v roce 1954, výroba pryskyřice začala v roce 1957. Patří mezi nejpoužívanější termoplasty na světě. Je velmi dobře tvarovatelný (4). Z PP se vyrábí fólie, obaly, vlákna, součásti strojů, nárazníky, trubky, nádrže apod. (15).

Polyvinylchlorid (PVC) byl objeven v roce 1872, výroba ale započala až ve 20. letech 20. století v USA. Od jiných plastů se liší obsahem chloru (asi 57 % hmotnosti). Největší poptávka je v Asii (nejvíce v Číně). Využívá se ve stavebnictví, čalounictví a pro výrobu trubek (4). PVC uvolňuje do prostředí rtuť, ftaláty a dioxiny, které ohrožují lidské zdraví (16).

Výroba polystyrenu byla zahájena ve 30. letech německou firmou BASF. Vyrábí se z něj kelímky, talířky a obaly chránící elektroniku a jiné výrobky při převážení (4).

PET je termoplastický polyester. Vyrábí se z něj plastové lahve a obaly potravin (17).

Polyurethan (PUR) byl vyvinut ve 40. letech. Vyniká svou pružností a elasticitou. Často se s ním nahrazuje guma, dřevo nebo kovy. Vyrábí se z něj součásti do aut, izolace, lepidla, obuv, atd. (18).

2.2 Plasty v číslech

Plasty se po celém světě vyrábí ve velkých množstvích a vznikají tak velké objemy odpadu. Pro přehlednost je tato kapitola rozdělena do následujících podkapitol.

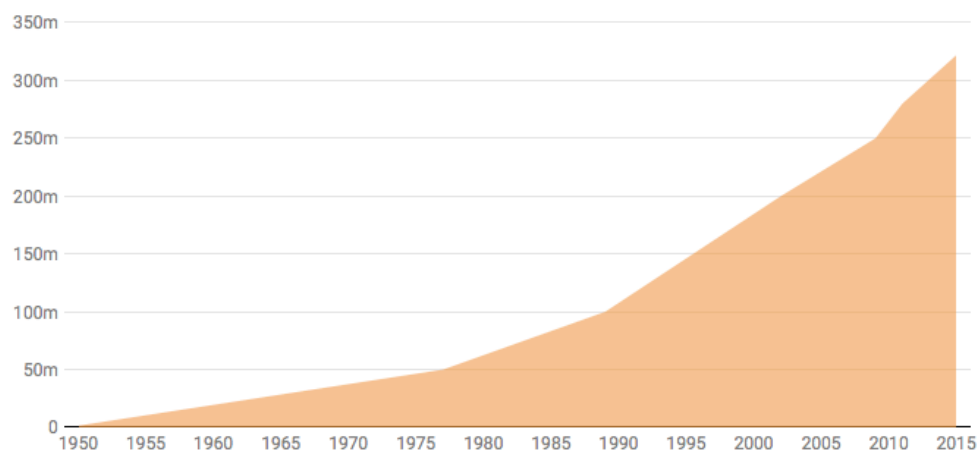
2.2.1 Produkce plastů

Předpokládá se, že k roku 2017 bylo celkově vyrobeno 8300 miliónů tun (Mt) nových plastů (12). Od roku 2014 se každoročně produkuje 300 Mt plastů (19). 90 % plastů se vyrábí z ropy, jen 14 % se recykluje (20).

V roce 2015 bylo vyrobeno 322 Mt plastů. V roce 2016 se vyrobilo 50 Mt polyethylentereftalátu (PET), jehož výroba by v roce 2022 mohla překročit 87 Mt (21). Produkce plastů ve světě se každým rokem zvyšuje, jak můžeme vidět v grafu (Graf 1).

World production of plastics

In 2015, around 322 million tons of plastic were produced worldwide.



Graf 1: Celosvětová produkce plastů v letech

Produkce pryskyřic a vláken činila v roce 1959 dva Mt, v roce 2015 už to bylo 380 Mt. Od roku 1950 do roku 2015 bylo vyrobeno 7800 Mt pryskyřic a syntetických vláken. Polovina z této hodnoty, 3900 Mt, během 13 let (2002-2015) (12).

Největším producentem plastů je Čína. Čína vyrábí 28 % z celkové produkce pryskyřic a 68 % z celkové produkce polyphthalamidu (12).

Plasty (nikoliv plastová vlákna) obsahují 93 % pryskyřic a 7 % aditiv. Plastifikátory, plniva a zpomalovače hoření tvoří $\frac{3}{4}$ všech používaných aditiv. Nejvíce se vyrábí PE (36 %), PP (21 %), PVC (12 %), následuje PET, PUR a PS (každý <10 %). Polyester, jehož nejběžnějším typem je PET, je využíván na produkci 70 % polyphthalamidových vláken. 42 % plastů (nikoliv plastových vláken) bylo použito na obaly, které jsou převážně složeny z PE, PP a PET. Ve stavebnictví, kde bylo spotřebováno 69 % veškerého vyrobeného PVC, se využívá 19 % plastů (nikoliv plastových vláken). Z hlediska spotřeby plastů je tedy stavebnický sektor na druhém místě (12).

2.2.2 Produkce plastového odpadu

Roční produkce plastového odpadu na celém světě činí asi 57 milionů tun (1). 95 % plastových obalů je po prvním použití vyhozeno, ztratí se tak 80-120 miliardů USD (21). 60 % plastového odpadu, který vznikne v Evropě, sestává z obalů a jiných plastových předmětů určených k jednorázovému užití. Většina dnes vyrobených plastů přetrvává v přírodě po dlouhou dobu (22).

Od roku 2015 bylo vyprodukováno přibližně 6300 Mt plastového odpadu, 9 % z tohoto množství bylo recyklováno, 12 % bylo spáleno a 79 % se nahromadilo na skládkách. Pokud bude tento trend pokračovat a nakládání s plastovými odpady se nezmění, v roce 2050 bude na skládkách a ve volné přírodě zhruba 12000 Mt plastového odpadu. V zemích se středními a vysokými příjmy se podíl plastů na hmotnosti komunálního odpadu zvýšil z 1 % v roce 1960 na více než 10 % v roce 2005. Během posledních 50 let současně stoupla produkce pevného odpadu, která souvisí s hodnotou hrubého národního příjmu (GNI) (12).

Plastový odpad může být recyklován a přepracován na sekundární materiál (12). Použité plasty je také možné použít znovu pro výrobu elektroniky nebo v automobilovém průmyslu nebo se vyrábí plasty určené pro vícero použití. Plasty se recyklují čtyřmi způsoby: buď se vyrobí produkt se stejnými vlastnostmi, vyrobí se produkt s jinými vlastnostmi, z materiálu se získají chemické látky nebo jsou využity jako energetický zdroj (23). Plast může být zničen termicky, pyrolýzou, při které dochází k extrakci paliva. Z termických metod se ale prakticky používá jen spalování. Dopady provozu spaloven na lidské zdraví a životní prostředí závisí na používané technologii, kontrole emisí a na způsobu řízení spalovny (12).

Poměrně velké množství použitých plastů končí na skládkách (a to i těch tříděných) (24). Asi 4900 Mt (60 % dosud vyrobených plastů) je nahromaděno na řízených či neřízených skládkách a v životním prostředí. Z toho 600 Mt činí polyphthalamidová vlákna. Působením slunečního záření se plasty fragmentují na částičky o velikosti milimetrů a mikrometrů. V posledních letech se provádí četné výzkumy o dopadu těchto mikroplastů na vodní prostředí, o dopadu na souš se ale mnoho neví (12).

Předpokládá se, že 2500 Mt (30 % plastů, které kdy byly vyrobeny) je stále využíváno (nebylo vyhozeno). Většina obalového materiálu je využita a vyhozena ve stejný rok, kdy byla vyrobena, zatímco konstrukční a stavební materiál je vyhazován po několika desítkách let od doby, kdy byl vyroben (12).

2.3 Plasty v životním prostředí

Předpokládá se, že většina chemických látek se do životního prostředí dostala právě činností mikroorganismů (25).

Předpokládá se, že 1,15 až 2,41 miliónů tun plastů se každý rok dostane z řek do oceánů, z toho 74 % v období od května do října. 67 % celkového znečištění přichází z 20 řek nacházejících se především v Asii (19). V roce 2010 se do moře dostalo asi 12 miliónů tun plastů z pobřežních zemí na celém světě (22).

Více než 90 % plastů v mořích pochází ze 122 nejvíce znečišťujících řek (tyto řeky tvoří 4 % povrchu Země a přispívá do nich 36 % obyvatelstva Země), z toho je 103

řek v Asii, 8 v Africe, 8 v Jižní a Centrální Americe a 1 v Evropě. Tyto údaje zahrnují plasty o velikosti 0,3 mm až 0,5 m a nezahrnují plasty vyskytující se pod měřicími zařízeními. 86 % celkového znečištění plasty pochází z asijských řek. Zbývajících 14 % plastů pochází z ostatních řek: 7,8 % z Afriky; 4,8 % z Jižní Ameriky; 0,95 % z Centrální a Severní Ameriky; 0,28 % z Evropy a 0,02 % z Australsko-pacifické oblasti. Největší koncentrace plastů v evropských řekách nastává v období od listopadu do května (19).

Plasty se nacházejí na pobřežích, mořských dnech a vznášejí se ve vodním sloupci a na hladině. Plasty se sem dostávají také atmosférickými srážkami, z akvakultur, lodní dopravou a rybářstvím. Ze souše se do moře dostává nejvíce plastů. S rostoucí hustotou zalidnění, velikostí populace, množstvím srážek, přítomností jezů a přehrad se zvyšuje množství plastů vstupujících do oceánu (19). Plasty jsou v oceánu obsaženy v 6krát větším množství než plankton (26).

Syntetické plasty se v životním prostředí nahromadily ve velkých množstvích kvůli nekontrolovanému managementu odpadu, který je pro planetu ohrožením. Bylo prokázáno, že syntetické polymery snižují půdní úrodnost (26). Nebezpečné chemické látky, které se z plastů na skládkách uvolňují, mohou znečišťovat podzemní vodu (22).

2.3.1 Mikroplasty

Plastové úlomky se vyskytují v různých velikostech, typech a časem mění své vlastnosti. Jako makroplasty se definují částice o velikosti větší než 5 mm, mikroplasty jsou částice od 335 µm do 5 mm. 99,8 % (196 miliónů tun) plastů, které se do oceánu dostaly v letech 1950-2016, klesly ke dnu a mikroplasty se z nich mohou uvolňovat (27).

V mnoha zemích bylo zakázáno používání primárních mikroplastů (microbeads), aby se tak snížilo množství mikroplastů ve vodě. Primární mikroplasty, polyetylen, polypropylen, polystyrenové částice obsažené v kosmetických a čisticích produktech se do vody dostávají kanalizací. Do vody se dostávají také úniky z průmyslových podniků (primární zdroje). Značná část mikroplastů se do prostředí

dostane z větších plastových předmětů (sekundární zdroj), které se působením UV záření a dalších činitelů fragmentují (28). Tyto plasty jsou vystaveny fotooxidaci a vznikají tak částičky o velikosti menší než 5mm, mikroplasty (24). Sekundární mikroplasty tvoří také vlákna uvolněná při praní oblečení (polyester, akryl, polyamid, atd.), kdy se uvolní až 100 vláken na litr odpadní vody (25).

První mikroplasty byly nalezeny v Kalifornii v řece Los Angeles, San Gabriel a Coyote Creek. 20-31 tun plastů se každoročně dostane z Rýna do Severního moře. Žlutá řeka v Číně je jedním z hlavních zdrojů plastů v moři. Koncentrace plastů v řekách se v jednotlivých ročních obdobích mění, největší koncentrace bývají pozorovány po deštích, v Asii jsou ovlivňovány monzuny (19).

Mikroplasty byly objeveny také na dně Arktického moře, v Dunaji, Huronském jezeře a Erijském jezeře, řece St. Lawrence v Kanadě a mnoha dalších vodních ekosystémech. Do Černého moře se z Dunaje každoročně dostane 1500 tun mikroplastů. Bylo dokázáno, že největším zdrojem mikroplastů v řece Temže jsou odpadní vody a splach ze silnic a pevniny. Množství mikroplastů bylo studováno také ve vodách čínského města Wuhan, kde nejběžnější byly barevné plasty a vlákna. Nejběžnějšími polymery byly PET a PP. Více než 80 % mikroplastů bylo menších než 2 mm. Ve vzdálených oblastech Severního ledového oceánu byla analyzována jádra ledovců, která obsahovala 38-234 částic /m³ (28).

Moře a řeky jsou znečištěny mikroplasty, které jsou konzumovány rybami a jinými organismy. Po strávení se dostávají do potravního řetězce, což může způsobovat vážné problémy i člověku (28). Vyskytují se v tělech sladkovodních organismů, např. kroužkovců (*Lumbriculus variegatus*), korýšů (*D. magna*, *Gammarus pulex*) či lasturnatek (*Notodromas monarcha*). Trávicí trakt hrouzků (*Gobio Gobio*) ve Francii byl ze 12 % tvořen mikroplasty. *Daphnia magna* ukládá mikroplasty ve své tukové tkáni. Velké množství mikroplastů, fragmentace velkých plastů na menší a začleňování plastů do mořských agregátů zvyšuje pravděpodobnost požití plastu organismy (28).

Značná část odpadů je tvořena obaly z polyethylenu. Polyethylen se používá v zemědělství pro výstavbu skleníků a jako mulčovací folie. Plast může být spolknut volně žijícími zvířaty a zablokovat jim střeva (29).

Biologickou dostupnost polymeru ve vodním sloupci určuje jeho hustota. V závislosti na ní se typ polymeru požívaný organismy může měnit. K pravděpodobnosti pozření polymerních kousků může přispět také jejich barva. Některé studie ukazují, že světle hnědé a žluté částice bývají pozřeny přednostně. Pravděpodobně je to dáno tím, že nejvíce připomínají zooplankton, který je základem potravy mnoha ryb a jejich larev (14).

Mikroplasty mohou uvolňovat plastifikátory a polutanty. Takto se do potravního řetězce dostávají toxiny a chemikálie a zvyšuje se množství toxinů v tělech organismů. Mikroplasty se mohou vylučovat fekáliemi a být požitý organismy živícími se detritem. K takovým patří např. *Arenicola marina*, která rozrušuje sedimenty. Mají schopnost vstřebávat perzistentní organické látky a kovy. Polyvinylchlorid, polyethylen, polypropylen a polystyren vstřebává DDT, hexachlorocyklohexan a další nebezpečné látky. V plastových kouscích z různých pláží po celém světě byly polutanty nalezeny – jednalo se např. o polychlorované bifenyly a pesticidy. V mikroplastech byl nalezen i bisfenol-A a plastová aditiva, např. ftaláty. Z mikroplastů se do vody mohou uvolňovat xenoestrogeny (28).

V Severním oceánu byly nalezeny úlomky s rozsáhlou mikrobiální komunitou – tzv. plastisférou, ve které byly také bakterie odbourávající uhlík a vodík, které by pravděpodobně mohly ovlivňovat degradaci. Na úlomcích se mohou vyskytovat i lidské patogeny, nalezen byl např. rod *Vibrio*. Mikroplasty tak mohou přenášet patogeny a ovlivňovat kvalitu vody. Účinky mikroplastů na životní prostředí a možné důsledky a rizika nejsou stále vyjasněny. Způsob, jakým se hodnotí rizika spojená s chemikáliemi nemusí být pro mikroplasty vhodný (28).

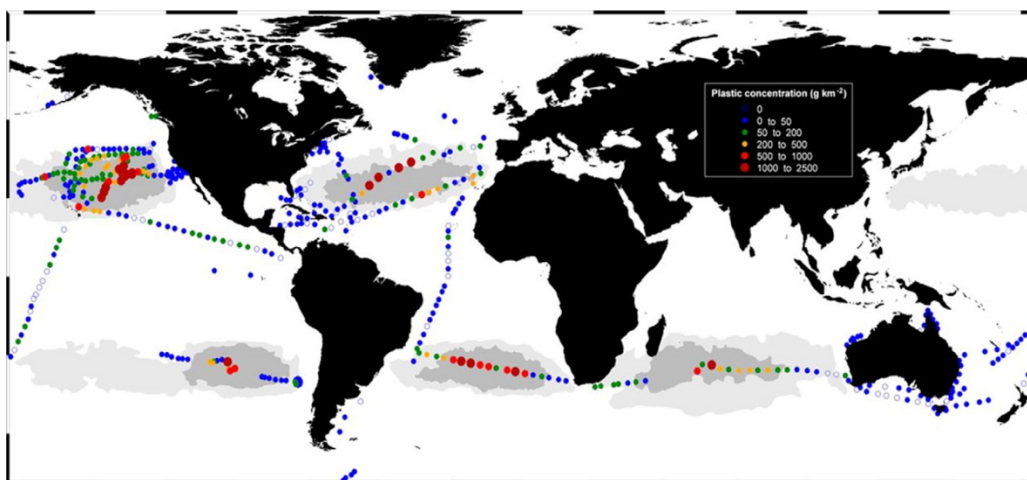
Plasty jsou považovány za bezpečné, proto, pokud neobsahují aditiva, která tvoří výjimku, obvykle není nutné je registrovat a nechávat k posouzení, jak je nařízeno Evropskou unií (REACH) (28).

2.3.2 Nanoplasty

Definice pojmu nanoplast stále nebyla přesně stanovena. V jednom ze článků bylo navrženo kategorizovat nanoplasty jako částice o velikosti $<1 \mu\text{m}$ alespoň v jednom z rozměrů. Nanoplasty, kterým není věnována tak velká pozornost, mohou být ještě nebezpečnější než mikroplasty. S větší pravděpodobností totiž mohou pronikat biologickými membránami buněk. Takto mohou být ovlivněny krevní buňky nebo proces fotosyntézy. Nanoplasty jsou požívány zooplanktonem. Mají schopnost pohlcovat velmi toxické látky. Zdrojem velmi malých částic (11,5 – 116 nm) je například 3D tisk (14).

Ukázalo se, že nepozměněné nanoplasty mají toxické účinky, které se projevily u klanonožců (Copepoda), kteří byli vystaveni polystyrenovým částicím o velikosti 500 nm. Prokázala se u nich snížená plodnost. V přítomnosti polystyrenových kousků o velikosti 90 nm byly pozorovány efekty na vývoj embrya mořského ježka (Echinoidea). Tyto experimenty byly ovšem prováděny s větším množstvím plastů, než které je běžně nacházeno v životním prostředí (30).

Plastové úlomky jsou unášeny oceánskými proudy. Matematické modely předpokládají, že velké víry s sebou strhávají plasty a ty se hromadí v centrálních zónách (14). Velké koncentrace plastů jsou na obrázku (Obr. 2) označeny barevnými kolečky, šedé oblasti označují akumulční zóny (světle šedé vnější akumulční zóny a tmavě šedé vnitřní akumulční zóny).



Obr. 2: Koncentrace plastových úlomků v povrchových částech vod oceánu

3 Biodegradace plastů

Polymery schopné degradace mají velký potenciál a podporují se výzkumy, které by umožnily vyvinout odbouratelné alternativy současných produktů (1). Význam biodegradace spočívá ve schopnosti jedné nebo více kultur mikroorganismů využívat syntetický polymer jako jediný zdroj uhlíku (31). Biodegradace je umožněna biologickou aktivitou mikroorganismů, především hub, bakterií a řas. Dochází k degradaci a asimilaci polymerů za vzniku produktů (25). Biodegradace plastů probíhá enzymatickou nebo neenzymatickou hydrolýzou (26). Přírodní polymery jako proteiny, sacharidy a nukleové kyseliny jsou degradovány přirozenými procesy – oxidací a hydrolýzou (25).

Už v roce 1961 objevil Fuhs mikroorganismy spotřebovávající parafín jako zdroj uhlíku (32).

Nejpoužívanějšími organismy pro biodegradaci polymerů jsou: *Pseudomonas fluorescens*, *P. aeruginosa* a *Penicillium simplicissimum* (26).

3.1 Faktory ovlivňující biodegradaci

Proces biodegradace ovlivňuje vlhkost, vysoká vlhkost urychluje hydrolýzu. Vysoké teploty mohou enzymatickou degradabilitu naopak snížit (26). Enzymy nejlépe pracují při mírných teplotách a neutrálním pH. Zvyšují rychlost reakce (3). Stejně tak také aditiva, antioxidanty a stabilizátory mohou degradabilitu snižovat a mohou být pro organismy toxické (32). Biodegradace se snižuje také s rostoucí molekulovou hmotností a rostoucí teplotou tání (33). Pro podporu biodegradace se používají biosurfaktanty. Jedná se o sloučeniny obsahující specifické funkční skupiny, díky kterým může biodegradace probíhat i při extrémních teplotách, pH a salinitě (26).

Biodegradabilitu ovlivňuje hydrofobicita, stupeň krystalinity, povrch plastu a velikost molekul tvořících polymer, funkční skupiny a substituenty, plastifikátory a další aditiva, druh působícího organismu a předběžná úprava (22,1). Výrobek může být odbourán několika mechanismy: biodegradací, fotodegradací, termální

degradací, oxo-biodegradací nebo chemickou degradací. Dochází ke změnám vlastností polymeru a k následným chemickým přeměnám. Při degradaci může materiál praskat, erodovat, ztrácet svou barvu a delaminovat (1).

V PET se vyskytují hydrolyzovatelné vazby, které podléhají biodegradaci lépe než vazby v PE, PS, PP a PVC, u kterých dochází nejprve k oxidaci velmi stabilních vazeb mezi uhlíky a k následné depolymerizaci. PE, PS, PP a PVC mají nedostatek hydrolyzovatelných funkčních skupin. Vysoká molekulová hmotnost a hydrofobní vlastnosti způsobují nerozpustnost plastů ve vodě a znemožňuje rychlou asimilaci organismy. Degradaci pomocí enzymů lze přirovnat k procesu eroze povrchu, která závisí na jeho vlastnostech. Čím je povrch hydrofobnější, hladší, a rovnější, tím hůře mohou organismy vytvořit biofilm. Hydrofobní povrch také zabraňuje přilnutí enzymů a jejich katalytické funkci. Malý povrch plastových úlomků v poměru k velkému objemu omezuje biodegradaci. Zmenšením průměru plastových materiálů vyrobených z PET na velikost 0,25 - 0,5 mm se zvětšil povrch dostupný pro bakteriální polyester hydrolázu a tím se degradace vylepšila. Úprava plastového odpadu by tedy mohla napomoci biodegradaci (22).

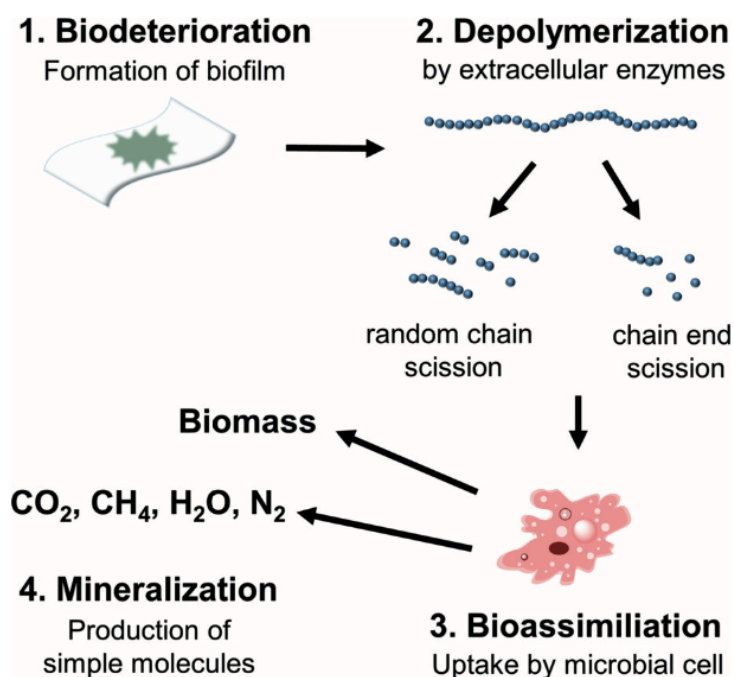
Rychlost odbourávání ovlivňuje také typ půdy. To dokládá např. pokus s PCL, který byl dán do jílovité a písčité půdy. Díky vyššímu povrchovému krytí, vlhkosti a vyššímu obsahu organických látek, které organismy mohou využívat, byla degradace v jílovité půdě účinnější (14).

3.2 Průběh biodegradace

Jakmile se polymery dostanou do životního prostředí, důležitou roli hrají abiotické procesy, díky kterým se mění strukturní a mechanické vlastnosti polymerů a zvětšuje se velikost povrchu dostupná pro mikrobiální kolonizaci. Mezi tyto abiotické procesy patří termální degradace, fotodegradace (považovaná za neúčinnější způsob abiotické degradace), chemická a mechanická degradace (působení vln, písku a sedimentů). V hloubkách oceánů, kde jsou nízké hodnoty kyslíku, nízké teploty a sluneční světlo sem téměř či vůbec neproniká, je abiotická degradace nízká, stejně tak i biodegradční procesy jsou omezené, protože je zde snížená hustota mikroorganismů a částičky se tak hromadí na mořském dně. Na

plastových úlomcích v menších hloubkách byla rozpoznána autotrofní, heterotrofní a symbiotická společenstva. Biologické procesy degradace v půdě i ve vodě obvykle začínají mimo buňku působením enzymů a následně pokračují hydrolytickým štěpením polymerního řetězce. Snižuje se molekulová hmotnost a v důsledku zvýšeného působení vlhkosti a kyslíku dochází ke ztrátě polymerní struktury (14).

Proces biodegradace je závislý na kombinaci abiotických a biotických činitelů. Na obrázku (Obr. 3) je znázorněn průběh biodegradace. Působením abiotických faktorů a mikroorganismů dochází k deterioraci (degeneraci) materiálu a následné fragmentaci ploch vystavených mikrobiálnímu působení. Pro depolymerizaci syntetických polymerů jsou důležité extracelulární enzymy. Dále dochází k asimilaci látek mikroorganismy a následné mineralizaci (22).



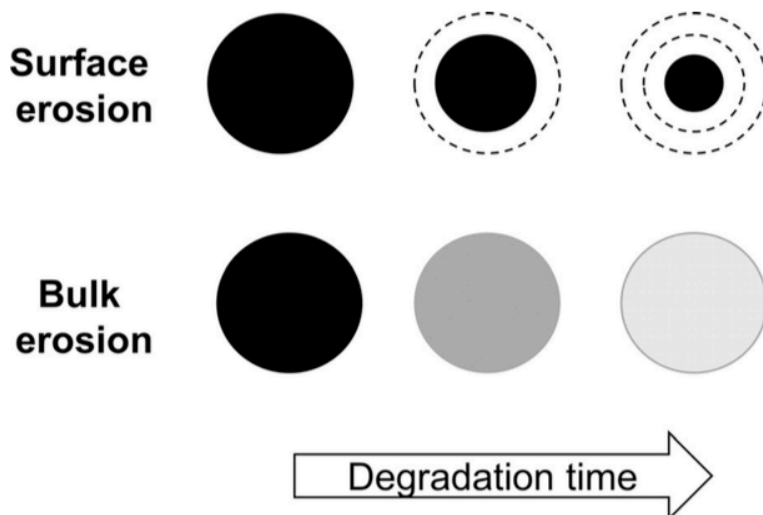
Obr. 3: Průběh biodegradace

Plasty jsou látky vhodné pro rozklad heterotrofními organismy. Biodegradace pomocí mikroorganismů je umožněna enzymatickou oxidací nebo hydrolyzou. Enzymy rozdělují polymery na oligomery a monomery. Enzymaticky rozbité produkty rozpustné ve vodě jsou absorbovány buňkami mikrobů, kde jsou metabolizovány. Enzymy zlepšují hydrofilii polymeru tím, že vytvářejí různé funkční

skupiny. Polymer pak má nízkou molekulovou hmotnost a změněné vlastnosti a může dojít k mikrobiální asimilaci (1). Na biodegradaci polymerů se podílí proteázy, lipázy a kutinázy (26).

Biodegradace polymerů probíhá buď v aerobních podmínkách – vzniká oxid uhličitý, voda, biomasa a další látky, nebo v anaerobních podmínkách za vzniku oxidu uhličitého, methanu, vody, biomasy a dalších látek. Proces přeměny biodegradovatelných látek nebo biomasy na plyny, vodu, soli, minerály se nazývá mineralizace. Při ní dojde ke spotřebování biodegradovatelného materiálu nebo biomasy a k přeměně uhlíku na oxid uhličitý. Nasycené uhlovodíky jsou přístupnější aerobním bakteriím než ty nenasycené. Nevětvené alkany s dlouhými uhlíkovými řetězci jsou náchylnější k aerobní biodegradaci (25). Za aerobních podmínek slouží jako elektronový akceptor kyslík, za anaerobních podmínek je elektronovým akceptorem síran, dusičnan, železo, oxid uhličitý nebo mangan. Malé molekuly dimerů a monomerů, které vznikají působením enzymu na plast jsou příliš malé na to, aby byly použity jako zdroj energie a uhlíku, proto tyto malé částice zůstávají v přírodě (26).

Výskyt mikroorganismů, které mohou rozkládat polymery, závisí na prostředí. Pro degradaci plastu je důležité, aby byl jeho povrch pro mikroorganismy přilnavý a byla tak umožněna kolonizace povrchu. Degradace hydrolýzou probíhá tak, že se enzym váže na polymer a katalyzuje hydrolytické štěpení. Z polymeru vznikají oligomery, dimery a monomery nebo další organické látky, kyseliny, alkoholy a ketony, konečným produktem je CO_2 a H_2O . Biodegradace plastů tedy probíhá jako narušování povrchu (14, 29). Biodegradace probíhá především hydrolýzou za vyšších teplot (34). Hydrolýza probíhá buď na povrchu nebo skrz celý objem materiálu, jak můžeme vidět na obrázku (Obr. 4). Povrchová eroze probíhá, když stupeň rozkladu povrchu hydrolýzou převyšuje množství vody, které se dostane dovnitř materiálu. Tento typ eroze je typický především pro hydrofobní a semikrystalické polymery. Eroze celým objemem materiálu probíhá, když množství vody, které se dostane dovnitř, převyšuje stupeň hydrolýzy na povrchu. Enzymatická hydrolýza probíhá povrchovou erozí, enzymy totiž mají vysokou molekulovou hmotnost, která jim neumožňuje proniknout dovnitř materiálu (3).



Obr. 4: Typy eroze materiálu při hydrolýze v čase

Pro zajištění schopnosti mikroorganismu degradovat polymer se používá tzv. metoda čisté zóny, která probíhá na agarové destičce s emulgovaným polymerem, která je naočkována mikroorganismy. Pokud jsou přítomny degradující mikroorganismy, okolo jejich kolonií se objeví číré kolečko, protože mikroorganismy vylučují enzymy, které polymer mění na ve vodě rozpustný materiál (33).

Běžně vyráběné plasty jsou většinou semikrystalické polymery, obsahující krystalické i amorfní části. Amorfní části jsou pro mikroorganismy lépe dostupné. Enzymy ale zase mohou degradovat krystalické struktury plastů. To bylo potvrzeno s termicky předupraveným vzorkem z PE, kdy po spotřebování amorfní části došlo k degradaci krystalické části. Karbonylové skupiny vzniklé působením UV záření nebo oxidačních činidel jsou pro mikroorganismy dostupnější. Při pokusech za laboratorních podmínek bylo zjištěno, že biodegradace probíhá snadněji, pokud jsou vzorky zahřáty nebo zoxidovány (22).

Mnoho anaerobních bakterií schopných degradovat člověkem vyrobené látky se nachází mimo jiné v trávicím systému býložravců a jiných organismů, na skládkách, v podzemních vodách, zamokřených půdách, sedimentech, atd. Mezi tyto bakterie patří: *D. oleovorans*, *G. metallireducens*, *D. acetonicum*, *Acidovorax*, *Bordetella*,

Pseudomonas, Sphingomonas, Variovorax, Veillonella alkalescens, Desulfovibrio spp., Desulfuromonas michiganensis a Desulfitobacterium halogenans (25).

3.3 Biodegradovatelné plasty

Podle IUPAC se biodegradovatelné polymery definují jako polymery citlivé k degradaci působením mikroorganismů, která je doprovázena snížením hmotnosti polymeru (3).

Biodegradovatelné plasty jsou vyrobeny buď z fosilních materiálů nebo z přírodních obnovitelných zdrojů. Polykaprolakton (PCL) a polybutylensukcinát (PBS) jsou vyrobeny z ropy, ale mikroorganismy je mohou rozkládat. Polyhydroxybutyrát (PHB), polymléčná kyselina (PLA) a škrobové směsi se vyrábí z přírodních zdrojů a jsou také biodegradovatelné. Polyethylen (PE) a nylon 11 (NY11) biodegradovatelné nejsou, ačkoliv je možné je vyrobit z přírodních zdrojů. Acetylcelulosa (AcC) může být odbouratelná i neodbouratelná, záleží na průběhu acetylace. PHA a kyselina mléčná, které jsou výchozími materiály pro výrobu PLA, se získávají fermentačními procesy za přítomnosti mikroorganismů. PCL a PBS mohou organismy rozkládat a polykarbonáty vykazují také určitý stupeň biologické rozložitelnosti (33). Dalšími biodegradovatelnými polymery je polyvinylalkohol, polymléčná kyselina, polykaprolakton a polyamidy (29). Nejběžnějšími biologicky rozložitelnými plasty jsou PHA a PLA (26).

Biodegradovatelné plasty z přírodních materiálů jsou čím dál více používány jako obaly, ve zdravotnictví a v zemědělství. Přírodní polymery jsou kompletně biodegradovatelné. Tyto polymery se vyrábí z celulózy, škrobu a jsou přímo štěpeny enzymy. Škrob je nejpoužívanější látkou pro výrobu biodegradovatelných polymerů. Škrob je levný, dostupný a za určitých podmínek degraduje (26).

Biodegradovatelné polymery se vyrábějí také jako polymerové směsi. Tato výroba je levná, jednodušší a rychlejší než kopolymerizace. Doba rozkladu závisí na složce, která se rozkládá ihned. Při degradaci je narušena struktura polymeru, dojde ke zvětšení plochy povrchu pro činnost enzymů. Mají výhodné komerčně využitelné vlastnosti. Jedná se o směsi škrobu a polyesteru nebo škrobu a PVA (26).

Pro bioodbouratelné polymery je důležité, aby měly správné chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti. Odbouratelné plasty jsou navrženy tak, aby za určitých podmínek změnilы svou chemickou strukturu a změnilы své vlastnosti. Jednotlivé druhy plastů se liší dobou svého rozpadu. Rozložitelné polymery se rozdělují dle způsobu, kterým se rozkládají (činnost mikrobů, působení tepla, UV záření, mechanické namáhání či voda) a dle materiálu, ze kterého se vyrábí, tedy buď ze škrobu, syntetických polymerů nebo z polymeru slátkou, která napomáhá degradaci (29).

Většina biorozložitelných polymerů jsou polymery semikrystalické s krystalickými částmi, které jsou nepropustné pro vodu. Tento nehomogenní povrch zvyšuje jejich biodegradabilitu (35).

Podle mezinárodních standardů by biodegradace ve vodním prostředí měla proběhnout během 56 dní a v půdě do 2 let. V řízených prostředích (např. kompostování, anaerobní trávení) během 180 dní, popřípadě do 1 roku a 15 dní (34).

3.3.1 Technologie ECM

Technologie ECM (název dle společnosti, která tuto technologii vyvinula) umožňuje mikroorganismům metabolizovat plast na humus. Produkty vyrobené touto technologií obsahují aditiva a plastové pryskyřice a zachovávají si své požadované vlastnosti. Jakmile se takový produkt dostane do přírody, začne se rozkládat. Rychlost degradace závisí na množství organismů v půdě a na stavu půdy. Mezi mikroorganismy a aditivy probíhají reakce a vznikají enzymy a kyseliny, které rozbíjí dlouhé řetězce na jednoduché uhlovodíky, které jsou metabolizovány. Konečnými produkty jsou CO₂, voda nebo methan. Tato metoda je bezpečná pro životní prostředí (1).

3.3.2 Anaerobní trávení

Při anaerobním trávení (AD) dochází k rozkladu bioodbouratelného materiálu působením mikroorganismů v uzavřeném systému. Vzniká bioplyn a hnojivo bohaté

na živiny označované jako digestát. Tento bioplyn může sloužit jako zdroj energie. Většina bioplastů, které byly testovány, byly při AD odbourány (34).

3.3.3 Význam bioodbouratelných plastů

Rozložením plastu se zvyšuje úrodnost půdy, snižuje se množství plastů v prostředí a tím i ohrožení živočichů a snižují se náklady, které by bylo nutné vynaložit na nakládání s odpady (33). Jiná studie týkající se bioodbouratelných plastů říká, že jejich kompostováním nedochází k obohacení půdy živinami (3). Kompostování při vysokých teplotách se jeví jako nejslibnější technologie pro recyklaci bioodbouratelných plastů. Při kompostování jsou velmi důležité termofilní organismy, které odbourávají polymery (33).

Biodegradovatelné plasty jsou slibnou alternativou k těm ropným. Kvůli nedostatku vybavení a pravidel týkajících se nakládání s těmito výrobky po jejich využití, je jejich produkce stále nízká (22). Bioodbouratelné plasty mají komplexní strukturu a nemáme dostatečné znalosti o podmínkách, které by umožnily jejich rychlou degradaci. Pokud chceme, aby biodegradovatelné plasty nahradily ty syntetické, musíme vhodně nakládat s odpady, vzdělávat společnost a vyvinout vhodná zařízení pro biodegradaci (26).

3.3.4 Pokrok ve výrobě plastů

V roce 2015 byl zveřejněn v časopise Science další pokrok, který učinili chemici z Univerzity v Coloradu. Vyrobili plast, který je zcela biodegradovatelný a na rozdíl od PLA také recyklovatelný. Po zahřátí se vrací zpět do svého molekulového stavu a je připraven k opětovnému použití. Takový plast by mohl pomoci vyřešit výše uvedené problémy. Výchozím materiálem pro výrobu byl bioobnovitelný monomer, původně považovaný za nepolymerizovatelný: Gamma-butyrolakton (GBL), který byl za pomoci katalyzátorů při nízkých teplotách přeměněn na poly(GBL), který je chemicky podobný PHB (36).

Výroba poly(GBL) však vyžadovala velmi chladné podmínky, které znemožňovaly průmyslové využití. Polymer měl také nízkou teplotní odolnost, nízkou molekulovou

hmotnost a byl měkký. Proto byla vyvinuta nová generace polymerů, které jsou nejen recyklovatelné, ale mají také praktické vlastnosti. Vylepšením struktury může polymerizace probíhat při pokojové teplotě, bez rozpouštědel, během několika minut a jen s malým množstvím katalyzátorů. Výsledný polymer má dobré mechanické vlastnosti, je tepelně odolný, má velkou molekulovou hmotnost a vysoký stupeň krystalinity (37). Stupněm krystalinity je myšleno množství krystalického obsahu, které závisí na struktuře a podmínkách zpracování polymeru. Krystalinita zvyšuje hustotu polymeru, tím se snižuje jeho průhlednost, pevnost a tvrdost (9). S použitím katalyzátorů a za laboratorních podmínek je polymer přeměnitelný zpět na monomery, které mohou sloužit pro další polymerizaci. Tento proces může probíhat donekonečna. Tato skutečnost mění význam termínu recyklovat. Pro průmyslové využití jsou ale nutné další kroky (37).

Vědci z Univerzity v Massachussetts zase určili strukturu bakteriálního enzymu schopného produkovat bioodbouratelné plasty. Vytváří totiž dlouhé řetězce polymerů, které tvoří tvrdý nebo měkký plast, záleží na výchozí surovině. V budoucnosti by tento enzym mohl pomoci ve výrobě biodegradovatelných plastů (38).

Polyhydroxyalkanoát-syntáza se nachází téměř ve všech bakteriích a umožňuje produkovat polymery, které skladují uhlík v době bez potravy. Bakterie *Cupriavidus necator* je schopna skladovat polymery o hmotnosti 85 % své váhy. Enzym produkuje molekuly hydroxyalkyl-koenzym A. Alkyl, který je ve sloučenině přítomen, rozhoduje o vlastnostech polymeru - materiál je dle toho tvrdý, měkký, nebo podobný gumě (38).

PHA syntáza umožňuje tvořit řetězec obsahující až 30000 podjednotek monomerů. Člověk není schopen tak velké polymery vyrobit. Mají také stejnou molekulární hmotnost, díky čemuž mají výjimečné vlastnosti. Některé firmy vyrábí polyhydroxyalkanoáty s využitím PHA syntáz a jiných enzymů. PHA polymery je možné využít v lékařství, pro výrobu latexu a aditiv. Výroba je ale ve srovnání s

běžně vyráběnými plasty velmi drahá. Tento objev může vědcům pomoci ve výrobě polymerů se specifickými vlastnostmi (38).

3.3.5 Organismy degradující biodegradovatelné polymery

Škrobové biopolymery jsou degradovány půdními mikroorganismy: *Variovorax paradoxus*, *Comamonas* sp., *Aspergillus fumigatus* a *P. lemoignei* za aerobních i anaerobních podmínek (26).

Polyvinylalkohol (PVA) byl objeven v roce 1924. Má mnoho výhodných vlastností, proto se používá v textilním průmyslu, papírnictví atd. V Asii se vyrábí 76 % celosvětové produkce PVA. Je známo 55 druhů mikroorganismů účastnících se degradace PVA, hlavním rozkladačem je *Pseudomonas* sp. (25).

Polyestery:

Enzymy rozkládající polyestery se nachází např. v organismech: *Thermomonospora fusca* a *Streptomyces albus* (25).

Alifatické polyestery z fosilních zdrojů:

Polyethylenadipát (PEA) je předpolymerem polyurethanu. Míchá se s jinými polyestery pro dosažení požadovaných vlastností. Největší degradační schopnost vykazuje *Penicillium* sp. strain 14-3, který degraduje také alifatické polyestery jako polyethylensukcinát (PES), PBS a polybutylenadipát (PBA), poly- β -propiolakton (PPL), polykaprolakton (PCL). Rostlinné oleje, triglyceridy a methylestery podléhají působením tohoto enzymu hydrolýze. Vlastnostmi se enzym podobá lipáze, proto byly běžně dostupné lipázy zkoušeny a ukázalo se, že lipázy z *R. arrizus*, *R. delemar*, *Achromobacter* a *Candida cylindracea* a esterázy z prasečích jater vykazovaly degradační aktivitu na PEA a PCL (14). PEA a PCL degradují esterázy a lipázy produkované mikroorganismy: *Rhizopus delemar*, *R. arrizus*, *Achromobacter* sp. a *Candida cylindracea* (26).

Polybutylensukcinát (PBS) a polyethylensukcinát (PES) se syntetizují z dikarboxylových kyselin a glykolů. Vlastnostmi se podobají polypropylenu a

nízkohustotnímu polyethylenu. PBS může být degradován rodem *Amycolatopsis* sp. HT-6 (degraduje i PHB a PCL), *Microbispora rosea*, *Excellospora japonica* a *E. viridilutea*. Schopnost degradace PES je velmi závislá na podmínkách prostředí. Ve srovnání s množstvím organismů schopných degradovat PHB a PCL nejsou organismy degradující PES v přírodě tolik zastoupeny (14). Vhodnou bakterií pro degradaci je *Pseudomonas* sp. AKS 2, *Bacillus* sp. TT96 izolovaný z půdy a *Paenibacillus* (26). Mezi vzorky izolovanými z půdního a vodního prostředí byl objeven kmen KT102, příbuzný *Bacillus pumilus*, schopný degradovat PES, PCL a olivový olej. K tomuto kmenu přidali vědci houby izolované z různých ekosystémů, přičemž na agarových destičkách obsahujících PES se okolo kolonií objevily číré zóny. Lipáza *R. delemar* a kmen NKCM1003, příbuzný *Aspergillus clavatus*, také degraduje PES (33).

Polyestery polyethylenadipát (PEA), polyethylensukcinát (PES), polypropylenadipát (PPA), polybutylenadipát (PBA), polybutylensukcinát (PBS) a polyhexylen karbonát degraduje mnoho vláknitých hub, např. *Aspergillus flavus*, *A. niger*, *A. versicolor*, *Aureobasidium pullulans*, *P. funiculosum* a *Chaetomium globosum* (25). Polyethylensukcinát je termoplastický polyester degradovaný bakterií *Pseudomonas* sp. AKS 2 a *Bacillus* sp. TT96 izolovaný z půdy a *Paenibacillus* (26).

Široce rozšířené organismy, např. rod *Bacillus*, jsou schopny odbourávat propiolakton, biodegradovatelný alifatický polyester (14). Poly- β -propiolakton (PPL) rozkládá především *Bacillus* sp., ale také *Acidovorax* sp., *Variovorax paradoxus*, *Sphingomonas paucimobilis* a *R. delemar* (33).

Polykaprolakton (PCL) je částečně krystalický biologicky rozložitelný polymer, který se míchá s dalšími kopolymery a slouží pro výrobu obalů a medicínálních materiálů. Jeho výroba je drahá (26). Připravuje se polymerizací kaprolaktonu. Pokud výroba PCL probíhá kopolymerizací s alifatickými polyestery, zvyšuje se tak biodegradabilita, kopolymery totiž mají nižší hodnotu krystalinity a teploty tání. Je odbouratelný mnoha organismy, které se vyskytují v různých ekosystémech. *Penicillium* sp. strain 26-1 izolovaný z půdy byl použit pro degradaci PCL s vysokou molekulovou hmotností, kompletní rozklad byl pozorován za 12 dní. Při dalším

pokusu byl použit *Aspergillus* sp. strain ST-01 izolovaný z půdy, který PCL rozložil během 6 dnů při teplotě 50 °C. PCL je rozložitelný působením lipáz a esteráz (33). PCL rozkládají bakterie, některé vláknité houby a kvasinky přítomné v droždí. *Pullularia pullulans* vykazovala schopnost rozkládat PCL s nižší molekulovou hmotností, PCL s vyšší molekulovou hmotností byl rozložen rodem *Penicillium* sp. a kvasinkami z droždí (25).

Alifatické aromatické kopolyestery (AAC):

V jednom z pokusů vědci zkombinovali biodegradabilní alifatické polyestery s aromatickými polyestery. Bylo zjištěno, že AAC obsahující PCL a aromatický polyester jako například PET, PBT a polyethylenisofthalát (PEIP), byly hydrolyzovatelné lipázou *R. delemar*. Čím vyšší je aromaticita polyesteru, tím se snižuje hydrolýza. Dalším degradujícím organismem je *Thermobifida fusca* (33).

Alifatické polyestery z obnovitelných zdrojů:

Je známo mnoho mikrobů schopných asimilovat polyhydroxybutyrát a polykaprolakton, stejně tak je známo mnoho PHA depolymeráz (39).

Polyhydroxyalkanoáty (PHA) jsou přírodní biodegradovatelné polyestery. Produkují je bakterie kvašením cukrů a tuků. Degradaci PHA zajišťují následující bakterie: *Bacillus*, *Burkholderia*, *Nocardiosis* a *Cupriavidus*, z hub je to rod *Mycobacterium* a mikromycety (26). Polyhydroxybutyrát (PHB) produkuje mnoho bakterií, jeho výroba je levná a má minimální dopad na životní prostředí. Je biodegradovatelný bez toxických produktů. Degradují jej např. *Bacillus*, *Pseudomonas* a *Streptomyces*. Bylo zjištěno, že mikroorganismy schopné rozkládat PHB, polypropiolakton (PPL) a PCL jsou široce zastoupeny v různých prostředích. PHB mohou degradovat grampozitivní i gramnegativní bakterie, *Streptomyces* a houby. Kmeny Firmicutes a Proteobacteria jsou schopny degradovat PHB, PCL a PBS (33). PHB může být úplně degradován v půdě a splačcích. PHB spolu s termoplastickým škrobem je jediným polymerem, který byl kompletně degradován v různých prostředích (34).

Polymléčná kyselina (PLA) se vyrábí z kukuřičného škrobu, kořenů tapioky nebo cukrové třtiny. Má schopnost začlenit se do lidského a zvířecího těla, proto se využívá v medicíně (25). PLA je bioodbouratelný, biokompatibilní a termoplastický polymer, vyráběný fermentací z obnovitelných zdrojů nebo polymerizací. Mikroorganismy rozkládající PLA nejsou v přírodě tolik zastoupeny a degradace v půdě probíhá velmi pomalu. *Amycolatopsis* a *Saccharotrix* odbourávají PLA a fibroin. Fibroin, elastin, želatina, některé peptidy a aminokyseliny podporují produkci enzymů u PLA odbourávajících mikroorganismů (33). *B. licheniformis* izolovaný z půdy PLA rozkládá, efektivní biodegradaci vykazuje také *Cryptococcus* sp. strain S-2 (26). PLA hydrolyzuje lipáza *R. delemar* a proteináza K z *Tritirachium album* nebo také polyurethan-depolymeráza z *Comamonas acidovorans*. Degradaci odolává více než jiné syntetické polyestery (25).

Biodegradace u PCL, PLA a polymerů na bázi škrobu probíhá tak, že jsou tyto polymery mikroorganismy "vyhlodány". Zvyšuje se tak poměr mezi velikostí povrchu a objemem a na polymer tak působí více kyslíku a vody, což urychluje hydrolytické a oxidační procesy. Ovšem ukázalo se, že ne u všech polymerů toto platí. Např. u PE byla rozložena pouze škrobová část a zbývající hmota se již dále biologicky nerozkládala. Výsledek byl tedy horší než v případě syntetického PE bez přidaných škrobových aditiv. Matrix těchto biopolymerů se rychle rozpadá a vznikají tak menší částičky, které se snadno šíří do okolí. Další biopolymery obsahují kasein formaldehyd, pšenici, sójové boby či acetát celulózy (14).

Alifatické polyestery a polykarbonáty regulují na působení lipolytických enzymů a proto by v budoucnu mohly sloužit pro výrobu bioodbouratelných plastů (33).

3.4 Biodegradace syntetických plastů

Hlavním problémem syntetických plastů je jejich biologická nedostupnost a nerozpustnost ve vodě, což zamezuje přístupu enzymů (34). Plasty odvozené z petrochemických zdrojů jsou přirozeně hydrofobní a mají 3D strukturu. Mají vysokou molekulovou hmotnost, která je způsobena opakováním malých monomerových jednotek a degradabilita tak klesá. Proto se v přírodě těžko

odbourávají. Např. PE je přirozeně hydrofobní, což znemožňuje vytvoření biofilmu a následnou biodegradaci. Tato stabilita a netečnost je snižována přidáváním škrobu a prooxidačních látek k polymerům (26). Tzv. prooxidanty způsobují, že je polymer oxo-biodegradovatelný a může tak snadněji podléhat biodegradaci. Působením světla totiž vzniknou oxoskupiny, které jsou snadněji metabolizovány mikroorganismy. Tento oxidační účinek UV záření byl pozorován u PP a LDPE filmů (proužků)(31). Oxo-biodegradovatelné plasty jsou přesto považovány za nedegradovatelné, protože neexistují přesvědčivé důkazy, které by potvrzovaly opak (26). Biodegradaci zlepšuje také termální oxidace nebo chemická oxidace (25). Na druhou stranu bylo zjištěno, že PE vystavený UV záření po dobu 26 dní a následně zakopaný do země, ztratil po 10 letech jen 0,5 % své váhy. Polyethylen uchovávaný 12 let ve vlhké půdě nevykazoval žádnou změnu (25).

Obecně biodegradace syntetických plastů probíhá činností několika různých mikroorganismů (34).

3.4.1 Polymerové směsi

Mícháním biodegradovatelných a nebiodegradovatelných komerčních polymerů se získávají polymerové směsi, jejichž výroba je levnější a mají lepší vlastnosti než bioodbouratelné polymery. Škrob je přirozeně bioodbouratelný a rozpustný ve vodě. Vyrábějí se směsi z polyethylenu a škrobu, tyto dvě látky ale mají rozdílné vlastnosti a nejsou tedy příliš slučitelné, vyrábějí se z nich bioodbouratelné tašky (25). Naočkování půdy mikroorganismem *P. chrysosporium* zlepšilo účinnost degradace LDPE modifikovaného se škrobem (31). Směs PCL se zrnkovým škrobem je vysoce bioodbouratelná, se želatinizovaným škrobem se odbouratelnost snižuje se zvyšujícím se obsahem PCL. Se zvyšujícím se podílem zrnkového škrobu (použit byl škrob manioku, kukuřice a sága) ve směsi s PCL se snižuje pevnost v tahu a zvyšuje se odbouratelnost enzymem lipázou. Podobné výsledky přinesly i jiné pokusy, např. směs PCL s tapiokovým škrobem nebo PBSA s kukuřičným škrobem (33). Směsi škrobu a PVA jsou velice rozšířené, používají se jako obaly a v zemědělství (25).

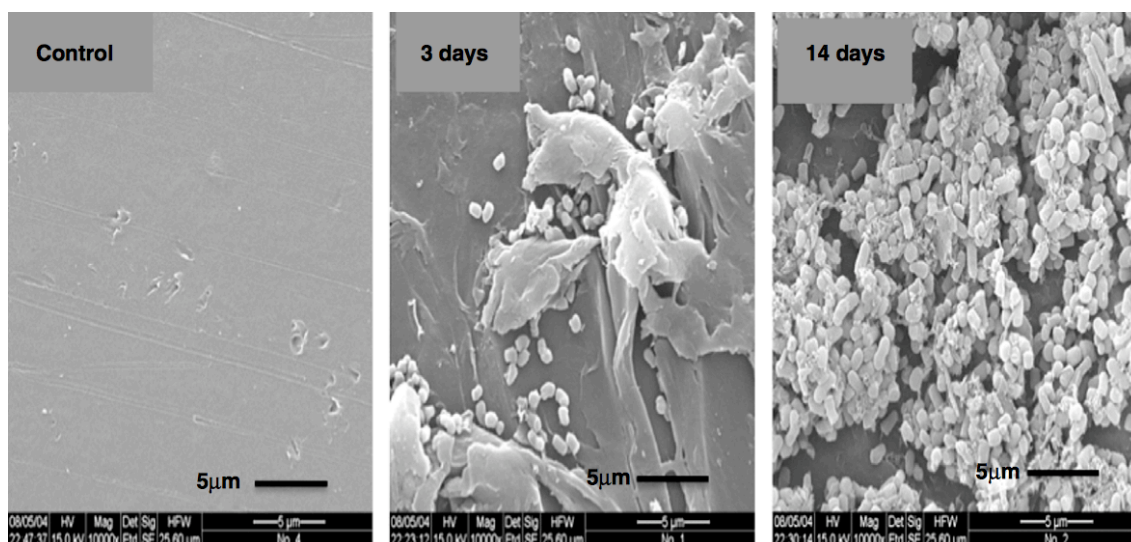
Směsi PCL a LDPE, PCL a PP vykazují vysokou bioodbouratelnost, zato degradabilita PCL ve směsi PCL s PS, PCL s PET a PCL s PHB značně klesla. Biododbouratelnost PCL se ve směsi s NY (nylon 6) a PS příliš nezměnila. Čím snadnější je mísení PCL s běžnými plasty, tím hůře probíhá degradace (33).

3.4.2 Mikroorganismy degradující syntetické polymery

Polyethylen (PE):

Jedná se o stabilní polymer, který je mikroorganismy obtížně degradovatelný. Bylo zjištěno, že rod *Acinetobacter* sp. 351 je schopen rozkládat oligomery polyethylenu s nízkou molekulovou hmotností. Biodegradabilitu PE lze zvýšit přidáním aditiv podporujících biodegradaci, fotoiniciátoru nebo kopolymerizací. V procesu termooxidace a fotooxidace PE vznikají alkany, alkeny, ketony, aldehydy, alkoholy a další organické sloučeniny. I po vylepšení vlastností různými aditivami, zůstává bioodbouratelnost PE stále nízká (33). Zajímavé je, že biodegradaci PE způsobuje přítomnost nečistot – olejů a tuků (25).

Předběžnou úpravou PE, např. pyrolýzou, vznikají alkany, které jsou mikroorganismy metabolizovány (34). K usnadnění biodegradace PE a PS se před inkubací s degradující kulturou využívá oxidace působením světla a tepla. Bez předchozí oxidace jsou PE schopny rozkládat tyto mikroorganismy: aktinomyceta *Rhodococcus ruber* C208 – vytvoření biofilmu na PE zoxidovaném UV zářením je znázorněno na fotografii (Obr. 5) pořízené pomocí SEM (skenovací elektronový mikroskop), kontrolní vzorek zoxidovaného PE nebyl bakteriální kulturou naočkován; dále termofilní bakterie *Brevibacillus borstelensis* 707 a houba *Penicillium simplicissimum*. Ve 200 vzorcích půdy z různých míst bylo nalezeno jen 5 kmenů mikroorganismů schopných degradace PE. Po 30 dnech inkubace PE s *Rhodococcus ruber* C208 došlo k úbytku váhy o 8 % (31).



Obr. 5: Biofilm vytvořený bakterií *Rhodococcus ruber* C208 na vzorku PE ošetřeném UV zářením

PE i PS jsou hydrofobní, aby bakterie mohly vytvořit na jejich povrchu stabilní biofilm, musí mít i ony hydrofobní povrch. V této souvislosti byly popsány změny hydrofobicity bakteriálního povrchu v souvislosti s nedostatkem uhlíku. Ukázalo se, že izolované bakteriální kultury (včetně *R. corallinus*) se s nedostatkem uhlíku staly hydrofobnější a vykazovaly větší schopnost přilnutí (31).

Polyethylen degraduje také *Mucor rouxii* NRRL 1835 a *Aspergillus flavus*. Za použití infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací byl během 2 měsíců pozorován úbytek váhy o 61 % za působení druhu *Microbacterium paraoxydans*, o 50,5 % působením *Pseudomonas aeruginosa* a během 3 měsíců o 47,2 % činností *A. oryzae*. Za stálého třesení po dobu 8 měsíců při pH 4 a pokojové teploty nastal úbytek váhy o 50 % za působení *Phanerochaete chrysosporium* (32).

Houba IZU- 154, *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor* jsou houby schopné odbourávat lignin, které produkují hlavní enzym rozkládající PE – manganperoxidázu. Tyto houby produkují také enzymy lakázy, které katalyzují oxidaci polyaromatických sloučenin a způsobují oxidaci PE. Mikrobi živící se ligninem, *Phanerochaete chrysosporium*, *Streptomyces viridosporus* T7A, *S. badius* 252 a *S. setonii* 75Vi2 působily na plast, jehož pevnost v tahu snížily o 50 %. Lakázy a manganperoxidázy houby *Chaetomium globosum* také degradovaly polyethylen

(32). Protože je redoxní potenciál pro rozložení ligninu nižší než pro homogenní C-C vazby v PE, účinná degradace nastat může, ale nemůžeme ji očekávat (22).

Aspergillus spp. a *Lysinibacillus* spp. vykazovaly schopnost odbourávat LDPE, za působení UV záření byla degradace účinnější (32). Společné působení *Pantoea* spp. a *Enterobacter* spp. by mohlo rozkládat LDPE. *Achromobacter xylosoxidans* je schopna napadat HDPE (26).

Článek, který vyšel v roce 2018 popisuje výzkum, který byl proveden ve Vietnamu. Ze zemědělského kompostu ve Vietnamu byl izolován kmen *Bacillus* sp. BCBT21, který byl inkubován v roztoku bujónu s dalšími látkami za stálého třepání. Zkoumány byly tři typy plastových tašek: plastové tašky s nanoaditivou z Holandska, oxobiodegradovatelné tašky z LLDPE – lineární nízkohustotní polyethylen (cca 70 %) a HDPE – vysokohustotní polyethylen (cca 30 %) a plastové tašky ze supermarketu, které by neměly být škodlivé pro životní prostředí, vyrobené z HDPE. Z každé tašky byl použit kousek o velikosti 1,5 x 10 cm². Po 30 dnech inkubace za teploty 55 °C došlo k největšímu úbytku hmotnosti – asi o 60 %, u tašky s nanoaditivou. Asi 11% úbytek hmotnosti byl pozorován u oxobiodegradovatelné tašky a 4% u tašky ze supermarketu. LLDPE se totiž degraduje ochotněji než HDPE. Hlavní roli v tomto procesu degradace hrály extracelulární enzymy hydrolázy: karboxymethylceluláza, proteáza, chitináza, xylánáza a lipáza. Jejich aktivita se snižovala s rostoucí dobou trvání experimentu (21).

Bylo prokázáno, že přítomnost degradovaných zbytků polyethylenu v půdě snižuje klíčení semen světlice, slunečnice, sóji, arašídů a sezamu. Zbytkové polyethylenové granule snížily velikost pórů v půdě, což může rostlině znesnadňovat příjem živin (32).

Druhy schopné odbourávat PE byly objeveny dokonce i ve střevech hmyzu. Tyto bakterie z čeledi Enterobacteria a rodu *Bacillus* byly izolovány a ukázalo se, že jsou schopny odbourávat i polyestery (39).

Polypropylen (PP):

Po vystavení UV záření dochází k jeho degradaci. Při vysokých teplotách dochází k jeho oxidaci (33). Vůči mikrobiálnímu působení odolává více než PE. Mezi organismy, které byly schopny degradovat PP, se uvádí *Aspergillus niger* a bakterie *Pseudomonas* či *Vibrio*. Pozorováno bylo snížení viskozity a vznik karbonylových a karboxylových skupin (40).

Polystyren (PS):

Jedná se o voděodolný polymer s vysokou molekulovou hmotností. Je recyklovatelný ale nikoliv bioodbouratelný. Při zahřátí nad teplotu skelného přechodu se rozpouští a zpět do pevného stavu se vrací po ochlazení. Používá se pro výrobu jednorázových přístrojů, kelímků a jako obalový a izolační materiál (33). Jedna ze studií říká, že po 32 letech v půdě nebyla u PS biodegradace pozorována, další studie ukazuje na velmi nízký stupeň biodegradace (1 %) během 90 dnů (34). Nízký stupeň biodegradace byl pozorován u aktinomycet a 17 druhů hub (40).

Polyethylentereftalát (PET):

PET hydrolázy jsou poměrně vzácné enzymy a není příliš jasné, jak často se vyskytují a se kterými bakteriemi jsou spojeny. Alfa a beta hydrolázy, jako kutinázy, jsou schopné degradovat PET (39). Alfa a beta hydrolázy je skupina látek strukturně podobná proteinům. Zahrnuje hydrolázy s katalytickou (acetylcholinesteráza, karboxylesteráza, lipáza, kutináza aj.) a nekatalytickou funkcí (41).

Nejběžnějšími PET hydrolázami jsou ty z *T. fusca* a *I. sakaiensis*. Našly se také v tělech bakterií z kmenů Actinobacteria, Proteobacteria a Bacteroidetes, vyskytujících se uvnitř těl jiných bakterií z kmene Proteobacteria a tříd Betaproteobacteria, Deltaproteobacteria a Gammaproteobacteria, kteří jim slouží jako hostitelé. V mořském prostředí je hostitelem především kmen Bacteroidetes, zatímco na pevnině jsou hostiteli druhů s enzymy hydrolázami především kmene Actinobacteria a Proteobacteria (39).

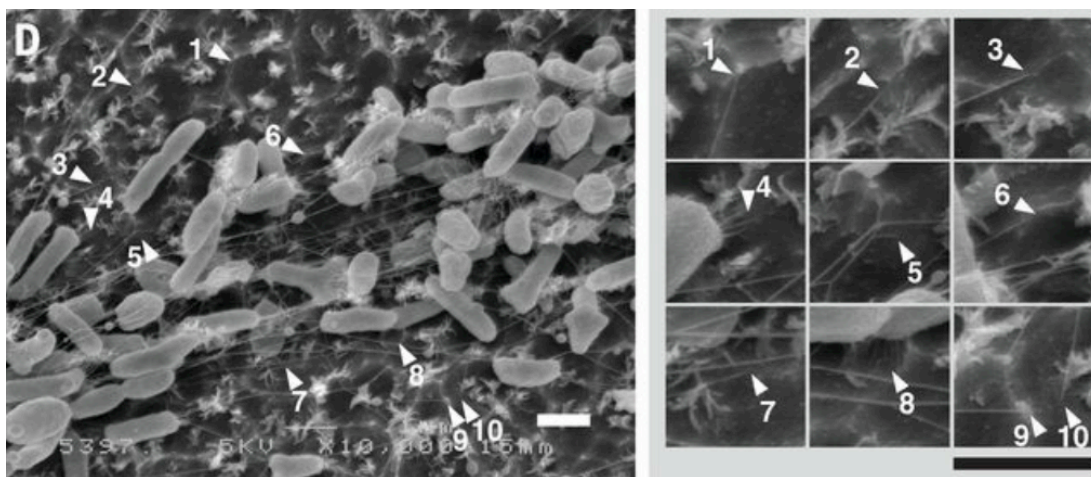
Ukázalo se, že polyesterové hydrolázy z termofilních aktinomycet mohou měnit či degradovat PET, (také PCL a kopolyestery). Ví se také o polyesterových serinových

hydrolázách, kutinázách, které v rostlinách hydrolyzují polyester kutin a některé z nich při teplotě 55-70 °C, pH 7 a pH 8,5 měly schopnost degradovat PET. Taková schopnost byla prokázána u kutinázy z *Thermobifida fusca* (42). Rostlinné polymery tedy slouží jako substráty pro enzymy schopné narušovat strukturu syntetických plastů (22).

Velmi účinná byla také hydroláza TfCut2 získaná z *B. subtilis* kultivací. Po inkubaci po dobu 96 hodin při 70 °C s PET obaly byl zpozorován 50% úbytek jejich váhy (17).

V roce 2016 objevil japonský tým vědců bakterii *Ideonella sakaiensis* schopnou téměř úplně degradovat PET během 6 týdnů při 30 °C. Tato bakterie vylučuje enzym PETázu, která následně produkuje látku MHET. MHET se dostává zpět do buňky a je hydrolyzován MHET hydrolázou na neškodné monomery, kyselinu tereftalovou a ethylenglykol. Tyto monomery využívá bakterie ke svému růstu. Bakterie ale není tak výkonná, levná ani udržitelná, pouhá konzumace plastů jí nestačí (16). Na fotografii pořízené SEM (Obr. 6) je zobrazena *I. sakaiensis* rostoucí na PET po 60 hodinách. Na levé části obrázku jsou šipkami označeny kontaktní plochy mezi bakteriálními fimbriemi a povrchem plastu. Na pravé části obrázku je toto přichycení možné vidět ve zvětšení (16).

Genetická modifikace by mohla pomoci zlepšit vlastnosti této bakterie. V Indonésii byl vymyšlen bioremediační systém s biokatalyzátorem, který degraduje PET v plastovém odpadu. Plast je pro bakterie škodlivý. Pokud by se podařilo navrhnout bakterii, která by plastový odpad využívala jako zdroj energie bez nutnosti přidání dalšího materiálu, bakterie by se mohla žít pouze plasty a mohla by být modifikována tak, aby produkovala co nejméně škodlivý odpad (16).



Obr. 6: Rostoucí buňky bakterie *I. sakaiensis* na PET

Jak se adaptace této bakterie vyvinula, není známo. Plast má hladký povrch a není jasné, jak se bakteriální buňky dostanou k polyethylentereftalátovým vláknům. Pro degradaci celulózy jsou důležité proteiny: cukr-vázající moduly (carbohydrate-binding modules, CBM), které nadzvedávají celulózová vlákna z povrchu a ta jsou pak dostupná hydrolázám a dalším hydrolytickým enzymům. Zda podobné proteiny využívá i *I. sakaiensis*, není jasné, ale enzymy podobné těmto proteinům by mohly být vyvinuty. Vědci testovali 250 vzorků z PET lahví a objevili celou řadu mikroobů, ale jen *I. sakaiensis* je zodpovědná za degradaci PET. *I. sakaiensis* je gramnegativní aerobní bakterie ze třídy Betaproteobacteria. PETáza je jen z 51 % sekvenčně homologická s hydrolázou *T. fusca* a substrátově se liší od ostatních enzymů. Zdá se, že PETáza a MHETáza jsou pro *I. sakaiensis* jedinečné a mají jasnou úlohu (20).

PET se v životním prostředí vyskytuje asi 70 let, během tohoto poměrně krátkého období možná oba hydrolytické enzymy vznikly, aby bakterii umožnily přístup k novému zdroji uhlíku a poskytly tak výhodu pro přežití. Jednalo by se o rychlou evoluci. Pokud by se podařilo izolovat a používat kyselinu tereftalovou pro výrobu polymerů, znamenalo by to úspory bez potřeby ropných materiálů. (20)

PVC:

Tento plast odolává erozi i chemikáliím a absorbuje jen málo vlhkosti. Proto je jeho biodegradace obtížná. Bylo provedeno mnoho studií zkoumajících termální degradaci a fotodegradaci, ale jen málo studií se zabývá biodegradací. Biodegradace

se uskutečňuje za pomoci dřevokazných hub způsobujících bílou hnilobu (40). Dle jiného zdroje lze degradace PVC dosáhnout s *Pseudomonas putida* (31).

Polykarbonáty:

Vůči hydrolýze jsou odolnější než alifatické polyestery. Suyama a Tokiwa objevili, že cholesterol esteráza a lipáza produkovaná kvasinkou *Candida cylindracea* a lipoproteinová lipáza produkovaná *Pseudomonas* sp. a jinými bakteriemi odbourává vysokomolekulární polybutylen karbonát (PBC). Odbouráváním lipoproteinovou lipázou vznikají z PBC jednodušší sloučeniny (33).

Polyurethany (PU):

Polyesterové polyurethany (ES-PU) se po napadení houbami snadněji rozkládají než polyetherové polyurethany (ET-PU). Enzym lipáza rodu *R. delemar* hydrolyzuje ES-PU, degradací prasečí pankreatickou lipázou ovšem vzniká méně konečných produktů. Mezi další organismy schopné degradace ES-PU patří také *Comamonas acidovorans* TB-35 a cholesterol esteráza z hovězího. Není jasné, zda jsou koncové produkty rozkladu ES-PU dále rozkládány (33). Degradace polyurethanu bylo dosaženo také pomocí těchto mikroorganismů: *Fusarium solani*, *Curvularia senegalensis* a *Aureobasidium pullulans* (31). Depolymerizace polyurethanu by mohla probíhat působením ureáz, esteráz a proteáz (21).

V Amazonském pralese v Ekvádoru byla objevena houba *Pestalotiopsis microspora*. Tento organismus žije uvnitř pletiv hostitelských rostlin, kterým nijak neškodí. PUR konzumuje a stačí jí jako jediný zdroj. Ukázalo se, že na plastu dokáže přežít za aerobních i anaerobních podmínek (18).

Polyamid (Nylon):

Nylon podléhá biodegradaci velmi neochotně. Pro degradaci nylonu 12 a nylonu 66 se využívá *Geobacillus thermocatenulatus* (25). Nylon 6 je velmi odolný a málo rozložitelný. *Flavobacterium* sp. a *Pseudomonas* sp. mohou rozkládat oligomery nylonu 6, nikoliv ale jeho polymery (33). Nylon 4 je rozložitelný v půdě. Nylon 4 se rozkládá snadněji než nylon 6. Rozkládá jej *Pseudomonas* sp. (33).

Znalost mechanismů biodegradace plastů by mohla v budoucnosti pomoci lépe pochopit poruchy konformace proteinů, které způsobují Alzheimerovu nemoc a nemoc šílených krav (BSE). Enzym proteináza K z *Amycolatopsis* sp. degraduje priony, pokud jsou ale bílkoviny špatně prostorově uspořádané, degradace není možná. Struktura PLA, PHB či PCL může být upravena tak, aby tyto látky mohly zastupovat abnormálně uspořádané proteiny. Následně je hodnocen stupeň enzymatické degradace (33).

3.5 Věrohodnost laboratorních testů

Objevují se zprávy, že i bioplasty vyrobené z obnovitelných zdrojů mohou v přírodě přetrvávat, záleží totiž na abiotických faktorech (22). Ne všechny plasty, které jsou považovány za bioodbouratelné, jsou v přírodě úplně rozloženy (31).

V dalším ze zdrojů se uvádí, že bioodbouratelné plasty se nerozkládají tak rychle, jak by se mohlo očekávat. V příznivých podmínkách v půdě s bakteriemi a houbami trvá poloviční rozklad za vysokých teplot asi 389 dní. Pod vodou se rozloží za 3 roky. Pokud se plasty potopí, nemohou být rozloženy UV zářením (16). Mnoho plastových výrobků, označovaných jako bioodbouratelné, např. nákupní tašky, se rozloží až při teplotě 50 °C. Taková teplota v oceánu není. Většinou také nemají schopnost vznášet se na hladině a nejsou tak vystaveny UV záření, které by pomohlo k jejich rozkladu (43). Např. směs PLA a PCL, která je kompostovatelná, v půdě nebo vodě nevykazuje biodegradaci, což ukazuje, jaký vliv má prostředí na biodegradabilitu. Z toho vyplývá, že i bioodbouratelné plasty mohou představovat ohrožení pro životní prostředí (34). Schopnost degradace PLA, která je běžně považována za biologicky rozložitelný polymer, je ve skutečnosti, jak prokázaly pokusy ve skutečném prostředí půdy a mořské vody, velmi nízká (3).

Degradabilita je u bioodbouratelných plastů testována, aplikované podmínky jsou ale často nereálné (přehnaně vysoké teploty, nízké či vysoké pH, mikroorganismy, enzymy, salinita vody, změny tepelných a světelných podmínek, homogenní materiály o dané tloušťce a tvaru) (14, 3).

V přírodě se nacházejí různé mikroorganismy a enzymy, které nemusí být pro degradaci testovaného polymeru potřebné. Aktivita určitého enzymu závisí na teplotě a při nevhodné teplotě se enzymová aktivita snižuje. Dalším problémem je fakt, že polymer, který je nutné rozložit ve skutečných podmínkách, nemusí organismu sloužit jako jediný zdroj živin, protože může upřednostňovat zdroje jiné. Organismus použitý při testování biodegradability nemusí být ve skutečných podmínkách převládající (3).

Problém spočívá v reprezentativnosti vzorků (ve vodě či půdě odebrané z různých prostředí se vyskytnou jiné mikroorganismy, dalším problémem je skladování, při kterém může dojít ke kontaminaci vzorku mikroorganismy přítomnými ve skladovací nádobě). Navíc, když jsou vzorky v malých kontejnerech, dochází ke zvětšování již velkých bakteriálních buněk (3).

Dále se ukázalo, že třepání se vzorkem nemá na biodegradaci vliv. V laboratorních podmínkách se neprojevuje účinek UV záření a vliv makroorganismů, přitom díky těmto faktorům dochází k biodeterioraci a k následnému procesu biodegradace (3).

Závěr

Jak ukazují výzkumy, existuje poměrně velké množství organismů, které jsou schopny plasty alespoň částečně rozkládat tím způsobem, že dojde k úbytku hmotnosti polymeru, dojde k narušení polymerní struktury či změně barvy a dalších vlastností. Tím ale není degradace dokončena a velká část materiálu zůstává nespoteřována. Z informací uvedených v literatuře, ze které jsem čerpala, vyplývá, že zatím neznáme organismus, který by byl schopen syntetické plasty plně degradovat.

V rámci ekologické snahy se začaly vyrábět bioodbouratelné polymery, které jsou považovány za plně degradovatelné. V této práci jsou uvedeny příklady organismů, u kterých se zjistilo, že se na biodegradaci bioodbouratelných polymerů podílejí. Novější výzkumy ale upozorňují, že tomu tak nemusí být a že bioodbouratelné plasty mohou v důsledku představovat větší riziko, než plasty syntetické. Příčiny této skutečnosti jsou uvedeny v poslední podkapitole této práce.

Na téma biodegradace plastů je dostupné poměrně velké množství literatury. Při čtení veřejně dostupných publikací je možné dospět k závěru, že v dostupných informacích jsou velké mezery. Přesto, že jsou stanoveny definice pro jednotlivé termíny týkající se této problematiky, stále není vše jednoznačně ukotveno. O biodegradaci plastů a organismech, které ji uskutečňují, se stále mnoho neví.

Autoři také často přesně neuvádějí, do jaké míry biodegradace plastu proběhla. Testování probíhá v laboratořích za specifických podmínek s různými úpravami. K dostupným informacím a informacím uvedeným v této práci je tedy třeba mít určitý odstup.

Přesto si myslím, že je biodegradace slibným způsobem, jak se vypořádat s nežádoucím plastovým odpadem. Jako velmi nadějná se mi jeví bakterie *Ideonella sakaiensis*. Je dobrým příkladem toho, že genetická modifikace by nám mohla pomoci. Je ale nutné provést ještě řadu výzkumů, které by nám poskytly další znalosti.

Seznam použité literatury

1. **Kamboj M. (2016).** Degradation of plastics for clean environment. IJAREAS 5(3).
2. **PlasticsEurope. Biodegradable plastics. [online]. (2019).** [cit. 10. 6. 2019]. Dostupné z: <https://www.plasticseurope.org/en/about-plastics/what-are-plastics/large-family/biodegradable-plastics>
3. **Haider TP, Völker C, Kramm J, Landfester K, Wurm FR. (2019).** Plastics of the Future? The Impact of Biodegradable Polymers on the Environment and on Society. Angew Chem Int Ed 58(1):50-62.
4. **Andrady AL, Neal MA. (2009).** Applications and societal benefits of plastics. Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci 364(1526):1977-1984.
5. **PlasticsEurope. Plastics – the Facts 2015. [online]. (2015).** [cit. 10. 6. 2019]. Dostupné z: <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/93-plastics-facts-2015>.
6. **Ebewele RO. (2000).** Polymer Science and Technology. Boca Raton: CRC Press. ISBN: 978-1-4200-5780-5 (eBook – PDF).
7. **Kroisová D. (2009).** Biodegradovatelné polymery – úvod do problematiky. Skriptum. Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní, Katedra materiálu. ISBN 978-80-7372-468-9.
8. **Mleziva J, Šňupárek J. (2000).** Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití. Brno: Sobotáles. ISBN 80-85920-72-7.
9. **Publi. Struktura polymerů a její vliv na vlastnosti [online]. (2018).** [cit. 11. 7. 2018]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/03.html>
10. **Publi. Přejchodové teploty polymerů [online]. (2018).** [cit. 10. 8. 2018]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/06.html>
11. **Ducháček V. (2011).** Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Skriptum. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN 978-80-7080-788-0.
12. **Geyer R, Jambeck JR, Law KL. (2017).** Production, use and fate of all plastics ever made. Sci Adv 3(7):e1700782.

13. **Vacík J, Barthová J, Pacák J, Strauch B, Svobodová M, Zemánek F. (1995).** Přehled středoškolské chemie. Praha: SPN-pedagogické nakladatelství, a.s. ISBN 80-85937-08-5.
14. **Da Costa JP, Santos PSM, Duarte AC, Rocha-Santos T. (2016).** (Nano)plastics in the environment – Sources, fates and effects. *Science of the Total Environment* 566-567:15-26.
15. **Publi. Termoplasty – základní druhy [online]. (2018).** [cit. 3. 5. 2018]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/18.html>.
16. **Chan A. (2016).** The Future of Bacteria Cleaning Our Plastic Waste. *BSJ* 21(1).
17. **Wei R, Breite D, Song C, Gräsing D, Ploss T, Hille P, Schwerdtfeger R, Matysik J, Schulze A, Zimmermann W. (2019).** Biocatalytic Degradation Efficiency of Postconsumer Polyethylene Terephthalate Packaging Determined by Their Polymer Microstructures. *Adv Sci* 6(14).
18. **Edwards L. (2012).** Amazon fungi found that eat polyurethane, even without oxygen. *PhysOrg.com* [online]. [cit. 12. 7. 2019]. Dostupné z: <https://phys.org/news/2012-02-amazon-fungi-polyurethane-oxygen.html>.
19. **Lebreton LCM, van der Zwet J, Damsteeg JW, Slat B, Andrady A, Reisser J. (2017).** River plastic emissions to the world's oceans. *Nat Commun* 8:15611.
20. **Bornscheuer UT. (2016).** Feeding on plastic. *Science* 351(6278):1154-1155.
21. **Dang T C H, Nguyen D T, Thai H, Nguyen T C, Tran T T H, Le V H, Nguyen V H, Tran X B, Pham T P T, Nguyen T G, Nguyen Q T. (2018).** Plastic degradation by thermophilic *Bacillus* sp. BCBT21 isolated from composting agricultural residual in Vietnam. *Adv Nat Sci:Nanosci Nanotechnol* 9 015014.
22. **Wei R, Zimmermann W. (2017).** Microbial enzymes for the recycling of recalcitrant petroleum-based plastics: how far are we? *Microb Biotechnol* 10(6):1308-1322.
23. **Hopewell J, Dvorak R, Kosior E. (2009).** Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci* 364(1526):2115-2126.

24. **Raddadi N, Fava F. (2019).** Biodegradation of oil-based plastics in the environment: Existing knowledge and needs of research and innovation. *Science of the Total Environment* 679:148-158.
25. **Leja K, Lewandowicz G. (2010).** Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review. *Pol J Environ Stud* 19(2):255-266.
26. **Ahmed T, Shahid M, Azeem F, Rasul I, Shah AA, Noman M, Hameed A, Manzoor N, Manzoor I, Muhammad S. (2018).** Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety. *Environ Sci Pollut Res Int* 25(8):7287-7298.
27. **Koelmans AA, Kooi M, Law KL, van Sebille E. (2017).** All is not lost: deriving a top-down mass budget of plastic at sea. *Environ Res Lett* 12 114028.
28. **Jiang JQ. (2018).** Occurrence of microplastics and its pollution in the environment: A review. *Sustainable Production and Consumption* 13:16-23.
29. **Priyanka N, Archana T. (2011).** Biodegradability of Polythene and Plastic By The Help of Microorganism: A Way for Brighter Future. *Peng, J Environment Analytic Toxicol* 1:4.
30. **Da Costa JP. (2018).** Micro- and nanoplastics in the environment: Research and policymaking. *Current Opinion in Environmental Science & Health* 1:12-16.
31. **Sivan A. (2011).** New perspectives in plastic biodegradation. *Curr Opin Biotechnol* 22(3):422-426.
32. **Kale SK, Deshmukh AG, Dudhare MS, Patil VB. (2015).** Microbial degradation of plastic: a review. *J Biochem Tech* 6(2):952-961.
33. **Tokiwa Y, Calabia BP, Ugwu CU, Aiba S. (2009).** Biodegradability of plastics. *Int J Mol Sci* 10(9):3722-3742.
34. **Narancic T, O'Connor KE. (2019).** Plastic waste as a global challenge: are biodegradable plastics the answer to the plastic waste problem? *Microbiology* 165(2):129-137.
35. **Laycock B, Nikolić M, Colwell JM, Gauthier E, Halley P, Bottle S, George G. (2017).** Lifetime prediction of biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science* 71:144-189.

36. **Manning A. (2015).** Recyclable bioplastics cooled down, cooked up in CSU chem lab. Colorado State University, Source [online]. [cit. 10. 6. 2018]. Dostupné z: <https://source.colostate.edu/recyclable-bioplastics-cooled-down-cooked-up-in-csu-chem-lab/>.
37. **Manning A. (2018).** 'Infinitely' recyclable polymer shows practical properties of plastics. Colorado State University, Source [online]. [cit. 10. 6. 2018]. Dostupné z: <https://natsci.source.colostate.edu/infinitely-recyclable-polymer-shows-practical-properties-of-plastics/>
38. **Trafton A. (2016).** A step toward biodegradable plastics. Chemists discover structure of bacterial enzyme that generates useful polymers. MIT News [online]. [cit. 3. 6. 2018]. Dostupné z: <http://news.mit.edu/2016/step-toward-biodegradable-plastics-1111>.
39. **Danso D, Schmeisser C, Chow J, Zimmermann W, Wei R, Leggewie C, Li X, Hazen T, Streit WR. (2018).** New Insights into the Function and Global Distribution of Polyethylene Terephthalate (PET)-Degrading Bacteria and Enzymes in Marine and Terrestrial Metagenomes. *Appl Environ Microbiol* 84(8):e02773-17.
40. **Alshehrei F. (2017).** Biodegradation of Synthetic and Natural Plastic by Microorganisms. *Journal of Applied & Environmental Microbiology* 5(1):8-19.
41. **Hotelier T, Renault L, Cousin X, Negre V, Marchot P, Chatonnet A. (2004).** ESTHER, the database of the α/β -hydrolase fold superfamily of proteins. *Nucleic Acid Res* 32(Database issue):D145-D147.
42. **Wei R, Oeser T, Schmidt J, Meier R, Barth M, Then J, Zimmermann W. (2016).** Engineered bacterial polyester hydrolases efficiently degrade polyethylene terephthalate due to relieved product inhibition. *Biotechnol Bioeng* 113(8):1658-1665.
43. **Vaughan A. (2016).** Biodegradable plastic 'false solution' for ocean waste problem. *The Guardian* [online]. [cit. 30. 5. 2019]. Dostupné z: <https://www.theguardian.com/environment/2016/may/23/biodegradable-plastic-false-solution-for-ocean-waste-problem>

Seznam obrázků a grafů

Obr. 1: Rozdělení polymerů. [cit. 10. 6. 2019], dostupné z: <https://publi.cz/books/180/04.html>.

Obr. 2: Koncentrace plastových úlomků v povrchových částech vod oceánu. [cit. 12. 7. 2019], dostupné z: Da Costa J. P., Santos P. S. M., Duarte A. C., Rocha-Santos T. (2016). (Nano)plastics in the environment – Sources, fates and effects. *Science of the Total Environment*. 566-567:15-26.

Obr. 3: Průběh biodegradace. [cit. 8. 7. 2019], dostupné z: Haider T. P., Völker C., Kramm J., Landfester K., Wurm F. R. (2019). Plastics of the Future? The Impact of Biodegradable Polymers on the Environment and on Society. *Angew Chem Int Ed* 58(1):50-62.

Obr. 4: Typy eroze materiálu při hydrolýze v čase. [cit. 12. 7. 2019], dostupné z: Haider T. P., Völker C., Kramm J., Landfester K., Wurm F. R. (2019). Plastics of the Future? The Impact of Biodegradable Polymers on the Environment and on Society. *Angew Chem Int Ed* 58(1):50-62.

Obr. 5: Biofilm vytvořený bakterií *Rhodococcus ruber* C208 na vzorku PE ošetřeném UV zářením. [cit. 30. 6. 2019], dostupné z: Sivan A. (2011). New perspectives in plastic biodegradation. *Curr Opin Biotechnol* 22(3):422-426.

Obr. 6: Rostoucí buňky bakterie *I. sakaiensis* na PET. [cit. 30. 6. 2019], dostupné z: Chan A. (2016). The Future of Bacteria Cleaning Our Plastic Waste. *BSJ* 21(1).

Graf 1: Celosvětová produkce plastů v letech. [cit. 10. 7. 2019], dostupné z: <https://www.weforum.org/agenda/2018/08/the-world-of-plastics-in-numbers>.