



УДК 678.742

Т. В. Дмитрієва, В. В. Бойко, С. В. Рябов, В. І. Бортницький,
М. В. Гончар, Т. М. Прокопів,
член-кореспондент НАН України Ю. Ю. Керча

Особливості впливу мікроорганізмів на поліетилен, модифікований біодеградабельними домішками

*Методом піролітичної мас-спектрометрії досліджено вплив бактерій роду *Pseudomonas denitrificans* (*Ps. den.*) на поліетилен (ПЕ), модифікований біодеградабельними домішками. Показано, що при введенні в ПЕ, крім аміновмісної сполуки та органічної солі металу, додатково органічної кислоти або омиленої біоолії, в процесі піролізу зразків спостерігається значне зменшення кількості летких продуктів та їх питомої інтенсивності навіть при інкубації *Ps. den.* впродовж 1 міс. Найчутливішим до дії мікроорганізмів *Ps. den.* є ПЕ, модифікований органічною сіллю міді, ніж кобальту, цинку або заліза.*

Проблема забруднення навколишнього середовища побутовими та промисловими полімерними відходами зумовлює створення біодеградабельних матеріалів, виробі з яких після терміну використання здатні розкладатися до екологічно безпечних компонентів під дією природних факторів (сонячне світло, тепло, кисень, вода, гриби, бактерії). Тому вивчення процесів, які відбуваються під час біодеструкції під впливом різних чинників, є важливим та актуальним з точки зору перспективи пошуку нових підходів до створення біодеградабельних матеріалів та вдосконалення вже існуючих.

Впливаючи з наведеного вище, мета даної роботи полягала в дослідженні впливу бактерій *Pseudomonas denitrificans* (*Ps. den.*) на поліетилен (ПЕ), модифікований біодеградабельними композиціями, які складаються з аміновмісної сполуки, органічної солі металу, органічної кислоти або омиленої біоолії.

Вибір бактерій роду *Ps. den.* зумовлений їх поширеністю в природі. Вони зустрічаються в повітрі, ґрунті, морських і прісних водоймах, стічних водах тощо [1]. Бактерії мікроорганізмів *Ps. den.* відносяться до групи грамнегативних бактерій-хемогетеротрофів, які використовують як джерело енергії та вуглецю органічні сполуки, що містять у своєму складі принаймі кілька атомів вуглецю. Однією з найхарактерніших властивостей аеробних хемогетеротрофів в цілому є їх невибагливість відносно джерела живлення. В багатьох природ-

© Т. В. Дмитрієва, В. В. Бойко, С. В. Рябов, В. І. Бортницький, М. В. Гончар, Т. М. Прокопів,
Ю. Ю. Керча, 2013

них середовищах бактерії є основними агентами, відповідальними за аеробну мінералізацію органічного матеріалу. Більшість органічних субстратів, які дисимілюються денітрифікуючими бактеріями в аеробних умовах, окиснюються цими організмами і в анаеробних умовах, при цьому акцептором електронів слугує азот [2, 3].

Експериментальна частина. Об'єктами дослідження були зразки ПЕ високого тиску, що модифіковані біодеградабельними композиціями, склад яких демонструє табл. 1. Зразки у вигляді плівок інкубували бактеріальною культурою *Ps. den.* впродовж 1 міс. Нами було використано штам бактерій *Ps. den.* (В-195 = АТСС 19244, NCIB 10465, VKM В-892).

Бактерії вирощували у рідкому середовищі такого складу (на 1 л середовища): 20 г глюкози; 8 г живильного середовища *Vasto*; 10 г NaCl. Полімерні плівки перед інкубацією обробляли етанолом впродовж 2 год (для стерилізації). У колби Ерленмеєра об'ємом 100 мл наливали по 20 мл середовища, засівали культуру бактерій та вносили оброблені етанолом плівки. Дослідні колби інкубували на круговому шейкері зі швидкістю 200 об/хв при 26 °С 1 міс. Кожні 6–7 дб оновлювали середовище культивування. Після досліду плівки ретельно відмивали дистиллятом.

Структурні зміни, що відбувалися в досліджуваному ПЕ під впливом культури *Ps. den.*, визначали методом піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) на мас-спектрометрі МХ-1321 відповідно до методики, описаної в статті [4]. Паралельно вивчали зразки, які не піддавались дії вказаної культури мікроорганізмів.

Таблиця 1. Температура розкладання, загальний іонний струм та кількість іонних фрагментів при піролізі вихідних зразків та після їх інкубації бактеріальною культурою *Pseudomonas denitrificans*

Зразок — масовий склад, %	<i>t</i> , °С		<i>J</i> , у.о.		<i>N</i> , од.	
	вихідні	після інкубації	вихідні	після інкубації	вихідні	після інкубації
1: поліетилен — 94,0; аміновмісна сполука — 3,0; органічна сіль заліза — 3,0	370	370	207	214	49	50
2: поліетилен — 93,0; аміновмісна сполука — 3,0; органічна сіль кобальту — 3,0; органічна кислота — 1	370	370	215	185	59	46
3: поліетилен — 93,0; аміновмісна сполука — 3,0; органічна сіль міді — 3,0; органічна кислота — 1	367	370	240	180	64	42
4: поліетилен — 93,0; аміновмісна сполука — 3,0; органічна сіль цинку — 3,0; органічна кислота — 1	366	363	226	181	61	53
5: поліетилен — 93,0; аміновмісна сполука — 3,0; органічна сіль міді — 3,0; омилена біоолія — 1	367	370	239	231	59	48

Таблиця 2. Склад іонних фрагментів та питома інтенсивність їх виділення в мас-спектрах при піролізі вихідних зразків та після їх інкубації бактеріальною культурою *Pseudomonas denitrificans*

Масове число <i>m/z</i>	$I \cdot 10^4$, у. о.									
	Зразок 1		Зразок 2		Зразок 3		Зразок 4		Зразок 5	
	вихідний	після інкубації	вихідний	після інкубації	вихідний	після інкубації	вихідний	після інкубації	вихідний	після інкубації
27	0,74	0,89	0,73	0,60	0,80	0,40	0,84	0,73	0,69	0,63
29	1,15	1,40	1,29	1,04	1,36	0,59	1,38	1,16	1,12	1,04
41	2,23	2,89	2,45	2,08	2,63	1,31	2,83	2,20	2,33	2,19
42	1,08	1,23	1,09	0,78	1,08	0,51	1,08	0,90	1,00	0,96
43	3,98	3,73	3,46	2,45	3,49	1,53	3,45	3,02	3,03	2,92
55	2,22	2,57	4,14	1,88	2,51	1,14	3,28	2,13	2,32	2,14
56	1,73	1,92	2,72	1,27	1,90	0,77	2,31	1,53	1,59	1,45
57	3,47	3,39	4,30	2,19	3,25	1,36	3,68	2,65	2,67	2,52
69	1,46	1,61	1,67	1,07	1,61	0,65	1,55	1,37	1,42	1,27
70	1,63	1,73	1,59	0,97	1,60	0,65	1,63	1,29	1,49	1,42
71	1,71	1,75	1,74	1,11	1,69	0,68	1,68	1,35	1,56	1,49
83	1,16	1,31	1,26	0,85	1,37	0,54	1,39	1,13	1,14	1,08
85	0,87	1,01	0,96	0,62	1,01	0,38	0,98	0,82	0,87	0,72
97	0,95	1,09	0,97	0,75	1,05	0,56	1,19	0,85	0,95	0,82

Отримані мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з мас-спектрами каталогів [5, 6].

Результати та їх обговорення. Залежність загального іонного струму виділення летких компонентів від температури (термограми) усіх досліджуваних зразків відзначається наявністю одного максимуму в інтервалі температур від 325 до 400 °С. У табл. 1 наведено основні параметри термодеструкції об'єктів вивчення під час піролізу: температура, при якій спостерігається найбільше утворення летких продуктів (t), загальний іонний струм їх виділення (J) та кількість іонних фрагментів (N), що реєструються в мас-спектрі при температурі максимального терморозкладу. Як видно з табл. 1, для зразка **1**, що містить аміновмісну сполуку та органічну сіль заліза, при однаковій температурі максимального виділення летких компонентів (370 °С) їх кількість і загальний іонний струм після інкубації бактеріальною культурою *Ps. den.* зростають. Збільшується в основному також питома інтенсивність (I) окремих іонних фрагментів від 10 до 30% в максимумі терморозкладу (табл. 2).

У той самий час, для зразків модифікованого ПЕ високого тиску, до складу яких, крім аміновмісної домішки та органічної солі металу, входить органічна кислота (зразки **2**, **3**, **4**), після інкубації бактеріальною культурою *Ps. den.* спостерігається зменшення показника J відповідно на 14, 25 й 20%. Знижується і показник N у мас-спектрах зразків **2**, **3** й **4**.

При заміні органічної кислоти на омилену біоолію, яка є сумішшю різних жирних кислот (зразок **5**), також спостерігається зменшення показників J , N й I , але меншою мірою, ніж для зразка **3**.

Аналізуючи отримані результати, можна припустити, що під дією бактеріальної культури *Ps. den.* впродовж 1 міс. в зразку **1**, модифікованому аміновмісною домішкою та сіллю заліза, послаблюється міцність зв'язків у поліетиленовій матриці, що при термодеструкції зразка проявляється у підвищенні питомої інтенсивності виділення летких компонентів та їх загального іонного струму. Введення в поліетиленові композити додатково органічної кислоти або омиленої біоолії, імовірно, сприяє створенню найпридатного для даного виду мікроорганізмів поживного середовища, внаслідок чого навіть при інкубації впродовж 1 міс. в процесі піролізу зразків спостерігається значне зменшення кількості летких продуктів та їх питомої інтенсивності. Слід відзначити, що із досліджуваних зразків найчутливішими до дії мікроорганізмів *Ps. den.* є ПЕ високого тиску, модифікований органічною сіллю міді (зразки **3** й **5**), ніж кобальту, цинку або заліза.

1. *Мир* мікробов: В 3 т. / Сост. Р. Стейнер, Э. Эльберг, Дж. Ингрэм; ред. Е. Н. Кондратьева, С. В. Шестакова. – Москва: Мир, 1979. – Т. 3. – 486 с.
2. *Громов Б. В., Павленко Г. В.* Экология бактерий: Учеб. пособие. – Ленинград: Изд-во Ленингр. ун-та, 1989. – 248 с.
3. *Звягинцев Д. Г.* Почва и микроорганизмы. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1987. – 256 с.
4. *Рябов С. В., Бойко В. В., Бортницький В. І. та ін.* Мас-спектрометричне дослідження одержаних у водному середовищі комплексів включення силідуваного похідного β -циклодекстрину з органічними сполуками // Укр. хім. журн. – 2009. – **75**, № 11. – С. 58–62.
5. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1976. – 541 с.
6. *Каталог* сокращенных масс-спектров. – Новосибирск: Наука, 1981. – 187 с.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ
Інститут біології клітин НАН України, Львів

Надійшло до редакції 31.10.2012

Т. В. Дмитриева, В. В. Бойко, С. В. Рябов, В. И. Бортницкий,
М. В. Гончар, Т. Н. Прокопив,
член-корреспондент НАН Украины Ю. Ю. Керча

**Особенности влияния микроорганизмов на полиэтилен,
модифицированный биodeградабельными добавками**

*Методом пиролитической масс-спектрометрии исследовано влияние бактерий рода *Pseudomonas denitrificans* (*Ps. den.*) на полиэтилен (ПЭ) модифицированный биodeградабельными добавками. Показано, что при введении в ПЭ, кроме аминсодержащего соединения и органической соли металла, дополнительно органической кислоты или омыленного биомасла, в процессе пиролиза образцов наблюдается значительное уменьшение количества летучих продуктов и их удельной интенсивности даже при инкубации *Ps. den.* в течение 1 мес. Наиболее чувствительным к действию микроорганизмов *Ps. den.* является ПЭ, модифицированный органической солью меди, чем кобальта, цинка или железа.*

T. V. Dmitrieva, V. V. Boyko, S. V. Riabov, V. I. Bortnitskiy, M. V. Gonchar,
T. N. Prokopiv, Corresponding Member of the NAS of Ukraine Yu. Yu. Kercha

**Features of the influence of microorganisms onto polyethylene modified
by biodegradable additives**

*Features of the influence of bacteria's type *Pseudomonas denitrificans* (*Ps. den.*) onto polyethylene (PE) modified by biodegradable additives have been studied by pyrolysis mass-spectrometry. Incorporation of amino-containing component, metal organic salt, and additionally organic acid and saponated bio-oil into PE is shown to decrease substantially the volatile products' amount under pyrolysis of samples and their specific intensities, even while incubating *Ps. den.* during one month. The most sensitive to the action of microorganisms is the PE sample modified by organic Cu salt. Less effective are Co, Zn, Fe salts.*