

DOI: 10.15593/24111678/2017.01.08

УДК 504.064.45, 579.2

Э.Х. Сакаева, А.В. Мехоношина

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОДЕСТРУКЦИИ ОТХОДОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Отходы синтетических полимеров имеют устойчивую химическую структуру, вследствие чего крайне медленно разлагаются в естественных условиях. Утилизация полимерных отходов после истечения срока их эксплуатации является актуальной экологической проблемой, и выбор способа утилизации – важный эколого-технологический вопрос. В целях преодоления данной проблемы внимание уделено деградации полимерных отходов путем использования микроорганизмов. Степень биодеструкции полимеров служит потенциалом для применения в области сокращения отходов. Биодegradация является самым безопасным и наименее токсичным способом для окружающей среды. Проведено исследование возможности деградации полимерных отходов с помощью микроскопических грибов. Данная физиологическая группа микроорганизмов выбрана в качестве деструкторов, поскольку играет основную роль в разложении пластмасс. Действие микроорганизмов на полимеры включает в себя изменение цвета и ухудшение качеств пластиков, которые выступают в качестве источника углерода или азота для их роста. В статье представлены результаты эксперимента по изучению эффективности деструкции современных полимерных материалов: синтетических полимеров и биополимера. Выявлены наиболее эффективные и часто встречающиеся группы микроскопических грибов, участвующих в биоразложении полимеров, – это представители рода *Aspergillus*. Произведена качественная оценка способности различных видов полимеров к деструкции с помощью визуального наблюдения и электронной микроскопии. Получены закономерности, характеризующие зависимость биодеструкции полимерных материалов от их состава и микроорганизмов на их поверхности. Данные эксперимента свидетельствуют о том, что действие плесневых грибов на полимерные образцы вызывает их биодegradацию в разной степени.

Ключевые слова: биодеструкция, отходы полимерных материалов, микроскопические грибы, микроорганизмы, деструкторы, биодegradация.

E.Kh. Sakaeva, A.V. Mekhonoshina

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

RESEARCH OF BIODEGRADATION OF POLYMER WASTES

The problem of recycling of plastic waste is a topical environmental problem, and the selection method is important ecological and technological questions. Attention is devoted the degradation of plastic waste through the use of microorganisms. The degree of biodegradation of polymers is the potential for the use in the area of reduce waste. Biodegradation is the least toxic and safe method for the environment. The present study aims to investigate the biodegrading waste of polymer materials. The author investigates the possibility of using microorganisms to degradation of polymer. As destructors selected this group of microorganisms because they play a fundamental role in the decomposition of plastics. The article presents the results of an experiment on the study effectiveness of the destruction of modern polymeric materials: synthetic polymers and biopolymer. The study were found a group of microscopic fungi, the participating in the biodegradation of polymeric materials. The results depict that microscopic fungi influence the polymeric waste. Obtained the laws of characterizing the depend-

ence of biodegradation of polymeric materials on their composition and microorganisms on the surface. The study can be used in the development of a method of recycling on landfills. The study can be used in the development of a method of recycling on landfills.

Keywords: biological degradation, waste polymeric materials, microscopic fungi, microorganisms, destruktory, biodegradation.

Полимеры нашли широкое применение во всем мире, поскольку являются недорогими и прочными материалами. За последние 60 лет производство пластмассы заметно возросло, тем не менее утилизация и своевременное обезвреживание полимеров порождают ряд экологических проблем. Около 4 % мировых запасов нефти и производство газа как невозобновляемых ресурсов используются в качестве сырья для производства пластмасс и еще 3–4 % расходуются на энергию для их производства. В настоящее время утилизация полимерных отходов является одним из наиболее важных мероприятий по снижению воздействия на окружающую среду [1]. Деградация отходов пластмассы путем использования микроорганизмов представляет одно из альтернативных решений.

Деградация может быть определена как изменение химической структуры полимера, включающее трансформацию и ухудшение его свойств под влиянием окружающей среды (света, воды, температуры, микроорганизмов). Она сопровождается постоянным ухудшением физических свойств полимера, изменением его массы, целостности полимерного материала [2, 3].

Полимерные материалы являются потенциальным источником углерода и энергии для гетеротрофных микроорганизмов, прежде всего это бактерии и микроскопические грибы [4–6]. Грибы развиваются на поверхности полимеров в процессе своей жизнедеятельности и синтезируют различные метаболиты, которые также участвуют в биодеградации. Биодеструкция синтетических полимеров может быть вызвана микроорганизмами различных систематических групп. Как правило, чаще всего в разрушении пластиков принимают участие смешанные ассоциации микроорганизмов, характеризующиеся широким разнообразием [7, 8].

Интенсивность микробиологического разложения полимерных материалов напрямую зависит от состава и структуры полимера [9, 10]. На процесс разложения влияют строение полимерной цепочки материала, популяция микроорганизмов, участвующая в процессе, условия реакций окисления и гидролиза. Присутствие в полимерной молекуле простой эфирной связи облегчает расщепление и дальнейшее использование полимера плесневыми грибами. Первичная деструкция пластиков происходит в результате разрастания колоний грибов на поверхности,

проникновения мицелия в толщу материала через микротрещины, а затем начинается агрессивное воздействие ферментов и выделяемых кислот на отдельные компоненты пластиков [11–13].

Целью исследований является изучение способности различных групп микроорганизмов разрушать полимерные материалы разного происхождения.

Первый этап экспериментальных исследований заключался в изучении способности микроскопических грибов подвергать биодеструкции различные виды полимеров.

В качестве экспериментальных образцов были выбраны следующие полимерные материалы:

- полистирол (ПС),
- полипропилен (ПП),
- полиэтилентерефталат (ПЭТ),
- полиэтилен низкого давления (ПНД),
- биоразлагаемый пакет,
- меланиновая губка.

Исследование способности микроскопических грибов разлагать полимеры проводили с использованием питательной среды Чапека, которая является селективной средой для данной группы микроорганизмов [14]. Время выдерживания опытных образцов полимерных материалов в селективной среде составило 40 суток. Для сравнения были поставлены контрольные образцы, которые находились в водопроводной воде при комнатной температуре вне досягаемости попадания солнечных лучей также в течение 40 суток.

Результаты эксперимента оценивали по структурной целостности образцов по визуальным признакам (изменение цвета, прозрачность, характер поверхности (гладкость, шероховатость)) и по микроскопической оценке изменений в структуре полимеров.

На различных образцах полимеров были выделены разные виды грибов. На образцах полиэтилентерефталата, биоразлагаемом пакете и меланине были выделены грибы рода *Aspergillus*. Представители родов *Aspergillus* и *Mortierella* в качестве источника питания использовали полистирол. Микроскопические грибы рода *Penicillium* преобладали на полиэтилене.

В питательной среде процесс биодegradации облегчается наличием глюкозы как легкодоступного источника углерода [15]. На рис. 1 представлен процесс разложения в контрольной колбе и колбе с селективной средой.

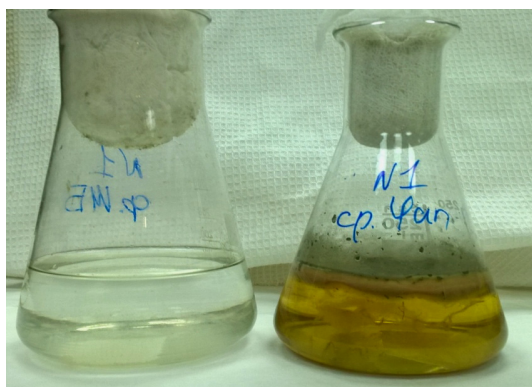


Рис. 1. Биодеструкция ПС: *слева* – контрольная колба; *справа* – опытная колба с исследованным образцом

При осмотре у образца полистирола визуальных изменений не было выявлено. После проведения эксперимента у образца ПЭТ снизилась прозрачность, рельеф стал шероховатым. У образца полипропилена поверхность стала шероховатой. На образце ПНД были отмечены следы эрозии. У биоразлагаемого пакета снизилась плотность, он истончился и потерял пигментацию. Меланиновая губка оказалась деформирована, а также пронизана мицелием гриба рода *Aspergillus*. Характеристики образцов до и после исследования приведены в таблице.

Сравнительная характеристика образцов полимерных материалов по визуальным признакам

Образец полимера	Контрольный образец			Опытный образец		
	Цвет	Прозрачность	Поверхность	Цвет	Прозрачность	Поверхность
ПС	Белый	Плотная	Структурированная	Без изменений		
ПП	Прозрачный	Плотная	Гладкая	Непрозрачный	Снижение плотности	Шероховатая
ПЭТ	Зеленый	Высокоэластическая	Твердая, гладкая	Светло-зеленый	Помутнение за счет взвешенных частиц	Шероховатая
ПНД	Прозрачный (белый)	Прозрачный слой	Ровная, без пузырьков	Потемнение	Увеличение прозрачности	Следы эрозии
Биоразлагаемый пакет	Желтый	Плотная	Гладкая	Белый, потеря пигментации	Снижение плотности	Истончение и вымывание структур
Меланиновая губка	Белый	Плотная	Гладкая, пористая	Серый, мутный	Увеличение прозрачности	Набухание, деформация

При микрокопировании опытных образцов с использованием стереомикроскопа Olympus SZX10 и сравнении их с контрольными образцами были получены следующие результаты процесса биodeградации. Изображения поверхности полимерных образцов, полученных с помощью стереомикроскопа при увеличении $\times 6.3$, до и после эксперимента представлены на рис. 2. Биодеструкции были подвержены следующие опытные образцы: ПП, биоразлагаемый пакет, меланиновая губка, ПЭТ, ПНД, в то время как опытный образец ПС остался без изменений.

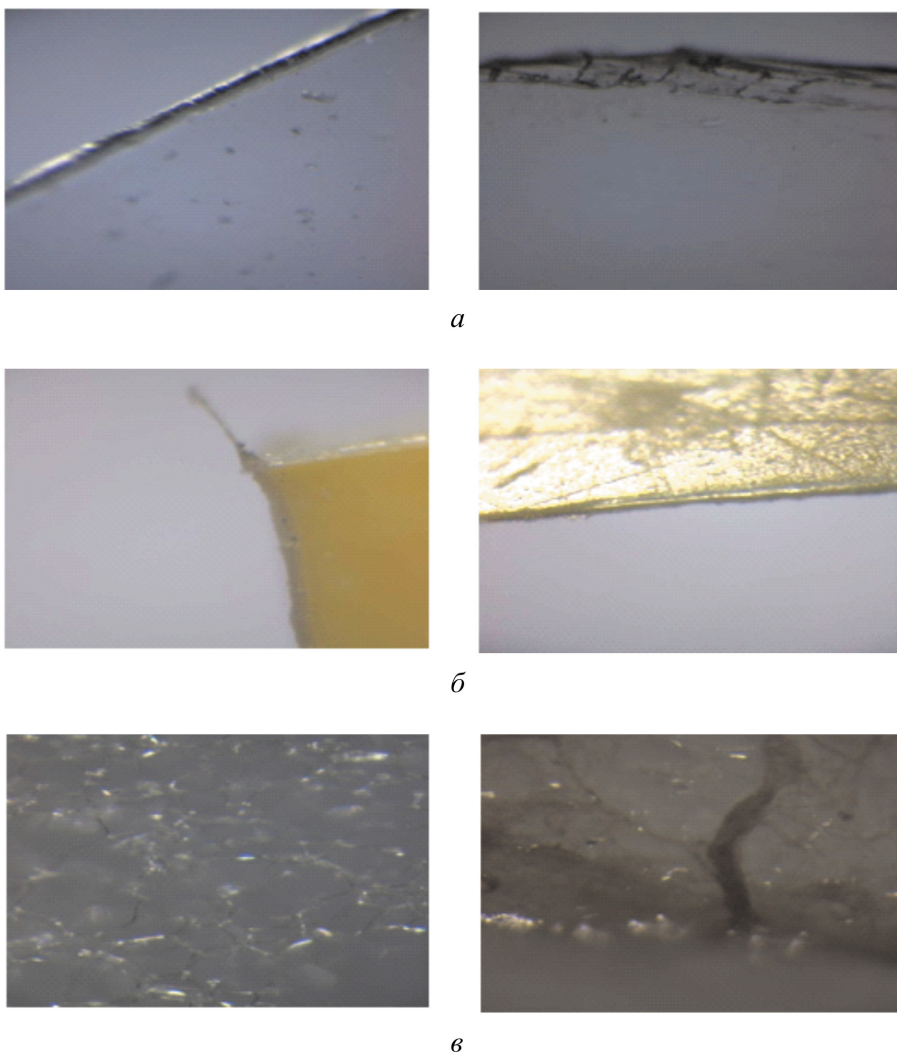


Рис. 2. Изображения полимерных образцов до (слева) и после (справа) биodeградации в среде Чапека: *а* – ПП; *б* – биоразлагаемый пакет; *в* – меланиновая губка (увеличение $\times 6.3$)

Проведенные эксперименты позволили сделать следующие выводы:

1. Исследования показали, что результатом воздействия микроорганизмов на полимеры является потеря структурной целостности материала. Так, наиболее подвержены воздействию плесневых грибов следующие полимеры: полиэтилен низкого давления, биоразлагаемый пакет.

2. Согласно полученным результатам в разложении полимерных отходов участвуют представители микроскопических грибов родов *Aspergillus*, *Mortierella*, *Penicillium*.

3. Показано, что действие микроорганизмов на полимерные образцы вызывает их биodeградацию в разной степени. Это обусловлено как составом полимерных материалов, так и различной активностью разных видов микроскопических грибов.

Список литературы

1. Hopewell J., Dvorak R., Kosior E. Plastics recycling: challenges and opportunities // *Philosophical Transactions of the Royal Society B*. – 2009. – Vol. 364. – P. 2115–2126.

2. Суворова А.И., Тюкова И.С. Вторичная переработка полимеров и создание экологически чистых полимерных материалов [Электронный ресурс]; Урал. гос. ун-т им. А.М. Горького, ИОНЦ «Экология и природопользование» [и др.]. – Электрон. дан. (7,28 Мб). – Екатеринбург, 2008.

3. Прикладная экобиотехнология: учеб. пособие: в 2 т. / А.Е. Кузнецов [и др.]. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – Т. 1. – 629 с.

4. Microbial degradation of plastic- a brief review / M. Sharma, P. Sharma, A. Sharma, S. Chandra // *CIVTech Journal of Microbiology*. – 2015. – Vol. 4 (1). – P. 85–89.

5. Горение, деструкция и стабилизация полимеров: учеб. пособие / Г.Е. Заикова [и др.]; под ред. Г.Е. Заиковой. – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – 422 с.

6. Беккер З.Э. Физиология и биохимия грибов. – М.: Изд-во МГУ, 1988. – 230 с.

7. Агзамов Р.З., Руссков Д.В., Минь Т.Т. О биологической деградации полимерных композиций на основе полиэтилена // *Вестник Казан. технолог. ун-та*. – 2012. – № 18. – С. 155–158.

8. Утилизация и вторичная переработка тары и упаковки из полимерных материалов: учеб. пособие / А.С. Клинков, П.С. Беляев, В.К. Скуратов, М.В. Соколов, В.Г. Однолько. – Тамбов: Изд-во Тамбов. гос. техн. ун-та, 2010. – 100 с.

9. Легонькова О.А., Сухарева Л.А. Тысяча и один полимер от биостойких до биоразлагаемых. – М.: РадиоСофт, 2004. – 272 с.
10. Ротмистров М.Н., Гвоздяк П.И., Ставская С.С. Микробиологическая деструкция синтетических органических веществ. – Киев: Наукова думка, 1975. – 222 с.
11. Трошкова Г.П. Экологическая биотехнология: учеб. пособие. – Новосибирск: Сибмедиздат, 2011. – 144 с.
12. Биоразрушения материалов и изделий техники / С.А. Семенов, К.З. Гумаргалиева, И.Г. Калинина [и др.] // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 6. – С. 3–26.
13. Васнев В.А. Биоразлагаемые полимеры // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 1997. – Т. 39, № 12. – С. 2073–2086.
14. Теппер Е.З. Практикум по микробиологии: учеб. пособие для вузов / под ред. В.К. Шильниковой. – М.: Дрофа, 2004. – 256 с.
15. Билибин А.Ю. Деструкция полимеров, ее роль в природе и современных медицинских технологиях // Успехи химии. – 2006. – Т. 5, вып. 2. – С. 151–162.

References

1. Hopewell J., Dvorak R., Kosior E. Plastics recycling: challenges and opportunities [Philosophical transactions of the royal society B]. *Philosophical transactions of the royal society B*, 2009, Vol. 364, pp. 2115-2126.
2. Suvorova A. I. Vtorichnaia pererabotka polimerov i sozдание ekologicheskii chistykh polimernykh materialov [Recycling polymers and creation of ecologically clean plastics]. Eds. A. I. Suvorova, I. S. Tiukova. Federal'noe agentstvo po obrazovaniuu, Ural'skii gosudarstvennyi universitet im. A.M. Gor'kogo, IONTs "Ekologiya i prirodopol'zovanie", Ekaterinburg: 2008.
3. Kuznetsov A. E. Prikladnaia ekobiotekhnologiya [Applied ecobiotechnology]. Vol. 1. Ed. A. E. Kuznetsov et al. Moscow, BINOM. Laboratoriia znaniia, 2012, 629 p.
4. Sharma M., Sharma P., Sharma A., Chandra S. Microbial degradation of plastic- a brief review [Microbial degradation of plastic- a brief review]. *CIBTech Journal of Microbiology*, 2015, Vol. 4 (1), pp. 85-89.
5. Gorenje, destrukttsiia i stabilizatsiia polimerov [Burning, degradation and stabilization of polymers]. Eds. G.E. Zaikov et al. Saint Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2008, 422 p.
6. Bekker Z.E. Fiziologiya i biokhimiia gribov [Physiology and biochemistry of fungi]. Moscow: Moskovskii gosudarstvennyi universitet, 1988, 230 p.

7. Agzamov R. Z., Russkov D. V., Min' T. T. O biologicheskoi degradatsii polimernykh kompozitsii na osnove polietilena [About biodegradable polymer compositions based on polyethylene]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2012, no. 18, pp. 155-158.

8. Klinkov A.S., Beliaev P.S., Skuratov V.K., Sokolov M.V., Odnol'ko V.G. Utilizatsiia i vtorichnaia pererabotka tary i upakovki iz polimernykh materialov [Disposal and recycling of packaging made of polymeric materials]. Tambov: Tambovskii gosudarstvennyi tekhnicheskii universitet, 2010, 100 p.

9. Legon'kova O.A., Sukhareva L.A. Tysiacha i odin polimer ot biostoikikh do biorazlagaemykh [Thousand and one polymer from biostable to biodegradable]. Moscow: RadioSoft, 2004, 272 p.

10. Rotmistrov M.N., Gvozdiak P.I., Stavskaiia S.S. Mikrobiologicheskaiia destrukttsiia sinteticheskikh organicheskikh veshchestv [Microbiological degradation of organic synthetic substances]. Kiev: Naukova dumka, 1975, 222 p.

11. Troshkova G.P. Ekologicheskaiia biotekhnologiia [Environmental Biotechnology]. Novosibirsk: Novosibirskii gosudarstvennyi meditsinskii universitet, 2011, 144 p.

12. Semenov S.A. Biorazrusheniia materialov i izdelii tekhniki [Biodegradation materials and technology products]. Eds. S.A. Semenov, K.Z. Gumargalieva, I.G. Kalinina et al. *Vestnik Moskovskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2007, Vol. 2, no. 6, pp. 3-26.

13. Vasnev V.A. Biorazlagaemye polimery [Biodegradable polymers]. *Vysokomolekuliarnye soedineniia. Serii B*, 1997, Vol. 39, no. 12, pp. 2073-2086.

14. Tepper E.Z. Praktikum po mikrobiologii [Practical for Microbiology]. Ed. V.K. Shil'nikovoi. Moscow: Drofa, 2004, 256 p.

15. Bilibin A. Iu. Destruktsiia polimerov, ee rol' v prirode i sovremennykh meditsinskikh tekhnologiiakh [Degradation of polymers, its role in nature and modern medical technology]. *Uspekhi khimii*, 2006, Vol. 5, iss. 2, pp. 151-162.

Получено 27.02.2017

Об авторах

Сакаева Эльвира Хабировна (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры «Охрана окружающей среды», Перм-

ский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29 e-mail: elya2182@mail.ru).

Мехоношина Александра Вячеславовна (Пермь, Россия) – магистрант кафедры «Охрана окружающей среды», Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: aleksandra.mehonoshina@mail.ru).

About the authors

El’vira Kh. Sakaeva (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, Department of Environmental Protection, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation, e-mail: elya2182@mail.ru).

Aleksandra V. Mekhonoshina (Perm, Russian Federation) – Master Student, Department of Environmental Protection, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation, e-mail: aleksandra.mehonoshina@mail.ru).