

УДК 658.567.1+504.064.45

Е.С. Белик, Л.В. Рудакова

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕСТРУКЦИИ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Приведены результаты экспериментальных исследований по изучению эффективности деструкции современных биоразлагаемых полимерных материалов различного производства. Представлены результаты эксперимента по термической обработке полимерных отходов с получением пористого материала. Предложен способ переработки синтетических полимерных отходов, с целью получения пористого материала для последующего применения в природоохранных технологиях.

Ключевые слова: полимерные отходы, биоразлагаемые полимерные материалы, биоразложение, деструкция биоразлагаемой упаковки, сорбционные материалы, матрица для иммобилизации, биосорбенты.

Синтетические полимерные материалы появились в середине 50-х гг. XX в. и благодаря своим эксплуатационным характеристикам (легкость, непромокаемость, практичность, прочность) и экономичности производства быстро нашли свое применение.

Производство полимерных материалов ежегодно увеличивается на 5–6 % и в 2010 г. составило более 245 млн т [1, 2] и, соответственно, увеличивается количество образующихся полимерных отходов. В настоящее время расширяется спектр использования полимерных материалов с кратковременным сроком службы, используемых в качестве упаковки для продуктов питания, лекарственных препаратов, товаров народного потребления, вследствие чего поток полимерных отходов резко возрастает и проблема их утилизации приобретает глобальный характер.

Решением данной проблемы, по мнению некоторых специалистов [3–5], может служить создание биоразлагаемых полимерных материалов, которые сохраняют эксплуатационные характеристики только в течение периода потребления, после чего под действием факторов окружающей среды претерпевают физико-химические и биологические превращения, а образующиеся продукты биодеструкции легко включаются в естественный круговорот веществ. Разработка новых биоразлагаемых полимерных материалов для упаковочной промышленности, сельского хозяйства, медицины представляет чрезвычайно актуальную научно-техническую задачу современной науки.

На кафедре охраны окружающей среды ПНИПУ была проведена серия экспериментов по оценке эффективности биодеструкции упаковочных материалов – биоразлагаемых пакетов массового использования российского и американского производства. В качестве контроля использовали обычный полиэтиленовый пакет российского производства. Исследуемые полиэтиленовые упаковочные материалы представлены на рис. 1.



Рис. 1. Полиэтиленовые упаковочные материалы различного производства, используемые в качестве упаковочных материалов: а – обычный полиэтиленовый пакет (Россия); б, в – биоразлагаемые полиэтиленовые пакеты соответственно российского и американского производства

В табл. 1 представлена характеристика полиэтиленовых упаковочных материалов.

Для проведения исследований по изучению биодеструкции полимерных упаковочных материалов в лабораторных условиях смоделировали условия, приближенные к естественным условиям среды, характерным для физико-географических особенностей Пермского края: использовали преобладающий тип почвы –

дерново-подзолистый. С целью оценки эффективности биодеструкции полимерных материалов в условиях избыточного увлажнения, характерных для верхних слоев отходов при их захоронении на полигонах ТБО, использовали приготовленную из почвы вытяжку [6]. Для сокращения сроков проведения эксперимента и исключения воздействия абиотических факторов на процесс (температура, влажность) поддерживали постоянные условия эксперимента.

Таблица 1

Характеристика полиэтиленовых упаковочных материалов

Но- мер образ- ца	Наимено- вание об- разца	Поли- мерная основа	Сфера исполь- зования	Произво- дитель	Примечания, указанные на упаковке
1	Обычный пакет	Поли- этилен	Упаковка	Россия	Отсутствуют
2	Биоразла- гаемый пакет	Поли- этилен	Упаковка	Россия	Пакет безопасен для ок- ружающей среды и пол- ностью разлагается в пе- риод от 8 месяцев до 1,5 лет
3	Биоразла- гаемый пакет	Поли- этилен низкого давления (высокой плотно- сти)	Упаковка	Америка	100 % биоразлагаемый па- кет. Эта экологичная упа- ковка может разложиться за короткий и длинный период в аэробных ус- ловиях и в течение длительного периода вре- мени при анаэробных ус- ловиях. Упаковка не вы- деляет различных ток- сичных веществ, вредных для живых организмов, обитающих на земле или в воде

Параметры проведения эксперимента по биоразложению полимерных материалов представлены в табл. 2.

Зависимость скорости деструкции полимерных композиций от структуры микробиоценоза почвы, используемой в эксперименте по биоразложению, устанавливали в ходе проведения микробиологических исследований.

Таблица 2

**Условия проведения эксперимента по биоразложению
полимерных материалов [1]**

Среда	Длительность испытаний, дн	Температура, °С	рН среды	Доступ света	Влажность
Почвенная вытяжка	40	37	6,8–7,0	Без досту- па света	100 %
Почва	160	22±2	7,0	Естествен- ное освеще- ние	Не менее 60 %

Микробиологический контроль осуществляли по показателям: общее содержание микроорганизмов и микроскопических грибов. Выбор содержания микроскопических грибов в качестве основного показателя обусловлен тем, что данная физиологическая группа микроорганизмов играет основную роль в биодеструкции полимерных материалов [7–9]. Для выявления и учета общей численности микроорганизмов использовали мясопептонный агар (МПА), для выращивания микроскопических грибов – среду Чапека [6].

В табл. 3 представлена микробиологическая характеристика исходной почвы, используемой для эксперимента по биоразложению полиэтиленовых пакетов, и изменение структуры микробиоценоза на 80 сут проведения эксперимента.

Таблица 3

**Изменение структуры микробиоценоза в почве, используемой
для эксперимента по биоразложению полиэтиленовых пакетов**

Номер образ-ца	Общее количество микроорга-низмов, КОЕ/мл			Микроскопические грибы, КОЕ/мл			Доля микро-скопиче-ских грибов от обще-го коли-чества микро-организ-мов, %
	Экспозиция, сут		Измене-ние обще-го коли-чества микро-организ-мов	Экспозиция, сут		Измене-ние со-держания микро-скопи-ческих грибов	
	1	80		1	80		
1	(4,5± ±2,0)·10 ⁶	(9,0± ±2,8)· 10 ⁶	Увелич. в 2 раза	(1,4± ±0,3)·10 ⁴	(2,1± ±0,4)·10 ⁴	Увелич. в 1,5 раза	0,2
2		(1,1± ±0,3)·10 ⁷	Увелич. в 2,4 раза		(4,1± ±0,6)·10 ⁴	Увелич. в 2,9 раза	0,4
3		(1,1± ±0,3)·10 ⁶	Уменьш. в 0,2 раза		(0,7± ±0,2)·10 ⁴	Уменьш. в 0,5 раза	0,6

Микробиологическая характеристика почвы, используемой в эксперименте по биоразложению полиэтиленовых пакетов, представлена в виде диаграммы (рис. 2).

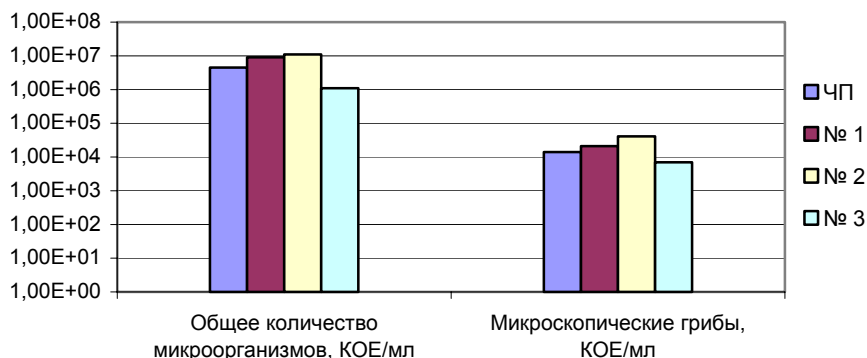


Рис. 2. Микробиологическая характеристика почвы, используемой в эксперименте по биоразложению полиэтиленовых пакетов: ЧП – чистая почва; № 1 – обычный полиэтиленовый пакет; № 2, 3 – биоразлагаемые пакеты соответственно российского и американского производства

Анализ полученной информации показал, что общее количество микроорганизмов и содержание микроскопических грибов на 80-й день проведения эксперимента в почве, содержащей образец № 1 (обычный полиэтиленовый пакет) и № 2 (биоразлагаемый пакет российского производства), больше по сравнению с исходной почвой, и меньше в почве, в которой находился образец № 3 (биоразлагаемый пакет американского производства).

По сравнению с первыми сутками эксперимента на 80-е сутки доля микроскопических грибов от общего количества микроорганизмов увеличилась в почве, в которой находились биоразлагаемые образцы. Наибольшее количество микроскопических грибов по сравнению с общим количеством микроорганизмов присутствует в образце № 3 (биоразлагаемый пакет американского производства).

На рис. 3, 4 представлены колонии микроорганизмов, выделившиеся на МПА и на среде Чапека. Установлено, что структуру микробиоценоза формируют в основном представители родов: *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Aspergillus*, *Trichoderma*, *Rhizopus*.

В течение нескольких месяцев наблюдали визуально за изменениями, происходящими с биоразлагаемыми пакетами. Полученные данные сравнивали с контрольным образцом (обычный полиэтиленовый пакет).



Чистая почва



№ 1



№ 2



№ 3

Рис. 3. Микроорганизмы, выделившиеся на МПА: № 1 – обычный полиэтиленовый пакет; № 2, 3 – биоразлагаемые пакеты соответственно российского и американского производства



Чистая почва



№ 1



№ 2



№ 3

Рис. 4. Микроскопические грибы, выделившиеся на среде Чапека: № 1 – обычный полиэтиленовый пакет; № 2, 3 – биоразлагаемые пакеты соответственно российского и американского производства

Через 20 дн. после помещения полиэтиленовых образцов в естественные условия среды были зафиксированы первые показатели потери массы. Потеря массы полиэтиленовых пакетов в водно-почвенной вытяжке и почве представлена в табл. 4.

Через 40 дн. исследования по оценке биodeградации полимеров в почвенной вытяжке были прекращены из-за низких скоростей деструкции и продолжились только в почве. По истечении 160 сут после начала эксперимента визуальных изменений в образцах, помещенных в почву, не выявлено, но зафиксирована потеря масс во всех исследуемых образцах.

Таблица 4

**Потеря массы полиэтиленовых пакетов
в водно-почвенной вытяжке и почве**

Номер образца	Водно-почвенная вытяжка				Почва					
	Периодичность контроля, сут.			Потеря массы, г/%	Периодичность контроля, сут.					Потеря массы, г/%
	0	20	40		0	20	40	80	160	
1	0,037	0,037	0,037	0,0003 / 0,8	0,149	0,148	0,148	0,148	0,148	0,0012 / 0,8
2	0,082	0,080	0,079	0,0023 / 2,8	0,339	0,337	0,337	0,333	0,333	0,0064 / 1,9
3	0,034	0,034	0,034	0,0003 / 0,9	0,137	0,132	0,130	0,130	0,127	0,01 / 7,3

Динамика потери массы полиэтиленовых пакетов в водно-почвенной вытяжке и почве представлена на рис. 5, 6.

Полученные результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о повышении скоростей деструкции полимерных материалов в почвенной среде, по сравнению с почвенной вытяжкой, что можно объяснить более благоприятными условиями для роста и развития микроскопических грибов в почве: наличие твердого субстрата для развития мицелия грибов и оптимальная влажность (60 %).

Производство биоразлагаемых полимерных материалов в перспективе позволит сократить объемы образования полимерных отходов и частично решить проблему их утилизации. Однако даже при замене используемых полимерных материалов на биоразлагаемые останется проблема переработки и утилизации уже накопленного объема неразлагаемых полимерных отходов. Одним из направлений решения данной проблемы является использование полимерных отходов в качестве исходного

продукта для получения пористых материалов путем модификации отходов в процессе термической обработки с добавлением различных реагентов.

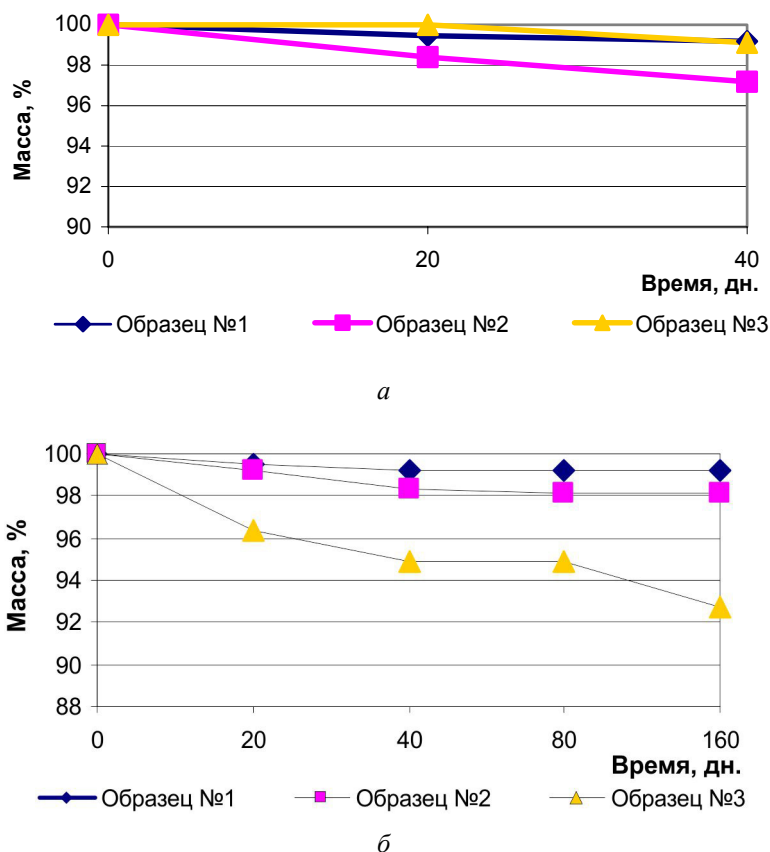


Рис. 5. Динамика потери массы полиэтиленовых образцов, находящихся в водно-почвенной вытяжке (а) и в почве (б): № 1 – обычный пакет (Россия), № 2, 3 – биоразлагаемые пакеты соответственно российского и американского производства

На кафедре охраны окружающей среды в серии экспериментов из полимерных отходов были получены сорбционные материалы [10–12]. На рис. 6 представлен термически обработанный полиэтилен без добавления и с добавлением реагентов.

Пористость второго образца выше на 70 % [12]. Данное свойство композита позволяет использовать его в качестве сорбента, полимерной матрицы или субстрата в различных природоохранных технологиях, таких как биоремедиация почв, очистка природных и сточных вод.

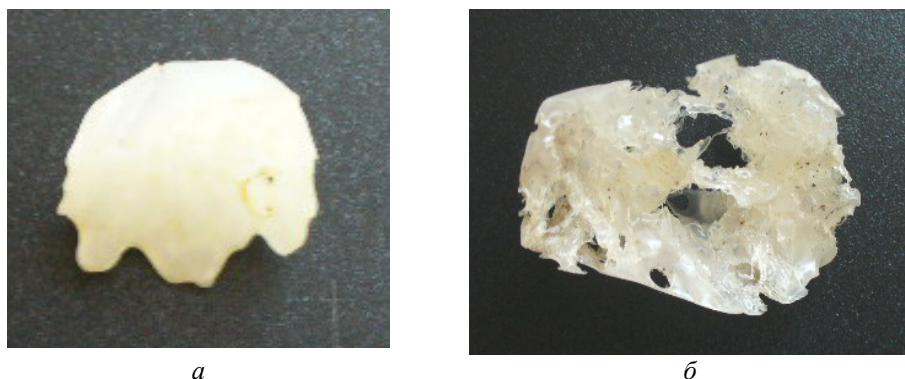


Рис. 6. Термически обработанный полиэтилен: *а* – без добавления реагентов; *б* – с добавлением реагентов

Эффективность сорбционных материалов может быть повышена при использовании их в качестве матрицы для иммобилизации на пористой поверхности различных физиологических групп микроорганизмов, например, углеводородокисляющих. Полученные в результате модификации образцы пористого полимера отвечают основным требованиям, предъявляемым к пористым носителям [13, 14]:

- высокая химическая и биологическая стойкость;
- высокая химическая прочность;
- достаточная проницаемость для фермента и субстратов;
- пористость;
- большая удельная поверхность;
- возможность получения в виде удобных в технологическом отношении форм (гранул, мембран);
- легкая активация;
- низкая гидрофильность;
- невысокая стоимость.

В результате проведенных исследований установлено:

1) скорости биодеструкции полимерных материалов определяются не только условиями среды (температура и влажность), но в первую очередь присутствием групп микроорганизмов, играющих основную роль в биоразложении, в частности микроскопических грибов;

2) заявленные американскими и российскими производителями сроки разложения биоразлагаемых упаковочных материалов не коррелируют с полученными в эксперименте результатами.

В лабораторных условиях при поддержании постоянных параметров среды время деструкции образцов биополимеров составило не менее 160 сут, что свидетельствует о несовершенстве современной биоупаковки и актуальности продолжения исследований с целью получения биоплимеров с заданными свойствами;

3) широкое использование новых биоразлагаемых полимерных материалов не решит проблему утилизации накопленного объема неразлагаемых полимерных отходов. Модификация полимерных отходов различными способами (термический, реагентная обработка) позволяет получить пористые материалы, характеризующиеся сорбционными свойствами, что делает возможным их широкое применение в природоохранных технологиях;

4) проведение исследований по получению биосорбентов из углеродсодержащих отходов и оценка эффективности их использования в процессах очистки загрязненных природных сред представляет актуальную экологическую научно-техническую проблему.

Библиографический список

1. Вторичная переработка полимеров и создание экологически чистых полимерных материалов [Электронный ресурс]. – URL: http://elar.usu.ru/bitstream/1234.56789/1575/7/1334888_schoolbook.pdf (дата обращения: 20.08.09).

2. Кацевман М. Композиционные полимерные материалы на рынке РФ или ЗАО «НПП Полипластик» 20 лет спустя [Электронный ресурс] // Полимерные трубы. – 2011. – № 3 (33), авг. – URL: http://journal.plastic-pipes.ru/upload/journal/journal_pp_2011-3_pages_22-25.pdf (дата обращения: 25.11.2011).

3. Зезин А.Б. Полимеры и окружающая среда (1996) [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.pereplet.ru> (дата обращения: 20.05.2009).

4. Тарасюк В.Т. Актуальность и перспективы применения биополимеров в пищевой промышленности [Электронный ресурс] // Консервная промышленность сегодня: технологии, маркетинг, финансы. – 2011. – № 3. – URL: <http://www.panor.ru/upload/iblock/eb7/mufauyfnqchw%20u%20gtbojilkied.pdf> (дата обращения: 25.12.2011).

5. Фазилова С.А., Югай С.М., Рашидова С.Ш. Структурные исследования полисахаридов и наноконпозиций на их основе [Электронный ресурс] // Химия растительного сырья. – 2010. – № 1. – URL: http://www.chem.asu.ru/chemwood/volume14/2010_01/1001_013.pdf (дата обращения: 25.12.2011).

6. Практикум по микробиологии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / А.И. Нетрусов [и др.] – М.: Академия, 2005. – 608 с.

7. Большая советская энциклопедия [Электронный ресурс]. – URL: [http:// www.slovari.yandex.ru](http://www.slovari.yandex.ru) (дата обращения: 20.08.09).

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

9. Ротмистров М.Н. Микробиологическая деструкция синтетических органических веществ. – Киев: Наукова думка, 1975.

10. Жданова Е.С., Рудакова Л.В. Исследование возможности получения биоразлагаемой композиции из полиэтиленовых отходов // Инновации в теории и практике обращения с отходами: материалы науч.-практ. конф., г. Пермь, 20 окт. 2009 г. – Пермь, 2009.

11. Жданова Е.С., Рудакова Л.В. Биосорбенты из углеродсодержащих отходов, используемые в природоохранных технологиях // Экологические проблемы урбанизированных территорий: материалы всерос. конф., г. Пермь, 16–18 марта 2011 г. – Пермь, 2011. – С. 96–102.

12. Жданова Е.С., Рудакова Л.В. Обоснование возможности получения биосорбентов для ликвидации нефтяных загрязнений природных объектов // Вестник ПГТУ. Урбанистика. – Пермь, 2011. – № 3. – С. 97–107.

13. Биотехнология [Электронный ресурс]. – URL: www.biotechnolog.ru (дата обращения: 07.02.2011).

14. Биотехнология: учеб. пособие для вузов: в 8 кн. / под ред. Н.С. Егорова, В.Д. Самуилова. – Кн. 7. Иммуобилизованные ферменты / И.В. Березин [и др.]. – М.: Высш. шк., 1987. – 159 с.

Получено 11.12.11