

Возможность утилизации отходов пластмасс с использованием микромицетов *Fusarium solani* и *Trichoderma lignorum*

© 2021. С. Г. Скугорева¹, к. б. н., н. с., Е. А. Горностаева², к. б. н., доцент, А. А. Бурков², к. х. н., доцент, Т. И. Кутявина², к. б. н., с. н. с., К. И. Южанин², магистрант, Л. И. Домрачева^{1,3}, д. б. н., профессор, с. н. с., Т. Я. Ашихмина^{1,2}, д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,

¹Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,

²Вятский государственный университет, 610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

³Вятский государственный агротехнологический университет, 610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, д. 133,

e-mail: dli-alga@mail.ru, skugoreva@mail.ru, usr07470@vyatsu.ru

Исследовано влияние микромицетов *Fusarium solani* и *Trichoderma lignorum* на биодegradацию пластмасс (сэвилен, полистирол, полиэтилен, полиамид, поликарбонат, фторопласт-4) по истечении 10 лет экспонирования в водной среде в замкнутой системе. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что наиболее полно деструкция происходила в случае с полиамидом, менее интенсивно – в случае с сэвиленом.

Культивирование микромицетов в среде с данными полимерами приводило к значительному подщелачиванию среды, росту удельной электропроводности и концентрации неорганических ионов в водной суспензии, что связано с жизнедеятельностью микробных клеток. В суспензии трёх полимеров – полиамида, полистирола и поликарбоната – создаются благоприятные условия для жизнедеятельности исследуемых микромицетов, особенно для *T. lignorum*, что может косвенно свидетельствовать о возможности использования продуктов деструкции данных полимеров грибами в качестве источника питания.

Максимальные значения содержания взвешенных веществ и минимальные коэффициента светопропускания в суспензии, косвенно свидетельствующие о большей массе мицелия, установлены для вариантов полиамида, поликарбоната и полистирола с микромицетами.

Максимальное содержание органических веществ в суспензиях, определённое по показателю ХПК, отмечено для образцов сэвилена, полистирола и полиэтилена (контрольных и с микромицетами), минимальное – для образцов фторопласта-4.

Доказательством жизнеспособности *F. solani* и *T. lignorum* по истечении 10 лет экспонирования явилось мощное разрастание мицелия на поверхности питательной среды во всех вариантах при их микробиологическом посеве, что свидетельствует о том, что в течение продолжительного времени источником углерода для грибов служили исследованные полимеры.

Результаты проведённого исследования показали, что наиболее утилизируемым исследованными видами микромицетов полимерами оказались полиамид, поликарбонат и полистирол. Для ускорения биодegradации полимеров необходимо оптимизировать условия, в частности, проводить процесс с внесением определённых питательных веществ, ускоряющих рост грибов.

Ключевые слова: сэвилен, полиамид, полиэтилен, полистирол, поликарбонат, фторопласт-4, биодegradация, микромицеты, *Fusarium solani*, *Trichoderma lignorum*.

Possibility of disposal of plastic waste using micromycetes *Fusarium solani* and *Trichoderma lignorum*

© 2021. S. G. Skugoreva¹ ORCID: 0000-0002-5902-5187, E. A. Gornostaeva² ORCID: 0000-0003-4888-5736, A. A. Burkov² ORCID: 0000-0002-3627-1262, T. I. Kutyavina² ORCID: 0000-0001-7957-0636, K. I. Yuzhanin² ORCID: 0000-0002-8359-1920, L. I. Domracheva^{1,3} ORCID: 0000-0002-7104-3337, T. Ya. Ashikhmina^{1,2} ORCID: 0000-0003-4919-0047

¹Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,

²Vyatka State University,

36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

³Vyatka State Agrotechnological University,

133, Oktyabrskiy Prospekt, Kirov, Russia, 610017,

e-mail: dli-alga@mail.ru, skugoreva@mail.ru, usr07470@vyatsu.ru

The effect of micromycetes (MM) *Fusarium solani* and *Trichoderma lignorum* on the biodegradation of plastics (sevilene, polystyrene, polyethylene, polyamide, polycarbonate, fluoroplast-4) after 10 years of exposure in an aqueous medium in a closed system was investigated. Differential scanning calorimetry showed that destruction was most complete in the case of polyamide, and less intense in the case of sevilene.

The cultivation of MM with these polymers led to a significant alkalization of the medium, an increase in the specific electrical conductivity and the concentration of inorganic ions in the aqueous suspension, which is associated with the vital activity of microbial cells. In a suspension of three polymers (polyamide, polystyrene, and polycarbonate) favorable conditions are created for the life of MM, especially for *T. lignorum*, which may indirectly indicate the possibility of using the products of destruction of these polymers by fungi as nutrients.

The maximum values of the content of suspended solids and the minimum coefficient of light transmission in the suspension, which indirectly indicate a greater mass of mycelium, are established for the variants of polyamide, polycarbonate and polystyrene with micromycetes.

The maximum content of organic substances in suspensions, determined by the COD index, was noted for samples of sevilene, polystyrene and polyethylene (control and with MM), the minimum – for samples of fluoroplast-4.

The proof of the MM viability after 10 years of exposure was the powerful growth of mycelium on the surface of the nutrient medium in all variants during their microbiological inoculation, which indicates that the studied polymers served as a carbon source for fungi for a long time.

The results of the study showed that polyamide, polycarbonate and polystyrene were the polymers most degraded by the studied types of MM. To accelerate the biodegradation of polymers, it is necessary to optimize the conditions, in particular, to carry out the process with the introduction of certain nutrients that accelerate the growth of MM.

Keywords: sevilene, polyamide, polyethylene, polystyrene, polycarbonate, fluoroplast-4, biodegradation, micromycetes, *Fusarium solani*, *Trichoderma lignorum*.

В настоящее время материалы на основе синтетических полимеров стали одним из факторов, определяющих мировой технический прогресс, так как пластик заменяет природный материал в различных сферах жизни человека [1]. Модифицированием полимеров, совершенствованием процессов их производства, качества сырья и методов совмещения компонентов, удаётся достигнуть существенного повышения качества как самих пластиков, так и свойств композитов на их основе.

Постоянно растущие объёмы промышленного производства синтетических полимерных материалов приводят к масштабному загрязнению окружающей среды (ОС) их отходами, которое с каждым годом становится всё актуальнее в связи с высокой устойчивостью большинства полимеров в ОС (средний срок их разложения составляет 400–700 лет) [1].

В настоящее время, по различным оценкам, в России образуется 3,5–8,5 млн т полимерных отходов в год. При этом в переработку вовлекается только 5–12% всех образующихся полимерных отходов, а общие мощности по вторичной переработке полимеров составляют 1 млн т в год [2].

Микробиологическая деградация является достаточно дешёвым и безопасным способом утилизации пластика, позволяющим

свести к минимуму влияние полимеров на ОС [3]. Биодegradация (биоразложение, биологический распад) – это процесс деструкции, катализатором которого являются ферменты и метаболиты микроорганизмов (МО). Мощности ферментных систем, их разнообразие и лабильность позволяют МО использовать в качестве источников питания различные полимеры как природного, так и синтетического происхождения [4]. Экзоферменты МО содержат уникальные активные центры, которые обеспечивают биодegradацию определённых полимеров с изменением таких свойств, как форма поверхности, молекулярная масса, пределы прочности, химическая структура материала [3]. Доказано участие в микробиологической деструкции таких экзоферментов, как лакказы, оксигеназы, липазы, полиуретаназы, лигнинпероксидазы, гидролазы алканов, алканмонооксидазы и др. [5].

В числе деструкторов полимерных материалов отмечены и представители прокариотных МО: представители родов *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Escherichia coli*, виды р. *Staphylococcus*, *Rhizobium*, *Micrococcus luteus*, *Artrobacter* sp., *Corynebacterium* sp. [6].

Подтверждён факт биологического разложения синтетических пластиков при использовании микробицетов рода *Aspergillus* и акти-

нобактерий рода *Streptomyces* [7]. Установлена возможность биодеградации полистирола при длительной инкубации с чистыми культурами бактерий *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes* и микромицетом *Aspergillus niger* [8].

Исследована способность микромицетов (*Mucor rouxii* и *Aspergillus flavus*) и 8 штаммов *Streptomyces* к биоразложению одноразовых полиэтиленовых пакетов, благодаря активности ферментов, вызывающих изменение механических свойств и массы плёнок [9].

Доказана деградирующая способность гриба *Aspergillus tubinhensis* по отношению к полиэфируретану [10]. Мицелий гриба колонизировал поверхность полимерной плёнки, повреждая её морфологическую структуру. В жидкой среде плёнка полностью расщепилась на мелкие частицы за 2 месяца.

Почвенные бактерии и грибы, выделенные на свалках в Бангладеш, демонстрировали высокую эффективность в разложении синтетических полимерных гранул [11]. Таким образом, изучение деградации пластика с использованием МО является актуальным и требует продолжения.

Цель работы: изучить активность микромицетов *Fusarium solani* и *Trichoderma lignorum* для утилизации отходов различных пластмасс.

Объекты и методы исследования

Методика постановки модельного опыта.

В конические колбы объёмом 250 мл к 2,00 г гранул из различных видов пластмасс (сэвилен, полистирол, полиэтилен, полиамид, поликарбонат, фторопласт-4) добавляли по 100 мл воды и по 10 мл споровой суспензии микромицетов *Fusarium solani* (Mart.) Sacc. и *Trichoderma lignorum* (Tode) Harz. Суспензию спор получали путём их смыва с воздушного мицелия культур, предварительно выращенных на агаризованной среде. Титр спор при постановке опыта составил 10^7 клеток/мл. В контрольные варианты в 110 мл дистиллированной воды вносили 2,00 г полимерных гранул. Колбы закрывали ватно-марлевыми пробками и экспонировали при температуре 20–25 °С в течение десяти лет на свету, периодически добавляя в колбы по 10 мл дистиллированной воды.

Варианты опыта: 1) сэвилен (контроль); 2) сэвилен + *F. solani*; 3) сэвилен + *T. lignorum*; 4) полистирол (контроль); 5) полистирол + *F. solani*; 6) полистирол + *T. lignorum*; 7) поли-

этилен (контроль); 8) полиэтилен + *F. solani*; 9) полиэтилен + *T. lignorum*; 10) полиамид (контроль); 11) полиамид + *F. solani*; 12) полиамид + *T. lignorum*; 13) поликарбонат (контроль); 14) поликарбонат + *F. solani*; 15) поликарбонат + *T. lignorum*; 16) фторопласт-4 (контроль); 17) фторопласт-4 + *T. lignorum*.

Химический анализ. Проводили химический анализ жидкости, в которой культивировали образцы полимеров и микромицетов, и самих полимеров. Образцы кристаллизующихся пластмасс (полиамид, сэвилен, полиэтилен) исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Запись термограмм проводили на дифференциально-сканирующем калориметре DSC-60 фирмы «Shimadzu» (Киото, Япония). При выполнении работы использовали алюминевые тигли закрытого типа. Атмосфера испытания – воздух, скорость нагрева составляла 10 °С/мин. Для удаления термической предыстории образцов запись данных выполняли в режиме второго цикла нагрева. Калибровку прибора производили по индию, олову и свинцу.

Жидкость над пластиком представляла собой неоднородную суспензию с кусочками мицелия в вариантах с внесением микромицетов, поэтому перед химическим анализом её гомогенизировали до однородного состояния в течение 1 мин на лабораторном гомогенизаторе HG-15A-Set-A при скорости вращения 4000 об./мин. У гомогенизированной суспензии определяли светопропускание. Затем 20 мл суспензии фильтровали и определяли содержание взвешенных веществ по ПНД Ф 14.1:2:4.254-2009, пересчитывали их содержание в мг/л. В фильтрате суспензии определяли электропроводность, pH, светопропускание, содержание неорганических ионов и химическое потребление кислорода (ХПК).

Измерение электропроводности проводили на кондуктометре «Cond 340i», водородного показателя – на pH-метре-иономере «Эксперт-001» по РД 52.24.495-2005, коэффициент светопропускания определяли на спектрофотометре «ПЭ-5300В» при $\lambda = 400$ нм, содержание неорганических ионов – на ионном хроматографе «Стайер» по ФР.1.31.2008.01738 и ФР.1.31.2008.01724, ХПК – на анализаторе жидкости «Флюорат-02-3М» в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.190-2003 (издание 2012 г.).

Микробиологический анализ. Для доказательства жизнеспособности микромицетов проводили стандартный поверхностный микробиологический посев грибных плёнок

на плотную питательную среду сусло-агар грибными биоплёнками, разрастающимися в колбах с пластмассами. Признаком жизнеспособности культуры грибов являлось разрастание мицелия на поверхности питательной среды.

Результаты и обсуждение

Исследование биодеструкции пластмасс. ДСК-термограммы исследованных образцов пластмасс представлены на рисунках 1–3 (см. цв. вкладку I), количественные характеристики плавления кристаллической фазы – в таблице 1.

Исходя из представленных на рисунках 1–3 (см. цв. вкладку I) данных, можно утверждать, что наиболее интенсивно деструкции подвергается полиамид (рис. 1, цв. вкладку I). Температура плавления кристаллической фазы у образцов, культивированных с грибами, смещается в область более низких температур на 6–9 °С в зависимости от вида микромицета. Наиболее выражен данный эффект для варианта с внесением *T. lignorum*. Также стоит отметить, что практически исчезают низкотемпературные пики небольшой интенсивности (при 198 и 222 °С).

В образцах с микромицетами на термограммах наблюдается единый пик, смещённый в область более низких температур. Это говорит о том, что в ходе старения почти вся кристаллическая структура приобрела более разупорядоченный характер. Увеличение удельной теплоты плавления может свидетельствовать, в первую очередь, о деструкции аморфной фазы, подвергающейся воздействию микромицетов, в результате чего относительная доля кристаллической фазы возрастает. Наибольшая

интенсивность деструкции в случае образцов полиамида объясняется его химической структурой, а также наличием гетероатомов в составе полимерной цепи.

Для образцов сэвилена – сополимера этилена и винилацетата – также наблюдается отличие в микроструктуре контрольного образца и образцов после культивирования с грибами (рис. 2, см. цв. вкладку I). При этом отмечается аналогичная полиамиду картина – пик, соответствующий плавлению кристаллической фазы, смещён в область более низких температур. Но, в отличие от полиамида, удельная энтальпия процесса плавления при этом также снижается почти в 1,5–2,0 раза. Это можно объяснить тем, что в ходе биодеструкции происходит общее снижение степени упорядоченности макромолекул в массе образца в целом, и, соответственно, снижение доли кристаллической фазы.

В случае полиэтилена процессы биодеструкции идут медленнее всего (рис. 3, см. цв. вкладку I). В ходе испытаний зафиксировано лишь незначительное снижение температуры плавления (на 1 °С), а также практически отсутствует изменение степени кристаллическости. Высокая стойкость полиэтилена к микробиологическим воздействиям – хорошо известный факт, объясняемый строением его макромолекул, природой насыщенных связей, отсутствием гетероатомов, что и подтверждается экспериментальными данными (рис. 3).

Таким образом, методом ДСК исследована интенсивность протекания процесса биодеструкции кристаллических полимеров. Выявлено, что в большей степени деструкция проходит в случае с полиамидом, менее интенсивно – в случае с сэвиленом, а с полиэтиленом практически не выявлено изменений.

Таблица 1 / Table 1
Количественные характеристики процесса плавления полимеров
Quantitative characteristics of the polymer melting process

	Вариант Variant	Температура плавления, °С Melting temperature, °C	Удельная теплота плавления, Дж/г Specific heat of fusion, J/g
Сэвилен Sevilen	1. контроль / control	81	8,8
	2. + <i>F. solani</i>	79	4,5
	3. + <i>T. lignorum</i>	79	5,8
Полиэтилен Polyethylene	7. контроль / control	134	124,7
	8. + <i>F. solani</i>	134	121,4
	9. + <i>T. lignorum</i>	133	122,6
Полиамид Polyamide	10. контроль / control	232	35,1
	11. + <i>F. solani</i>	226	38,4
	12. + <i>T. lignorum</i>	223	43,2

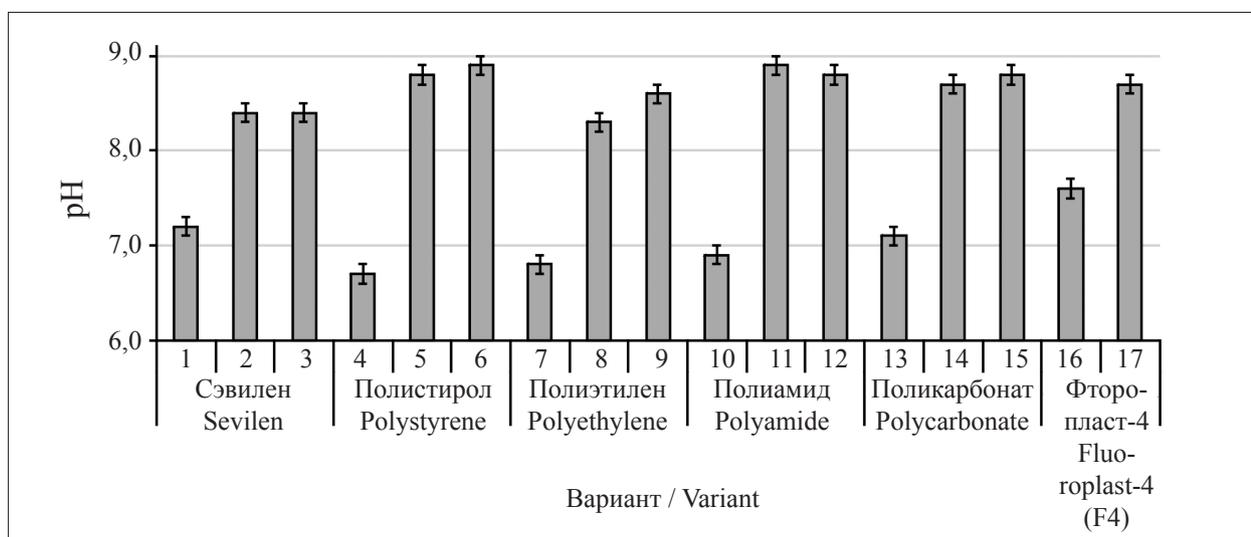


Рис. 4. Значения pH фильтрата суспензии
Fig. 4. Suspension filtrate pH values

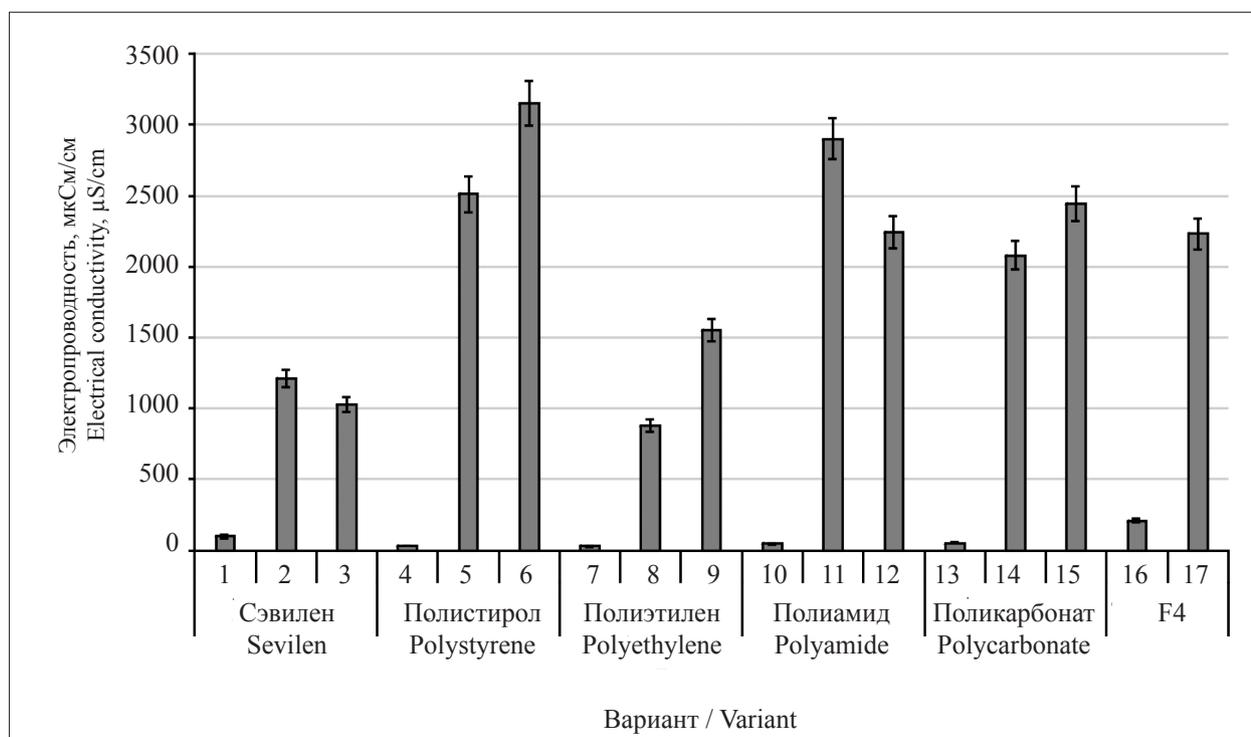


Рис. 5. Значения электропроводности фильтрата суспензии
Fig. 5. The values of the electrical conductivity of the suspension filtrate

Электропроводность и pH суспензии.

В ходе работы определяли значения pH (рис. 4) и удельной электропроводности (рис. 5) фильтрованной суспензии. Для контрольных вариантов (без грибов) значения pH варьировали от 6,8 до 7,7, что близко к нейтральной реакции среды (рис. 4). В вариантах опыта с грибами значения pH составили 8,3–8,9, что соответствует щелочной реакции, и, вероятно, обусловлено жизнедеятельностью микромицетов.

По значениям удельной электропроводности можно оценить общее содержание ионов в суспензии. Электропроводность суспензии для контрольных вариантов имела низкие значения (30–210 мкСм/см) (рис. 5). Данные значения далеки от нормативов для дистиллированной воды (2 мкСм/см), однако с течением времени могло произойти концентрирование ионов. В вариантах с грибами электропроводность варьировала в широких пределах: от 880 до 3150 мкСм/см. Наибольшие значения

Таблица 2 / Table 2

Содержание неорганических ионов в фильтрате суспензии, мг/л
The content of inorganic ions in the suspension filtrate, mg/L

Вариант / Variant	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Σ	
Сэвилен Sevilen	1. контроль / control	0,604	13,8	2,09	но	3,5	5,5	1,84	1,2	3,1	11,4	43
	2. + <i>F. solani</i>	но*	но*	но*	87	64	340	но*	110	17,6	110	728
	3. + <i>T. lignorum</i>	но*	но*	но*	83	44	350	но*	130	38,2	170	815
Полистирол Polystyrene	4. контроль / control	0,109	2,98	но	но	4,3	4,3	0,96	1,2	1,1	5,4	20
	5. + <i>F. solani</i>	но*	но*	но**	150	90	660	но*	280	16,9	79	1279
	6. + <i>T. lignorum</i>	но*	но*	но**	258	117	850	но*	370	19,0	102	1716
Полиэтилен Polyethylene	7. контроль / control	но	2,80	1,25	но	4,6	3,5	1,84	1,7	1,0	6,0	23
	8. + <i>F. solani</i>	но*	но*	но*	66	33	180	но*	75	20,8	103	478
	9. + <i>T. lignorum</i>	но*	но*	но*	118	57	400	но*	180	15,9	81	852
Полиамид Polyamide	10. контроль / control	0,592	3,44	0,56	но	6,4	3,8	2,81	2,3	1,4	5,7	27
	11. + <i>F. solani</i>	но*	но*	но*	201	89	790	но*	380	19,0	82	1562
	12. + <i>T. lignorum</i>	но*	но*	но*	147	81	600	но*	250	13,0	71	1162
Поликарбонат Polycarbonate	13. контроль / control	но	4,10	1,34	но	6,4	6,7	1,43	1,3	1,7	9,6	33
	14. + <i>F. solani</i>	но*	но*	но*	133	57	570	но*	240	19,1	113	1133
	15. + <i>T. lignorum</i>	но*	но*	но*	147	79	640	но*	270	31,0	83	1249
Фторопласт-4 Fluoroplast-4	16. контроль / control	0,152	но	0,84	но	4,7	14,8	но	2,4	6,2	21,3	50
	17. + <i>T. lignorum</i>	но*	но*	но*	157	73	470	но*	230	19,5	122	1072

Примечание: погрешность измерения составила 10–20% в зависимости от иона и его концентрации; но – не определено с помощью используемого метода; но* – не определено при разбавлении пробы в 100 раз; Σ – общее содержание ионов.

Note: the measurement error remained 10–20%, depending on the ion and its concentration; no – not determined by the method used; no* – not determined when the sample is diluted 100 times; Σ is the total ion content.

показателя были определены для вариантов №№ 5, 6 с полистиролом, наименьшие – для вариантов №№ 2 и 3 с сэвиленом.

Ионный состав суспензии. Для более детальной оценки состава профильтрованной суспензии определяли в ней содержание неорганических ионов методом ионной хроматографии (табл. 2). Из данных таблицы 2 видно, что контрольные варианты существенно отличаются от вариантов, в которые добавлены микромицеты. Из катионов в контрольных вариантах преобладают ионы кальция и натрия, в вариантах с грибами – ионы натрия и калия. Из анионов в контроле преобладают сульфат- и хлорид-ионы, в вариантах с микромицетами – фосфат- и сульфат-ионы.

Появление в суспензии фосфат-ионов, увеличение в десятки и сотни раз концентрации сульфат-ионов, ионов натрия, калия, магния и кальция можно объяснить жизнедеятельностью микробных клеток, которые, отмирая в замкнутой системе, разлагаются и дают «пищу» новым клеткам. В связи с этим по концентрации ионов можно сделать вывод о степени благоприятности условий для существования микромицетов и об интенсивности процессов их жизнедеятельности.

Повышение значений pH в вариантах с грибами могут быть обусловлены увеличением

концентрации ионов магния, кальция, калия в суспензии. Установлена прямая корреляционная зависимость между значениями pH и электропроводностью ($r = 0,92$), а также общим содержанием неорганических ионов ($r = 0,93$).

Корреляционная связь между удельной электропроводностью и общим содержанием ионов велика ($r = 0,991$). По результатам определения электропроводности и ионного состава проб можно построить следующие ряды пластмасс в порядке снижения данных показателей в вариантах с грибами:

- *F. solani*: полиамид > полистирол > поликарбонат > сэвилен > полиэтилен;

- *T. lignorum*: полистирол > поликарбонат > полиамид > фторопласт-4 > полиэтилен > сэвилен.

При этом для большинства вариантов ионный состав суспензии наиболее полно представлен в варианте с *T. lignorum* по сравнению с *F. solani*. Исключение составил вариант № 11 (полиамид + *F. solani*), который отличался максимальным значением общего содержания ионов.

Таким образом, в суспензиях из трёх полимеров – полиамида, полистирола и поликарбоната – создаются наиболее благоприятные условия для жизнедеятельности исследуемых

микровицетов, особенно для *T. lignorum*, что может косвенно свидетельствовать о возможности использования продуктов деструкции данных полимеров грибами.

Содержание взвешенных веществ и светопропускание суспензии. По содержанию взвешенных веществ и светопропусканию можно косвенно судить о биомассе микровицетов в суспензии. Вследствие того, что часть проб была окрашена, коэффициент светопропускания (Т, %) рассчитывали, как разницу значений между Т одних и тех же проб до и после фильтрации.

В контроле (варианты №№ 1, 4, 7, 10, 13 и 16) содержание взвешенных веществ было минимальным, а коэффициента светопропускания – максимальным. Значения коэффициента Т в контроле было ниже 100%, что свидетельствует о процессах деградации пластика с течением времени (особенно в варианте № 4) (рис. 6). Визуально фрагменты пластика были видны только в вариантах №№ 16 и 17 с фторопластом-4, они плавали на поверхности и не должны были помешать определению данных показателей.

В вариантах с микровицетами значения содержания взвешенных веществ и коэффициента Т сильно различались по сравнению с контролем. Аномально высоким значением (3500 мг/л) по содержанию взвешенных веществ отличался образец № 11 (полиамид + *F. solani*), несколько ниже было значение для другого микровицета *T. lignorum* (вариант

№ 12). Также в данных вариантах отмечается минимум значений коэффициента Т.

Между значениями содержания взвешенных веществ и коэффициента Т проявляется обратная корреляционная связь средней силы ($r = -0,62$), в то время как наиболее сильная связь ($r = -0,85$ – $-0,74$) данных показателей отмечается со значениями электропроводности и общего содержания ионов.

Определение ХПК суспензии. Содержание органических веществ в водных растворах, в которых проходила деструкция полимеров с участием и без участия микровицетов, определяли по ХПК.

Значение показателя ХПК в исследованных образцах составило от 50 до 82 мгО/л (рис. 7). В начале эксперимента, перед помещением в водную среду образцов полимеров и внесения в неё микровицетов, значение ХПК в водной среде составляло менее 5 мгО/л. Отсюда следует, что за 10-летний период экспозиции в водную среду выделилось довольно большое количество органических веществ от полимеров и от микровицетов.

Известно, что при деструкции полимеров в водную среду выделяются различные органические вещества. Например, при деструкции сэвилена, проводимой в лабораторных условиях в течение двух лет, происходит значительная миграция из полимера в модельную среду карбоновых кислот, сложных эфиров и ароматических соединений [12].

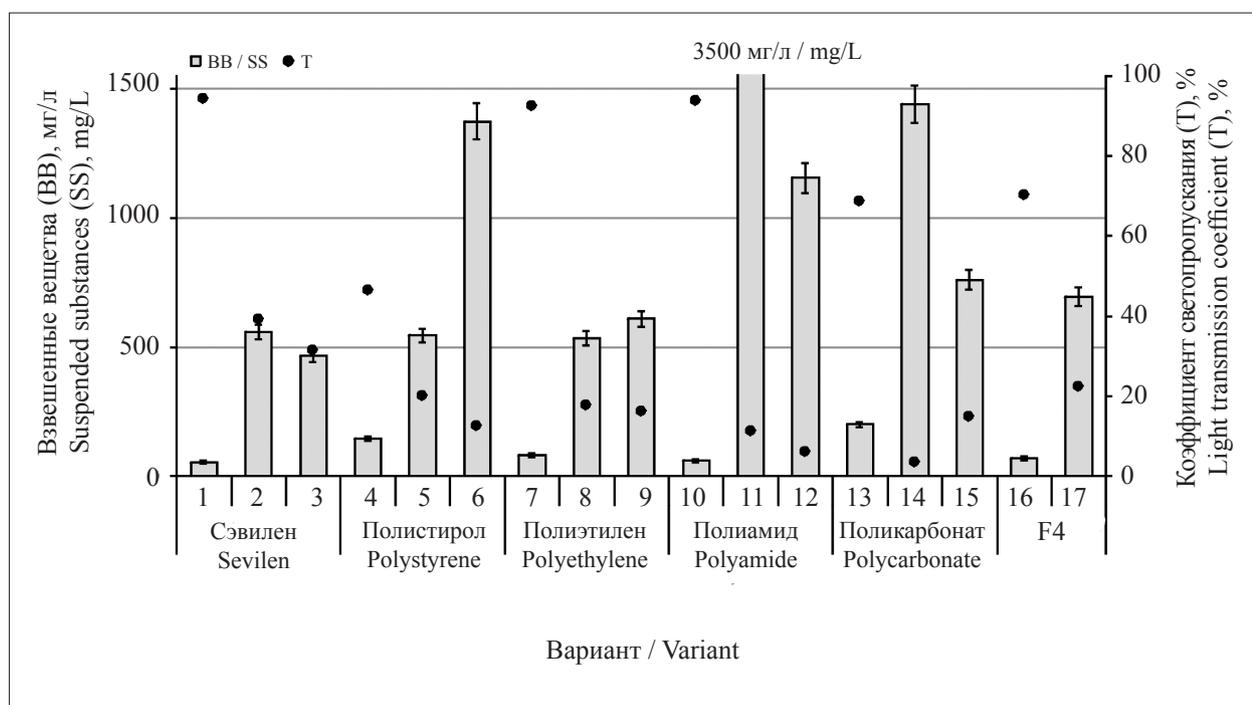


Рис. 6. Содержание взвешенных веществ и коэффициент светопропускания суспензии
Fig. 6. The content of suspended solids and the coefficient of light transmission of the suspension

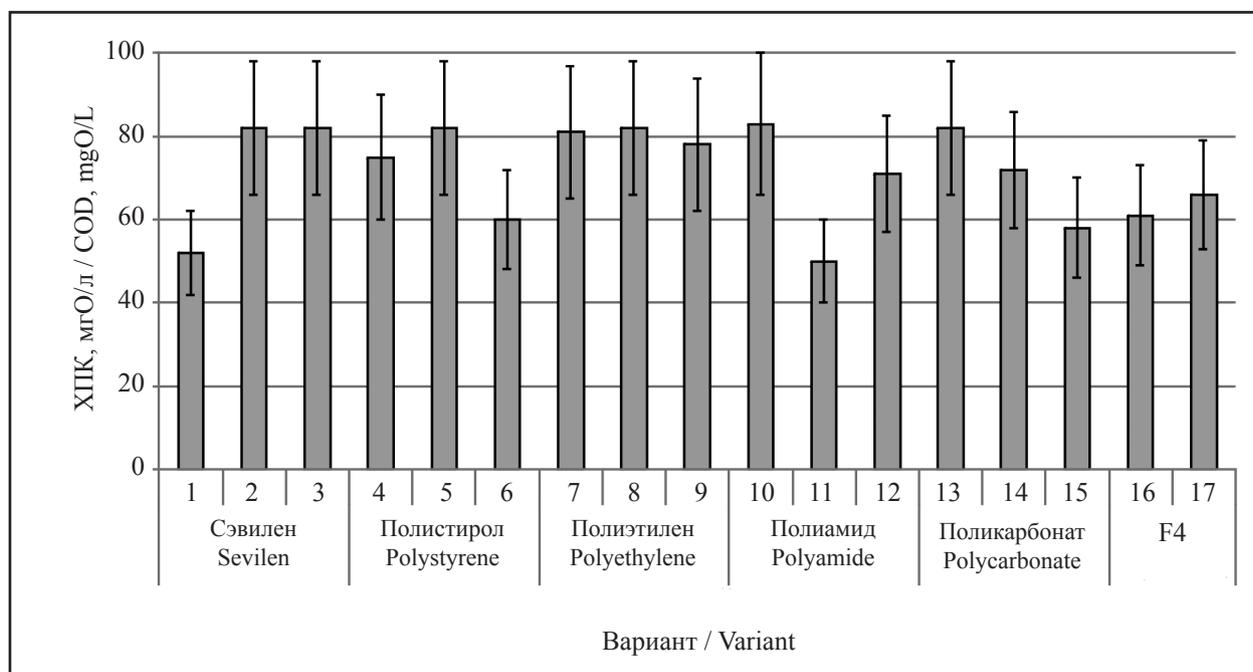


Рис. 7. Значения ХПК в фильтратах суспензий
Fig. 7. COD values in suspension filtrates

При деструкции полимеров микромицетами в водную среду попадают органические вещества, образующиеся в процессе жизнедеятельности грибов и после их отмирания. Грибы из рода *Fusarium* и *Trichoderma*, развиваясь на поверхности пластмасс, в процессе своей жизнедеятельности синтезируют такие метаболиты, как свободные аминокислоты, органические кислоты и ферменты [13].

В ходе проведения анализа отмечено, что при биодеструкции сэвилена в присутствии *F. solani* и *T. lignorum* содержание органических веществ в водной среде было в 1,6 раза выше, чем у варианта без добавления грибов (рис. 7). Это позволяет предположить, что исследуемые микромицеты способствуют более интенсивной деструкции сэвилена по сравнению с деструкцией без участия грибов.

Для варианта, в котором происходила деструкция полистирола с внесением *F. solani*, отметили более высокое содержание органических веществ по сравнению с вариантом без внесения микромицетов и образцом с внесением *T. lignorum*, то есть деструкция полистирола проходила более интенсивно при внесении *F. solani*. Деструкция полиэтилена и фторопласта-4 с участием и без участия микромицетов практически не отразилась на общем содержании органических веществ в водной среде. Стоит отметить, что при деструкции полиамида и поликарбоната без участия грибов содержание органических

веществ в водной среде было выше, чем при деструкции данных полимеров в присутствии микроорганизмов. Принимая во внимание, что в вариантах опыта №№ 11, 12 и №№ 14, 15 было отмечено довольно высокое содержание взвешенных веществ (рис. 6), косвенно свидетельствующее о высокой биомассе микромицетов, можно предположить, что меньшее содержание органических веществ в этих вариантах по сравнению с контрольными вариантами (№№ 10 и 13) объясняется активным потреблением органических веществ микромицетами.

В целом, можно отметить, что количество органических веществ в суспензии (определяемых по ХПК) позволяет косвенно судить о степени деградации полимеров и проводить сравнительную оценку интенсивности деградации полимеров с участием и без участия микромицетов.

Микробиологический анализ. Доказательством того, что культуры грибов являются жизнеспособными, явилось мощное разрастание мицелия на поверхности питательной среды во всех вариантах, за исключением контроля. Данный факт может свидетельствовать о том, что в течение продолжительного времени источником углерода для микромицетов служили полимеры, неорганические ионы, которые, возможно, вовлекались в круговорот за счёт аутоминерализации отмершей части мицелия.

Выводы

1. Методом ДСК исследована интенсивность и глубина протекания процесса биодеструкции кристаллических полимеров. Наиболее полно деструкция происходила в случае с полиамидом, менее интенсивно – в случае с сэвиленом, а с полиэтиленом практически не выявлено изменений.

2. Культивирование микромицетов *F. solani* и *T. lignorum* в среде изученными пластмассами приводила к значительному подщелачиванию среды, росту удельной электропроводности и концентрации неорганических ионов в водной суспензии, что, вероятно, связано с жизнедеятельностью микроорганизмов. В суспензии трёх полимеров – полиамида, полистирола и поликарбоната – создаются благоприятные условия для жизнедеятельности микромицетов, особенно для *T. lignorum*, что может косвенно свидетельствовать о возможности использования продуктов деструкции данных полимеров грибами в качестве источника питания.

3. Максимальные значения содержания взвешенных веществ и минимальные значения коэффициента светопропускания, косвенно свидетельствующие о большей массе грибного мицелия, в суспензии установлены для вариантов полиамида, поликарбоната и полистирола с микромицетами.

4. Максимальное содержание органических веществ в суспензиях, определённое по показателю ХПК, отмечено для образцов сэвилена, полистирола и полиэтилена (контрольных и с микромицетами), минимальное – для образцов фторопласта-4.

5. Доказательством того, что культуры грибов по истечении 10 лет экспонирования являются жизнеспособными, явилось мощное разрастание мицелия на поверхности питательной среды во всех вариантах при их микробиологическом посеве. Это свидетельствует о том, что в течение продолжительного времени источником углерода для грибов служили исследованные полимеры.

Таким образом, по результатам проведённого исследования, наиболее утилизируемыми исследованными видами грибов полимерами оказались полиамид, поликарбонат и полистирол. Для ускорения биодegradации полимеров необходимо оптимизировать условия, в частности, проводить процесс с внесением определённых питательных веществ, ускоряющих рост микромицетов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме

«Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № 0414-2018-0003.

References

1. Bozarova G.K., Khachaturov A.E. The place of biodegradable polymers in the total volume of plastics production // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 93–99 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-093-099
2. Plakunov V.K., Gannesen A.V., Martyanov S.V., Zhurina M.V. Biocorrosion of synthetic plastics: degradation mechanisms and methods of protection // Mikrobiologiya. 2020. V. 89. No. 6. P. 631–645 (in Russian). doi: 10.31857/S0026365620060142
3. Mordyushenko O. Restricting to polymers // Komersant. 21.01.2021 [Internet resource] <https://www.sibur.ru/press-center/publications/Ogranichivayaspolymerami/> (Accessed: 25.11.2021) (in Russian).
4. Muthukumar A., Veerappapillai S. Biodegradation of plastics – a brief review // International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research. 2015. V. 31. No. 2. Article No. 36. P. 204–209.
5. Vasnev V.A. Biodegradable polymers // Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B. 1997. V. 39. No. 12. P. 2073–2086 (in Russian).
6. Sharma S.R. Bioremediation of polythenes and plastics: a microbial approach // Approaches in bioremediation. Nanotechnology in the life sciences / Eds. R. Prasad, E. Aranda. Springer Nature Switzerland AG, 2018. P. 97–114. doi: 10.1007/978-3-030-02369-0_6
7. Domracheva L.I., Ashikhmina T.Ya., Elkina T.S., Gaifutdinova A.R. Microbial degradation of industrial waste (review) // Theoretical and Applied Ecology. 2014. No. 2. P. 6–16 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2014-2-006-016
8. Rojas-Parras A., Orantes-Sibaja T., Redondo-Gómez C., Vega-Baudrit J. Biological degradation of plastics: polyethylene biodegradation by *Aspergillus* and *Streptomyces* species – a review // Integrated and Sustainable Environmental Remediation. 2018. Chapter 3. P. 69–79. doi: 10.1021/bk-2018-1302.ch003
9. Ho B.T., Roberts T.K., Lucas S. An overview on biodegradation of polystyrene and modified polystyrene: the microbial approach // Crit. Revs. Biotechnol. 2018. V. 38. P. 308–320. doi: 10.1080/07388551.2017.1355293
10. Farzi A., Dehnad A., Shirzad N., Norouzifard F. Biodegradation of high density polyethylene using *Streptomyces species* // J. Coast. Life Med. 2017. V. 5. No. 11. P. 474–479. doi: 10.12980/jclm.5.2017j7-94
11. Ovcharenko D.A., Ivanenko I.I. Problems of removing xenobiotics (in particular microplastics) from urban wastewater // Modern problems of engineering ecology

and urban economy: Sbornik statey obuchayushchikhsya fakulteta inzhenernoy ekologii i gorodskogo khozyaystva SPbGASU. V. 1. Sankt-Peterburg, 2020. P. 130–138 (in Russian).

12. Yausyuk A.A., Budina D.V., Kazakevich A.N., Yarmolenko A.S. Investigation of biodegradation of ethylene-vinyl acetate copolymer by gas chromatography-mass spectrometry // Ecology of the native land: problems and solutions: Materialy Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy

konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem. Kirov: VESI, 2014. P. 349–351 (in Russian).

13. Mekhonoshina A.V., Sakaeva E.Kh. Analysis of methods of disposal of polymer waste // Energy and resource-saving ecological clean chemical-technological processes of environmental protection: Sbornik dokladov II Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii. Belgorod: Belgorodskiy gosudarstvennyy tekhnologicheskii universitet im. V.G. Shukhova, 2016. P. 184–188 (in Russian).