

Методы разложения пластиковых отходов

Д.А. Массеров, Д.Д. Массеров

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск

Аннотация: Неоспоримым фактом является то, что окружающая среда и ее биоразнообразие сильно нарушены и повреждены в результате безудержного и неконтролируемого использования и утилизации небiorазлагаемых пластиковых отходов. Растущая озабоченность этой проблемой стимулирует интерес к изучению биоразложения полимеров, таких, как полиэтилен и полистирол и т. д., которые очень стабильны в природе, и не могут легко биоразлагаться. Разложение этих относительно инертных материалов происходит в окружающей среде в зависимости от наличия нескольких экологических факторов, таких, как солнечная или ультрафиолетовая радиация, тепло, кислород, соленость воды, водородный показатель и микроорганизмов, способных использовать эти полимеры в качестве пищи. Человек может создать условия для искусственной абиотической и/или биотической деградации пластиковых отходов. В статье описаны направления разложения пластика, факторы, влияющие на биоразложение, химические и физические свойства пластмасс. Авторы рассмотрели несколько способов биоразложения пластмасс в окружающей среде и исследовали методы его улучшения.

Ключевые слова: окружающая среда, пластмасса, биотическая деградация, абиотическая деградация, пластиковая упаковка, пластиковые отходы.

Введение. Сегодня пластмассы являются неотъемлемой частью современного общества. Пластмассы являются универсальными материалами и имеют множество различных положительных применений, которые облегчили жизнь человека в значительной степени. Тем не менее, пластмассы представляют собой серьезную проблему переработки и утилизации, поскольку пластмассы относительно инертны и не поддаются биологическому разложению. Воздействие пластмасс на окружающую среду в настоящее время является глобальной проблемой, поскольку методы обработки и утилизации ограничены, в то время как темпы производства и использования растут [1].

Многие методы утилизации, которые являются неприемлемыми, такие, как открытое захоронение, неконтролируемое сжигание, компостирование отходов, часто используются в России [2].

Во всем мире в 2021 году было образовано около 390,7 млн. тонн синтетических полимеров [3] и только в среднем 21,3 % этих материалов

перерабатывается или используется повторно, поскольку возможности утилизации крайне ограничены. Большая часть пластиковых отходов, образующихся во всем мире, либо выбрасывается на свалки, либо сжигается. В 2021 году на долю Китая приходилось 32 % мирового производства пластмасс, что делает его на сегодняшний день крупнейшим в мире производителем пластмасс. Северная Америка была вторым по величине регионом по производству пластмасс в 2021 году, на ее долю приходилось почти 20 % мирового производства [3].

Пластмассы и их структуры. Пластмассы (полимеры), широко используемые в повседневной жизни, – это полиэтилен, полипропилен, полиэстер, поливинилхлорид, полиуретан, поли (этилентерефталат) и нейлон.

Пластмассы используются во всех секторах промышленной и непромышленной деятельности. Они являются важной частью экономики и инфраструктуры и находят применение в сельском хозяйстве, строительстве, телекоммуникациях, потребительских товарах, упаковке, здравоохранении и медицине.

Бесчисленное множество товаров разных отраслей промышленности производятся с использованием пластмасс, включающих компьютеры и принтеры, канцелярские товары, пластиковая мебель, упаковочные материалы для продуктов питания, воды, туалетных принадлежностей и других товаров, автомобильные компоненты, резервуары для воды, водопроводные трубы и фитинги.

Образование пластиковых отходов. Соединенные Штаты производят больше всех пластиковых отходов – 42 млн. т. в 2016 г., при этом средний американец 130 кг пластиковых отходов в год [4]. Для сравнения, в 2016 году в Китае было произведено, в общей сложности, 21,6 млн. т пластиковых отходов, что в среднем составило 15,67 кг на душу населения. Ирландия была крупнейшим производителем отходов пластиковой упаковки на душу

населения в ЕС в 2020 году – 61,52 кг на человека [4]. Венгрия заняла второе место в 2020 году, производя чуть более 47 кг отходов пластиковой упаковки на душу населения.

В 2019 году в Литве был самый высокий уровень переработки отходов пластиковой упаковки в ЕС - 69,6 %. В Южной Корее процент их переработки в 2020 г. составил 55,8 %. В мире в 2018 году было переработано 21,3 % пластиковых отходов [4].

Доля России в общемировом производстве пластика не велика и составляет около 3 % [5]. Стратегия развития химического и нефтехимического комплекса Российской Федерации на период до 2030 г. предполагает рост потребления изделий из пластмасс на душу населения страны с 32,3 кг/ чел. в 2012 г. до 89,8 кг/ чел. [6], что означает дальнейшее усугубление проблемы пластикового загрязнения и необходимость принятия эффективных мер для ее решения. Рост производства и использования пластмассы сопровождается ростом количества соответствующих отходов. По данным Минпромторга, в России каждый год образуется около 3,6–5 млн т. пластиковых отходов, а переработке подвергается, по разным оценкам, 7–20 % морфологических отходов, причем степень переработки разных видов пластика различается [5].

Почти половину пластиковых отходов составляет упаковка – 42 %, существенную долю (около трети) занимает упаковочная пленка (35 %), на третьем месте – ПЭТ-бутылки (12 %), а на прочие полимерные отходы приходится 11 %. Однако эти типы отходов имеют разную степень извлечения: например, проще всего идентифицировать и сортировать ПЭТ-бутылки, поэтому уровень их сбора достаточно высок, а на переработку идет около 20 % этого вида сырья [6]. По остальным видам пластиковых отходов этот показатель ниже: отходы ПВХ перерабатываются на 10 %, полистирола – на 12 %, ПП – на 17 %, термопластика – на 12 %. В

целом по оценкам Министерства промышленности и торговли РФ уровень переработки пластика составляет 7–12,5 % [5].

Воздействие пластиковых отходов на окружающую среду было подробно рассмотрено в нашей предыдущей работе [7]. Вредные вещества из пластиковой упаковки (тары) проникают в пищевые продукты и, в особенности, являются опасными для детского организма [8].

Абиотическая деградация. Абиотическая деструкция включает в себя внутримолекулярные изменения в полимере под воздействием физических и/или химических процессов. Результатом этих процессов может быть фрагментация и уменьшение размеров, снижение молекулярной массы полимеров, уменьшение прочности на разрыв материала и их визуальное исчезновение [9].

Для улучшения разлагаемости полимеров, например, полиэтилена, используются различные стратегии, включающие модификацию структуры полимера путем введения слабых участков (функциональных групп, таких как карбонильная группа), гидролизуемых связей и использование прооксидантов и металлоорганических комплексов в этих полимерах [10]. Прооксиданты (фотосенсибилизаторы) в синтетических полимерах также известны как оксо-биоразлагаемые полимерные соединения. Используя оксиды металлов в качестве катализаторов, фотодеградацию полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и полипропиленовых (ПП) пленок можно активировать. Это приводит к уменьшению молярной массы и образованию легкобиоразлагаемых оксигенированных групп (например, карбонильных). Такие материалы более легко разлагаются в окислительных условиях и при насыщенной влажности по сравнению с естественной влажности [11]. Прочие факторы, которые могут усилить разложение пластмасс, включают использование катализаторов, озона, автоклавирование пластмасс и механическое напряжение.

Влияние автоклавирования на содержание углерода и кислорода в пластмассах изменяется. Содержание углерода в обоих видах пластмасс снизилось после автоклавирования, в то время как содержание кислорода увеличилось после автоклавирования. Данные результаты указывают на частичное окисление пластмассовых полимеров после автоклавирования [12].

Биодеградация. Биоразложение полимеров происходит по различным механизмам: солубилизация, растворение, гидролиз и катализируемая ферментами деградация [11].

Биотическая деградация или биоразложение пластика может происходить в аэробных или анаэробных условиях.

1. *Аэробная биодеградация или дыхание.* Это важный процесс в естественном снижении агрессивности загрязняющих веществ на многих участках опасных отходов, где аэробные бактерии используют кислород в качестве акцептора электронов и расщепляют органический пластик до конечных продуктов – углекислого газа (CO_2) и воды [13].

2. *Анаэробное биоразложение.* Анаэробная биодеградация также является важным процессом естественного ослабления загрязняющих веществ на многих объектах опасных отходов, характеризующаяся тем, что микроорганизмы расщепляют органические загрязняющие вещества в отсутствие кислорода. Существуют два возможных пути анаэробного биоразложения: анаэробное дыхание и ферментация. Когда анаэробные бактерии используют нитраты, сульфаты, Fe, Mn и CO_2 в качестве конечных акцепторов электронов, процесс представляет собой анаэробное дыхание. Пластмасса может быть разложена путем ферментации, когда органический материал (включая пластик) выступает в качестве донора и акцептора электронов, в результате чего образуются более мелкие простые органические соединения [13].

Факторы, влияющие на биоразложение. Свойства пластмасс, как химические, так и физические, непосредственно влияют на их биоразлагаемость и механизм биоразложения.

Физические свойства пластмасс, определяющие их биоразлагаемость, включают в себя состояние поверхности, например, площадь поверхности, гидрофильные и гидрофобные свойства, толщину материала, пропускание света, особенно ультрафиолетовое излучение и другие [12]. Физическая форма материалов, таких, как пленки, гранулы, порошок или волокна, также влияет на их разложение [14].

Микробы, такие как бактерии и грибы, могут разлагать как натуральные, так и синтетические пластмассы в смешанных или чистых культурах. Параметры, влияющие на скорость биоразложения пластмасс, включают в себя: виды микроорганизмов, содержание влаги, высокую температуру ($50-65^{\circ}\text{C}$), кислые условия, наличие питательных веществ, а также природа и химический состав отходов [14].

Деградация различных полимеров оценивалась в различных исследованиях:

– Было установлено, что бактерии и грибы способны утилизировать различные пластиковые материалы, такие как полиэтилен и полиуретан в качестве единственного источника углерода и/или азота [13,15,16].

– Полиэтилен разлагался бактериальным видом *Rhodococcus ruber* в течение 60 дней инкубации [16]. Скорость бактериальной дифференциации была выше для *R. ruber*, чем для *Pseudomonas* sp. штамма была проверена с помощью набора для определения жизнеспособности бактерий LIVE/DEAD BacLight, и клетки оставались живыми в течение все 60 дней инкубации, несмотря на то, что доля мертвых клеток увеличивалась в течение всего периода инкубации.

– Полиэтиленовые пакеты и пластиковые стаканчики были подвергнуты биодegradации различными бактериальными и различными видами бактерий и грибов путем инкубации с почвой из пяти различных мест. Биоразложение измерялось с точки зрения потери веса, и полиэтилен ей легче подвергался по сравнению с пластиковыми стаканчиками более высокой плотности [13].

– Полиуретан был разложен следующими микробами: *Comamonas Acidovorans* TB-35, *Curvularia senegalensis*, *Fusarium solani*, *Aureobasidium pullulans*, *Cladosporium* sp, *Pseudomonas chlororaphis* [15].

В процессе деградации пластмасс, они могут служить единственным источником углерода и энергии в почве, и стало известно, что мелкие фрагменты потребляются быстрее, чем более крупные. Однако это не считается показателем биодegradации, которая требует уменьшения молекулярной массы [17], или генерации биомассы или CO₂ при использовании пластмасс в качестве единственного субстрата.

Испытания на биоразложение. Биоразложение пластмасс в окружающей среде может быть проверено несколькими способами, перечисленными ниже [18]:

1. Полевые испытания
2. Имитационные испытания
3. Лабораторные испытания

Полевые испытания. Биодegradация пластиковых материалов может быть проверена в полевых испытаниях путем закапывания образцов в почву, помещения их в озеро, или проведения полномасштабных испытаний. Но следует учитывать, что условия окружающей среды невозможно полностью контролировать, и трудно быть уверенным в том, что потеря веса материала обусловлена только биоразложением. В качестве альтернативы полевым испытаниям применяются имитационные испытания.

Имитационные испытания. Эксперименты проводятся в реакторах в контролируемых лабораторных условиях. Хотя условия имитационных испытаний близки к условиям окружающей среды, нужные параметры можно контролировать, регулировать и отслеживать.

Лабораторные испытания. Наиболее воспроизводимыми испытаниями биоразложения являются лабораторные испытания. В этих испытаниях используются определенные культуральные среды, которые инокулируются либо смешанной культурой микроорганизмов, либо чистыми культурами, которые были выделены или акклиматизированы для конкретного полимера. В лабораторных испытаниях можно окончательно определить скорость деградации пластмасс в «оптимальных», но не природных условиях.

Эти тесты имеют большое значение для систематических исследований и более глубокого понимания задействованных механизмов.

Стандартные методы испытаний [17]:

1. *Визуальные наблюдения.* Визуальные наблюдения, которые включают шероховатость поверхности, образование отверстий или трещин, дефрагментацию или изменение цвета, и другие изображения с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) или атомно-силовой. Микроскопия может служить индикативными параметрами процесса биоразложения. Однако они не являются окончательным доказательством биodeградации с точки зрения метаболизма.

2. *Определение остаточного полимера.* Определение потери веса полимера посредством биodeградации является простым и относительно недорогим методом. Тем не менее он не дает надежных доказательств деградации, если не наблюдается одновременного увеличения количества микроорганизмов.

3. *Изменения механических свойств и молярной массы.* Как и в случае с визуальными наблюдениями, изменения в свойствах материала не

доказывают биодegradацию материала. Такие свойства, как прочность на разрыв, очень чувствительны к изменению молярной массы полимера и поэтому могут рассматриваться как индикаторы процессов биодegradации.

4. *Образование прозрачной зоны.* Тест на образование прозрачной зоны – это очень простой качественный метод, который используется для отбора организмов, способных разлагать определенный полимер. В нем полимер эмульгируется в виде очень мелких частиц внутри синтетической агаровой среде, в результате чего агар становится непрозрачным.

После инокуляции микробами образование прозрачного ареала вокруг колонии указывает на то, что организмы способны деполимеризовать полимер, что является первым этапом биоразложения. Все же этот метод оказался более эффективным для скрининга растворенных соединений, например, антибиотиков, а не твердых материалов, таких как фрагменты пластиковых пленок.

Усиление биоразложения. Определенными учёными [14] были предприняты эксперименты по увеличению скорости биоразложения рекальцитантных полимеров путем модификации полимера или инициирования процесса дегradации посредством генерирования свободных радикалов и т.д. Методы усиления биоразложения пластмасс включают [14]:

1. Изоляция и акклиматизация микроорганизмов, способных разлагать эти полимеры.

2. Улучшение прикрепления организмов к поверхности полимера, не поддающегося разложению.

3. Предварительная обработка полимерных материалов с помощью термического, ультрафиолетового, микроволнового, высокоэнергетического излучения и химических веществ.

4. Смешивать полимеры или пластмассы с природными биоразлагаемыми полимерами, включая целлюлозу и крахмал, или с

биоразлагаемыми синтетическими полимерами, такими как полилактид (полимолочная кислота) и капрон.

5. Смешивать с прооксидантами.

6. Использовать генетически модифицированные микроорганизмы для биоразложения полимеров.

Заключение. Растущее количество пластиковых отходов, образующихся во всем мире, стало еще одной серьезной экологической проблемой. Пластмассы имеют тенденцию к длительному существованию в окружающей среде и связаны с несколькими негативными аспектами, включая разрушение экосистем, образование токсичных загрязняющих веществ, создание эстетических и гражданских неудобств, а также засорение стоков. Такие относительно инертные материалы могут подвергаться деградации абиотически и/или биотически при благоприятных условиях окружающей среды. Факторы, способствующие разложению пластмасс, включают свет, тепло, кислотность, присутствие катализаторов и свободных радикалов, металлоорганических соединений и акклиматизированный широкий спектр видов микроорганизмов.

Литература

1. Шилкина С.В. Управление пластиковыми отходами: российский и зарубежный опыт // Отходы и ресурсы, 2022, Т. 9, № 1. URL: <resources.today/PDF/10ECOR122.pdf> (дата обращения: 05.02.2023).

2. Парамонова О.Н., Лысова Е.П., Самарская Н.С. Анализ особенностей осуществления этапа сбора и накопления твердых коммунальных отходов в условиях городского хозяйства // Инженерный вестник Дона, 2020, № 5. URL: <ivdon.ru/ru/magazine/archive/n5y2020/6471> (дата обращения: 05.02.2023).

3. Distribution of global plastic materials production in 2021, by region // Statista. URL: <statista.com/statistics/281126/global-plastics-production-share-of-various-countries-and-regions/> (дата обращения: 05.02.2023).

4. Plastic waste worldwide - statistics & facts // Statista. URL: [statista.com/topics/5401/global-plastic-waste/](https://www.statista.com/topics/5401/global-plastic-waste/) (дата обращения: 05.02.2023).
 5. Сперанская О.А., Понизова О.А., Гурский Я. Г., Цитцер О. Ю. Российский рынок пластика и пластиковых отходов // Твердые бытовые отходы. 2021. № 12 (186). С. 42-47. URL: solidwaste.ru/i/news/30455/speranskaya.pdf (дата обращения: 05.02.2023).
 6. Рзаев К.В. Российский рынок вторичной переработки пластмасс: состояние, тенденции, перспективы // Полимерные материалы, 2018, № 8. С. 8-14.
 7. Массеров Д.А., Массеров Д.Д. Воздействие пластиковых отходов на окружающую среду и проблемы их разложения // Современные региональные проблемы географии и экологии. Материалы V Международной науч.- практич. конф. 22 декабря 2021 г. М.: Московский государственный областной ун-т, 2022. С. 31-35.
 8. Массеров Д.А., Кустов М.В. Мировые достижения валоризации органических отходов для экологически устойчивого развития территорий // Отходы и ресурсы, 2021, Т.8, № 2. URL: resources.today/PDF/06ECOR221.pdf (дата обращения: 05.02.2023).
 9. Потапова Е.В. Проблема утилизации пластиковых отходов // Известия Байкальского государственного университета. 2018. Т. 28. № 4. С. 535-544.
 10. Roy, P.K., Hakkarainen, M., Varma, I.K. and Albertsson, A.C., 2011. Degradable Polyethylene: Fantasy or Reality. Environ. Sci. Technol., 45, 4217–4227, doi: 10.1021/es104042f
 11. Singh, B. and Sharma, N., 2008. Mechanistic implications of plastic degradation. Polymer Degradation and Stability, 93, 561–584, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008
-

12. Tokiwa, Y., Calabria, B.P., Ugwu, C.U. and Aiba, S., 2009. Biodegradability of Plastics. International Journal of Molecular Sciences, 10(9), 3722–3742, doi: 10.3390/ijms10093722

13. Nayak, P. and Tiwari, A., 2011. Biodegradability of Polythene and Plastic by the Help of Microorganism: A Way for Brighter Future. J Environment Analytic Toxicol, 1, 111, doi: 10.4172/2161-0525.1000111

14. Arkatkar A., Arutchelvi, J., Sudhakar, M., Bhaduri, S., Parasu, V.U. and Mukesh, D., 2009. Approaches to Enhance the Biodegradation of Polyolefins. The Open Environmental Engineering Journal, 2, 68–80. URL: benthamopen.com/contents/pdf/TOENVIEJ/TOENVIEJ-2-68.pdf

15. Zheng, Y., Yanful, E.K. and Bassi, A.S., 2005. A review of plastic waste biodegradation. Crit. Rev. Biotechnol., 25, 243–250, doi: 10.1080/07388550500346359

16. Sivan, Alex, 2011. New perspectives in plastic biodegradation. Current Opinion in Biotechnology, 22, 422–426, doi: 10.1016/j.copbio.2011.01.013

17. Muller, R., 2005. Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing: General Aspects and Special Applications. Wiley Publishers, doi: 10.1002/3527600035.bpola012.

18. Shah, A.A., Hasan, F., Hameed, A. and Ahmed, S., 2008. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. Biotechnology Advances, 26, 246–265, doi: 10.1016/j.biotechadv.2007.12.005

References

1. Shilkina S.V. Othody i resursy, 2022, T. 9, № 1. URL: resources.today/PDF/10ECOR122.pdf.

2. Paramonova O.N., Lysova E.P., Samarskaja N.S. Inzhenernyj vestnik Dona, 2020, № 5. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n5y2020/6471.

3. Distribution of global plastic materials production in 2021, by region Statista. URL: [statista.com/statistics/281126/global-plastics-production-share-of-various-countries-and-regions/](https://www.statista.com/statistics/281126/global-plastics-production-share-of-various-countries-and-regions/).
 4. Plastic waste worldwide - statistics & facts Statista. URL: [statista.com/topics/5401/global-plastic-waste/](https://www.statista.com/topics/5401/global-plastic-waste/).
 5. Speranskaja O.A., Ponizova O.A., Gurskiy YA. G., Tsittser O. YU. Tverdye bytovye othody. 2021. № 12 (186). pp. 42-47. URL: solidwaste.ru/i/news/30455/speranskaya.pdf.
 6. Rzaev K. V. Polimernye materialy, 2018, № 8. pp. 8-14.
 7. Masserov D.A., Masserov D.D. V Mezhdunarodnoj konferentsiya "Sovremennye regional'nye problemy geografii i jekologii". Moskva, 2020, pp. 31-35.
 8. Masserov D.A., Kustov M.V. Othody i resursy, 2021, T.8, № 2. URL: resources.today/PDF/06ECOR221.pdf.
 9. Potapova E.V. Izvestija Bajkal'skogo gosudarstvennogo universiteta. 2018. T. 28. № 4. pp. 535-544.
 10. Roy, P.K., Hakkarainen, M., Varma, I.K. and Albertsson, A.C., 2011. Degradable Polyethylene: Fantasy or Reality. Environ. Sci. Technol., 45, 4217–4227, doi: 10.1021/es104042f.
 11. Singh, B. and Sharma, N., 2008. Mechanistic implications of plastic degradation. Polymer Degradation and Stability, 93, 561–584, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008.
 12. Tokiwa, Y., Calabria, B.P., Ugwu, C.U. and Aiba, S., 2009. Biodegradability of Plastics. International Journal of Molecular Sciences, 10(9), 3722–3742, doi: 10.3390/ijms10093722.
 13. Nayak, P. and Tiwari, A., 2011. Biodegradability of Polythene and Plastic by the Help of Microorganism: A Way for Brighter Future. J Environment Analytic Toxicol, 1, 111, doi: 10.4172/2161-0525.1000111.
-



14. Arkatkar A., Arutchelvi, J., Sudhakar, M., Bhaduri, S., Parasu, V.U. and Mukesh, D., 2009. Approaches to Enhance the Biodegradation of Polyolefins. *The Open Environmental Engineering Journal*, 2, 68–80. URL: benthamopen.com/contents/pdf/TOENVIEJ/TOENVIEJ-2-68.pdf.

15. Zheng, Y., Yanful, E.K. and Bassi, A.S., 2005. A review of plastic waste biodegradation. *Crit. Rev. Biotechnol*, 25, 243–250, doi: 10.1080/07388550500346359.

16. Sivan, Alex, 2011. New perspectives in plastic biodegradation. *Current Opinion in Biotechnology*, 22, 422–426, doi: 10.1016/j.copbio.2011.01.013.

17. Muller, R., 2005. *Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing: General Aspects and Special Applications*. Wiley Publishers, doi: 10.1002/3527600035.bpola012.

18. Shah, A.A., Hasan, F., Hameed, A. and Ahmed, S., 2008. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 26, 246–265, doi: 10.1016/j.biotechadv.2007.12.005.