

К ВОПРОСУ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ УСКОРЕННОЙ БИОДЕГРАДАЦИИ

Л. Н. Студеникина, В. И. Корчагин, Л. В. Попова

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж, Россия

Рецензент д-р техн. наук, профессор П. С. Беляев

Ключевые слова: механизмы деструкции; наполненные полисахаридами полиолефины; оксоразлагаемые полиолефины; продукты деструкции; экобезопасность.

Аннотация: Дан обзор научных публикаций по биодegradации оксо-биоразлагаемых термопластов синтетического происхождения, а также полимерных композитов, представляющих собой физическую смесь полиолефинов с полимерами природного происхождения. Показано, что биодegradация во многих источниках оценивается по потере массы и прочности, что не раскрывает механизм деструкции полимерной матрицы синтетического происхождения под воздействием микроорганизмов. В работе отмечено, что механизм биодegradации полиолефинов, модифицированных прооксидантами, включает стадию их фрагментации и не исключает образования микропластика, так как в условиях почвенной среды при отсутствии кислорода воздуха и ультрафиолетового воздействия возможно ингибирование деструкции полиолефинов. Показано, что при биодegradации полимерного композита «ПЭ : крахмал» (50 : 50 об.%) в течение шести месяцев в почвенной среде наблюдается потеря прочности не более 15 %, что указывает на неполную деструкцию полимерной фазы синтетического происхождения, поэтому необходимо оценивать биодegradацию по иным показателям, например, по эмиссии газовой фазы.

Студеникина Любовь Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, e-mail: lovov-churkina@yandex.ru; Корчагин Владимир Иванович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств; Попова Любовь Васильевна – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж, Россия.

Исследования по получению оксо- и биоразлагаемых композитов на основе полиолефинов (ПО), получившие широкое распространение 10 – 15 лет назад, зачастую не сопровождались долгосрочными испытаниями экобезопасности и эффективности деструкции новых материалов в реальных условиях окружающей среды. Обеспечение способности к ускоренной деструкции синтетических ПО достигалось при использовании следующих подходов: модификация прооксидантами (чаще всего карбоксилатами металлов переменной валентности) и природными наполнителями, (полисахаридами – крахмал, хитин, целлюлоза и т.д.) [1]. При этом доказательной базой разложения в условиях окружающей среды были факты развития микроорганизмов на поверхности разрабатываемых материалов, потери массы и прочности (порой всего на несколько процентов), либо потери физико-механических показателей при интенсивном внешнем воздействии, превосходящем реальные природные условия (температура более 50 °С, мощное УФ-облучение и пр.). Механизмы деструкции модифицированных полиолефинов в реальных природных условиях более сложны, чем предполагалось, а сроки деградации трудно прогнозировать. В работе [2], посвященной проблемам применения таких материалов в сельском хозяйстве, отмечено, что многие полимеры, позиционируемые как «биоразлагаемые», на самом деле являются «биоэродируемыми», «фоторазлагаемыми» или только частично биоразлагаемыми.

Цель работы – обзор отечественных и зарубежных публикаций, посвященных вопросам эффективности деструкции при внешних физических воздействиях и деградации в почвенной среде модифицированных для ускоренного разложения ПО, а также лабораторные испытания модифицированного крахмалом (К) полиэтилена (ПЭ) (на предмет эффективности биоразложения) и модифицированного прооксидантами ПЭ (на предмет эмиссии формальдегида при деструкции).

Объекты лабораторного исследования – композиты состава «ПЭ : К : пластификатор (П)» в соотношении 45:45:10 и 48,5:48,5:3,0 об.% (в качестве пластификаторов применяли воск и жирные кислоты); пленки ПЭ, содержащие 1,5 масс.% прооксиданта (стеарата кобальта, меди и железа).

Методы исследования: грибостойкость определяли по ГОСТ 9.049–91, прочность – ГОСТ 11262–2017, компостируемость – ГОСТ Р 54530–2011, содержание формальдегида в воздушной вытяжке оксоразлагаемого ПЭ – ПНДФ Ф 13.1.41-03.

В исследованиях [3 – 6] ставится под сомнение разложение ПО, наполненных полисахаридами, в частности в работе [3] установлено, что образцы материалов, сертифицированные как компостируемые, в условиях полигона биodeградировали не полностью, а в [4] отмечено, что некоторые биоразлагаемые материалы требуют особых условий утилизации, наличие которых не выявлено, в связи с чем их экологичность поставлена под сомнение и рассматривается как маркетинговый ход. Автор работы [5] отмечает, что в настоящее время широко распространенным заблуждением является следующая гипотеза – добавление к биоразлагаемому пластику природных наполнителей (крахмала, древесной муки и пр.) делает его биоразлагаемым, но объективные доказательства этого отсутствуют. В работе [7] установлено, что композиты на основе ПЭ, наполненного микроцеллюлозой до 40 об.%, обладают относительной стойкостью к внешним факторам окружающей среды.

На рисунке 1 проиллюстрирован эксперимент по обрастанию плесневыми грибами поверхности образцов наполненного крахмалом ПЭ. Развитие микроорганизмов, интенсифицирующееся при обработке ферментами, свидетельствует о доступности питательных веществ.

Обрастание микромицетами наполненных полисахаридами ПО подтверждается во многих исследованиях, однако судить о полном биоразложении материала только на основании факта развития грибов на его поверхности (и в объеме) недостаточно, так как микроорганизмы могут использовать для питания доступные вещества, не разрушая при этом ПО. В некоторых публикациях выдвигается гипотеза, что метаболиты микромицетов могут способствовать разрушению ПО в композитах, но условия и сроки протекания данных процессов не изучены, а в работе [5] отмечено, что в природе отсутствуют ферменты, разрушающие ПЭ.

На рисунке 2 показаны результаты оценки прочности при разрыве исследуемых материалов после 6 месяцев компостирования, потеря прочности составила от 6 до 15 % в зависимости от применяемых пластификаторов.

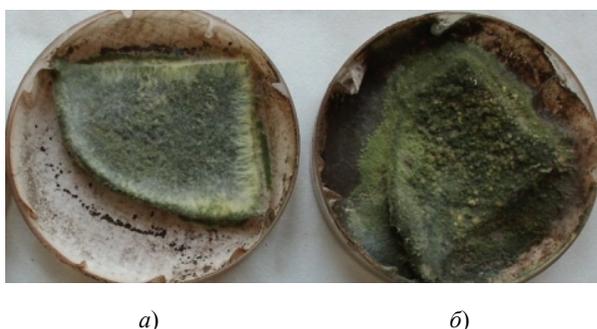


Рис. 1. Развитие плесневых грибов на поверхности образцов наполненного крахмалом ПЭ (45 об.% наполнения) после обработки водой (а) и раствором α -амилазы (б)

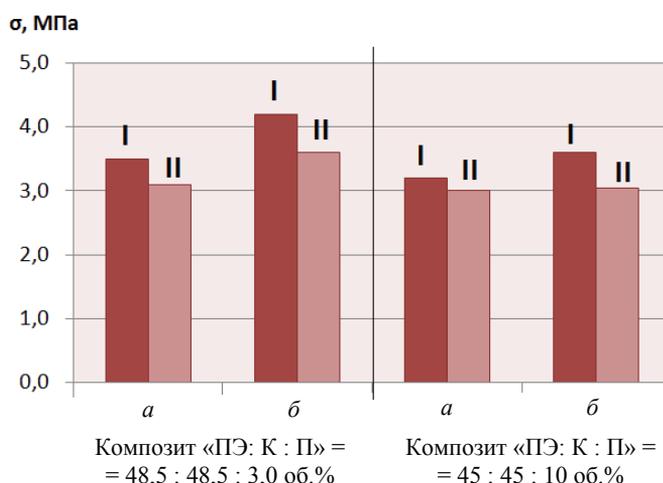


Рис. 2. Прочность при разрыве σ композитов «ПЭ: К : П» при применении в качестве пластификатора воска (а) и жирных кислот (б): I - до компостирования, II - через 180 суток компостирования

Эксперименты по компостируемости (сроком 6 мес.) наполненного крахмалом ПЭ (как бинарного, так и с различными пластификаторами) показали, что композит не претерпевает существенных изменений, лишь несколько снижается плотность упаковки макромолекул ПО за счет водопоглощения и набухаемости.

На рисунке 3 показаны образцы композита «ПЭ : К» до и после 6 месяцев компостирования. Отмечено изменение цвета, связанное с проникновением жидкой фракции и твердых микрочастиц компоста в поры композита (ПЭ и крахмал не обладают сродством, при их компаудировании происходит микрорасслоение с образованием свободного объема (микрopor)), но существенных изменений целостности материала не установлено.

Ускорить деструкцию ПО можно введением в их состав полифункциональных добавок-прооксидантов (в количестве 0,5 – 2,0 масс.%). В ряде исследований [3 – 5, 8 – 10] описаны проблемы разложения ПО, модифицированных прооксидантами, в частности указано, что при деструкции они фрагментируются до микропластика, а механизм и сроки их конечной биodeградации не исследованы. В работе [5] отмечено, что минерализация фрагментированных под действием УФ-излучения и тепла ПО идет очень медленно, ввиду того, что инертные микрочастицы пластика являются малочувствительными к биоразложению. В докладе Еврокомиссии отмечено, что в настоящее время отсутствуют убедительные доказательства способности оксоразлагаемых ПО к биоразложению в «разумные» сроки в условиях окружающей среды, и такие материалы не соответствуют стандартам компостирования [8].

Также в литературных источниках крайне ограничена информация о продуктах деструкции (конечных и промежуточных) модифицированных прооксидантами ПО. В исследовании [11] зафиксировано выделение из пленок ПЭ с различными прооксидантами таких вредных веществ, как альдегиды, ацетон, спирты, алкиацетаты и др. В работах [12, 13] установлено, что при деструкции оксоразлагаемого ПЭ происходит выделение формальдегида. В таблице 1 представлены результаты исследования концентрации формальдегида в воздушной вытяжке ПЭ, модифицированного различными прооксидантами, при старении в различных условиях (температура 20 и 60 °С).



Рис. 3. Внешний вид образцов наполненного крахмалом ПЭ (45 об.% наполнения) до (а) и после (б) 180 суток компостирования

Таблица 1

Содержание формальдегида в воздушной вытяжке ПЭ, модифицированного прооксидантами, при старении в различных условиях

Применяемый прооксидант	Концентрация формальдегида, мг/м ³ , в воздушной вытяжке при условиях			
	<i>t</i> = 20 °С		<i>t</i> = 60 °С	
	100 ч	200 ч	100 ч	200 ч
Без прооксиданта	0		0,004	0,010
Стеарат:				
железа	0,004		0,018	0,031
меди	0,003	0,005	0,021	0,034
кобальта	0,015	0,018	0,038	0,055

Из таблицы 1 видно, что прооксидант на основе кобальта способствуют более интенсивному выделению формальдегида из оксоразлагаемого ПЭ, причем концентрация вредного вещества была менее ПДК в нормальных условиях (*t* = 20 °С), а при ускоренном термическом старении (*t* = 60 °С) зафиксировано превышение допустимой концентрации. Данное обстоятельство необходимо учитывать, например, при хранении продукции на складах, где при повышенных температурах в воздухе рабочей зоны могут накапливаться вредные вещества.

Также немаловажным аспектом является неспособность модифицированных прооксидантами ПО к вторичной переработке. В источнике [8] отмечено, что даже небольшие примеси оксоразлагаемых ПО в общем объеме пленок, подвергаемых переработке, ухудшают качество продукции (при этом внешне оксоразлагаемые пленки неотличимы от обычных, а технологии их идентификации отсутствуют). Согласно п. 8 ГОСТ 33747–2016 «оксо-биоразлагаемая упаковка не требует переработки <...> направляется в установленном порядке на специализированный полигон, где происходит процесс ее деградации». При этом не уточняется термин «специализированный полигон», на практике пленки попадают на обычные полигоны ТКО, но условия, которые создаются в теле полигона (отсутствие УФ-облучения, дефицит кислорода), отличаются от благоприятных для оксодеструкции модифицированных прооксидантами ПО.

Переход на новую систему обращения с отходами в РФ, подразумевающую отдельный сбор и компостирование органической фракции (вместе с которой предполагается совместная утилизация биоразлагаемых материалов), диктует необходимость жесткого контроля качества материалов, позиционируемых как биоразлагаемые, установления точных сроков и продуктов их деструкции. При этом целесообразно требование их соответствия стандартам компостируемости. В настоящее время во многих странах сформулированы требования к биоразлагаемым упаковочным материалам, основное из которых – способность компостироваться в течение 180 суток с образованием в качестве продуктов деструкции простых веществ и биомассы, при этом полученный компост должен быть безопасен для растений (стандарты EN13432, ASTM D6400, ISO17088, EN14995,

AS4736, AS5810). В Российской Федерации действуют модифицированный по отношению к европейскому стандарту EN 13432 стандарт ГОСТ Р 54530–2011 «Ресурсосбережение. Упаковка. Требования, критерии и схема утилизации упаковки посредством компостирования и биологического разложения», а также ГОСТ 33747–2016 «Оксо-биоразлагаемая упаковка» и ГОСТ Р 57432–2017 «Упаковка. Пленки из биоразлагаемого материала. Общие технические условия» (в данном документе содержатся требования к компостируемости пяти типов биоразлагаемых пленок (исключая ПО, модифицированные прооксидантами и полисахаридами)).

Из анализа научно-технических источников и результатов экспериментальных исследований следует, что механизм биodeградации полиолефинов, модифицированных прооксидантами, включает стадию их фрагментации и не исключает образования микропластика, так как в условиях почвенной среды при отсутствии кислорода воздуха и ультрафиолетового воздействия не исключается ингибирование деструкции полиолефинов; промежуточные продукты деструкции модифицированных прооксидантами полиолефинов могут оказывать токсическое действие при достижении определенных концентраций. Биodeградация наполненных полисахаридами полиолефинов в почвенной среде в течение шести месяцев сопровождается неполной деструкцией полимерной фазы синтетического происхождения. В этой связи необходимо оценивать биodeградацию по иным показателям, например по эмиссии газовой фазы, что отмечено в ряде работ, но это требует сложного экспериментального оборудования.

Отмечено, что наряду с критическими оценками способности модифицированных ПО к биоразложению, в научно-технических публикациях присутствуют доводы о целесообразности применения таких материалов, подобные противоречия требуют проведения независимых долгосрочных исследований по изучению механизмов, сроков и продуктов их деструкции.

Список литературы

1. Студеникина, Л. Н. Получение высоконаполненного крахмалом полиэтилена с использованием модифицирующих добавок : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06 / Студеникина Любовь Николаевна. – Воронеж, 2012. – 159 с.
2. Kyrikou, I. Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review / I. Kyrikou, D. J. Briassoulis // *Polymers and the Environment*. – 2007. – Vol. 15. – P. 125 – 150.
3. Adamcová, D. New Polymer Behavior under the Landfill Conditions / D. Adamcová, M. D. Vaverková // *Waste and Biomass Valorization*. – 2016. – Vol. 7, No. 6. – P. 1459 – 1467.
4. Исакова, Р. Р. К вопросу об экологичности биоразлагаемых упаковочных материалов / Р. Р. Исакова, В. В. Питлевая / *Безопасность городской среды : материалы V Междунар. науч.-практ. конф.*, 21 – 23 ноября 2017 г., Омск. – Омск, 2018. – С. 475 – 477.
5. Пророкова, Н. П. Проблемы биоразлагаемых полимеров / Н. П. Пророкова // *Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX)*. – 2013. – № 1. – С. 47 – 54.
6. Scott, G. *Science and Standards* / G. Scott // *Biodegradable Polymers and Plastics*. – Springer, Boston, MA, 2003. – P. 3 – 32.
7. Модификация полиэтилена микроцеллюлозой для повышения его иммобилизационной способности / Л. Н. Студеникина, В. И. Корчагин, М. В. Шелку-

нова [и др.] // Вестн. Воронежского гос. ун-та. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2018. – № 3. – С. 23 – 29.

8. Report from the Commission to the European Parliament and the Council on the Impact of the use of Oxo-Degradable Plastic, Including Oxo-Degradable Plastic Carrier Bags, on the Environment // European Commission. – Brussels, 2018. – 8 p.

9. Analysis of Long-Term Degradation Behaviour of Polyethylene Mulching Films with Pro-Oxidants under Real Cultivation and Soil Burial Conditions / D. Briassoulis, E. Babou, M. Hiskakis, I. Kyrikou // Environmental Science and Pollution Research. – 2015. – Vol. 22. – P. 2584 – 2598. doi:10.1007/s11356-014-3464-9

10. Никонова, Ю. В. Проблема негативного влияния микропластика на окружающую среду / Ю. В. Никонова // EUROPEAN RESEARCH : сб. ст. победителей X Междунар. науч.-практ. конф., 20 мая 2017 г., Пенза. – Пенза, 2017. – Ч. 3. – С. 237 – 240.

11. Оценка степени деструкции пленок из оксобиоразлагаемого полиэтилена под действием УФ-излучения по информации «электронного носа» / Т. А. Кучменко, В. И. Корчагин, Е. В. Дроздова [и др.] // Вестн. Московского ун-та. Серия 2: Химия. – 2017. – Т. 58, № 5. – С. 240 – 249.

12. Влияние природы прооксиданта на выделение формальдегида из оксодеструктурируемого полиэтилена / В. И. Корчагин, А. М. Суркова, Л. Н. Студеникина, А. В. Протасов // Изв. высш. учеб. заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62, № 2. – С. 101 – 107. doi: 10.6060/ivkkt.20196202.5804

13. Оценка деструкции модифицированного прооксидантами полиэтилена в контексте экобезопасности / А. В. Протасов, Л. Н. Студеникина, В. И. Корчагин [и др.] // Вестн. Воронежского гос. ун-та инженерных технологий. – 2018. – Т. 80, № 3 (77). – С. 352 – 357. doi: 10.20914/2310-1202-2018-3-352-357

References

1. Studenikina L.N. *PhD Dissertation (Technical)*, Voronezh, 2012, 159 p. (In Russ.)
2. Kyrikou I., Briassoulis D.J. Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review, *Polymers and the Environment*, 2007, vol. 15, pp. 125-150.
3. Adamcová D., Vaverková M.D. New Polymer Behavior under the Landfill Conditions, *Waste and Biomass Valorization*, 2016, vol. 7, no. 6, pp. 1459-1467.
4. Iskakova R.R., Pitlevanaya V.V. *Bezopasnost' gorodskoy sredy: materialy V Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Urban Environment Safety], Proceedings of the V International Scientific and Practical Conference, 21 – 23 November, 2017, Omsk, 2018, pp. 475-477. (In Russ.)
5. Prorokova N.P. [Problems of biodegradable polymers], *Fizika voloknistykh materialov: struktura, svoystva, naukoemykiye tekhnologii i materialy (SMARTEX)* [Physics of fibrous materials: structure, properties, high technology and materials (SMARTEX)], 2013, no. 1, pp. 47-54. (In Russ.)
6. Scott G. *Biodegradable Polymers and Plastics*, Springer, Boston, MA, 2003, pp. 3-32.
7. Studenikina L.N., Korchagin V.I., Shelkunova M.V., Dochkina Yu.N., Protasov A.V. [Modification of polyethylene with microcellulose to increase its immobilization ability], *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya* [Bulletin of the Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy], 2018, no. 3, pp. 23-29. (In Russ., abstract in Eng.)
8. *Report from the Commission to the European Parliament and the Council on the Impact of the use of Oxo-Degradable Plastic, Including Oxo-Degradable Plastic Carrier Bags, on the Environment*, Brussels, 2018, 8 p.
9. Briassoulis D.J., Babou E., Hiskakis M., Kyrikou I. Analysis of Long-Term Degradation Behaviour of Polyethylene Mulching Films with Pro-Oxidants under Real Cultivation and Soil Burial Conditions, *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, vol. 22, pp. 2584-2598, doi:10.1007/s11356-014-3464-9

10. Nikonova Yu.V. *EUROPEAN RESEARCH: sbornik statey pobediteley X Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [EUROPEAN RESEARCH], Collection of articles by the beneficiaries of the X International Scientific and Practical Conference, 20 May, 2017, Penza, 2017, part 3, pp. 237-240. (In Russ., abstract in Eng.)

11. Kuchmenko T.A., Korchagin V.I., Drozdova Ye.V., Yerofeyeva N.V., Protasov A.V. [Assessment of the degree of destruction of films of oxobiodegradable polyethylene under the influence of UV radiation according to “electronic nose” information], *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Khimiya* [Bulletin of Moscow University. Series 2: Chemistry], 2017, vol. 58, no. 5, pp. 240-249. (In Russ., abstract in Eng.)

12. Korchagin V.I., Surkova A.M., Studenikina L.N., Protasov A.V. [The effect of the nature of the prooxidant on the release of formaldehyde from oxodestructured polyethylene], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Proceedings of higher educational institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology], 2019, vol. 62, no. 2, pp. 101-107, doi: 10.6060/ivkkt.20196202.5804 (In Russ., abstract in Eng.)

13. Protasov A.V., Studenikina L.N., Korchagin V.I., Akhmetova N.G., Rebrova Yu.A. [Assessment of the destruction of polyethylene modified by prooxidants in the context of environmental safety], *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologiy* [Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technology], 2018, vol. 80, no. 3 (77), pp. 352-357, doi: 10.20914/2310-1202-2018-3-352-357 (In Russ., abstract in Eng.)

The Environmental Safety when Using Modified Polyolefins of Accelerated Biodegradation

L. N. Studenikina, V. I. Korchagin, L. V. Popova

Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia

Keywords: destruction mechanisms; polysaccharide-filled polyolefins; oxo-degradable polyolefins; degradation products; environmental safety.

Abstract: A review of scientific publications on the biodegradation of oxo-biodegradable thermoplastics of synthetic origin, as well as polymer composites, which are a physical mixture of polyolefins with polymers of natural origin, is given. It is noted that biodegradation in many sources is estimated by the loss of mass and strength, which does not reveal the mechanism of destruction of the polymer matrix of synthetic origin under the influence of microorganisms; the biodegradation mechanism of polyolefins modified with prooxidants includes the stage of their fragmentation and does not exclude the formation of microplastics, since in the soil environment in the absence of atmospheric oxygen and ultraviolet exposure, the destruction of polyolefins is possible. It was noted that during biodegradation of the polymeric composite “PE : starch” (50:50 vol.%) for six months, a loss of strength of no more than 15% was observed in the soil medium, which indicates incomplete deformation of the polymer phase of synthetic origin. Therefore, it is necessary to evaluate biodegradation by other indicators, for example, on the emission of the gas phase.

© Л. Н. Студеникина, В. И. Корчагин, Л. В. Попова, 2020