

УДК 621.798

**АКТУАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ БИОРАЗЛОЖЕНИЯ
ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ****Дьяконова Ксения Евгеньевна,**

магистрант

E-mail: valivd@list.ru

Куренщиков Александр Владимирович,кандидат технических наук, доцент кафедры метрологии, стандартизации и
сертификации, Национальный исследовательский Мордовский государственный
университет имени Н. П. Огарёва, г. Саранск

E-mail: akur@inbox.ru

Аннотация

В статье рассматривается вопрос утилизации упаковочных материалов, представляющих сегодня серьезную экологическую проблему. Отмечается, что решением может стать применение биоразлагаемых упаковочных материалов. Указываются стандарты в области биоразложения упаковки. Подробно изложены результаты исследований механизмов биоразложения различных упаковочных материалов. В заключении отмечается необходимость наращивания усилий по внедрению биоразлагаемой упаковки.

Ключевые слова: упаковка, утилизация отходов, биodeградация, компостирование, пластик, охрана окружающей среды.

**CURRENT RESEARCH OF THE MECHANISMS OF BIODEGRADATION OF
ENVIRONMENTALLY FRIENDLY PACKAGING MATERIALS****Ksenia E. Dyakonova,**

undergraduate

E-mail: valivd@list.ru

Alexander V. KurenshchikovCandidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Metrology,
Standardization and Certification, National Research Mordovia State University named after N. P.
Ogaryov, Saransk

E-mail: akur@inbox.ru

ABSTRACT

The article discusses the issue of recycling packaging materials, which represent a serious environmental problem today. It is noted that the solution may be the use of biodegradable packaging materials. Standards for biodegradability of packaging are specified. The results of studies of the mechanisms of biodegradation of various packaging materials are presented in detail. In conclusion, the need to increase efforts to introduce biodegradable packaging is noted.

Keywords: packaging, waste disposal, biodegradation, composting, plastic, environmental protection.

В последние годы пластиковая упаковка, полученная путем переработки нефти, стала восприниматься как серьезная экологическая проблема. Чтобы решить эту проблему, различные отрасли промышленности обратили свое внимание на разработку биоразлагаемых упаковочных материалов для пищевых продуктов и технологий умной упаковки [1].

Упаковочные материалы для пищевых продуктов обычно делятся на стекло, металл, бумагу и пластик. Концепция «зеленой упаковки» подразумевает экологически чистые упаковочные материалы, оказывающие минимальное воздействие на окружающую среду, здоровье и безопасность человека. Материалы с приставкой «био» (биокомпозиты, биопластики, биополимеры и т.д.) появились относительно недавно и естественным образом биоразлагаются под воздействием микроорганизмов.

Биоразлагаемые свойства «зеленых» упаковочных материалов важны, поскольку они предлагают решение проблемы утилизации, они соответствуют естественным циклам распада до CO₂, воды и нетоксичных неорганических соединений. Зеленые материалы используются в классической, активной и интеллектуальной упаковке пищевых продуктов, упаковке лекарств, биомедицине и в строительстве [2, 3].

К сожалению, на текущий момент полная замена материалов ископаемого происхождения возобновляемыми экологически чистыми упаковочными материалами невозможна. Плохие механические и барьерные свойства, более высокая стоимость по сравнению с пластиками на основе нефти, а также отсутствие инфраструктуры по переработке и компостированию ограничивают использование экологически чистой коммерческой упаковки. Тем не менее, исследования показывают, что значительная часть потребителей в разных странах согласна платить больше за экологически чистую упаковку [4].

Количество пластиковых отходов увеличивается с каждым годом, и зарегистрированная доля переработанных пластиковых отходов составляет менее 10 % от общего количества использованных [5]. Большую часть твердых бытовых отходов составляют упаковочные материалы и пищевые контейнеры.

Методы утилизации упаковочных отходов в основном заключаются в захоронении на свалке с последующей переработкой, сжиганием и компостированием. Переработка стекла, бумаги, алюминия и пластика эффективна, если материалы не загрязнены пищей или другими биологическими остатками [6]. Компостирование в промышленных реакторах является многообещающим способом сокращения количества твердых отходов, относимых к упаковочным материалам.

Компостирование – это естественный процесс, осуществляемый мезофильными и термофильными микроорганизмами, включая бактерии, грибы и водоросли, повсеместно встречающимися в почве и воде. Компостированный материал разлагается на CO₂, воду, метан и биомассу посредством химических и биологических процессов, не оставляя при этом каких-либо токсичных остатков.

Биоматериалы предоставляют микроорганизмам органический материал, который они могут использовать в качестве источника энергии и анаболических строительных блоков для клеточных структур. Доступность воды и кислорода, а также соотношение углерода и азота являются критическими параметрами для оптимального уровня микробной активности. Для термофильных микроорганизмов соотношение углерода и азота 20:1 идеально подходит для компостирования [7]. Компостирование состоит из двух стадий: активной стадии и отверждения. В активную стадию температура повышается, а активность микроорганизмов достигает максимума. За этой активной стадией следует отверждение, при котором температура снижается, но органические материалы все еще преобразуются в углекислый газ, хотя и с меньшей скоростью, и продолжается до тех пор, пока в реакционной среде не останется органического углерода [6]. Компостируемый материал должен разлагаться в течение определенного времени с определенной скоростью. Этот период составляет 6 месяцев для промышленного компостирования и 12 месяцев для домашнего компостирования. Промышленное компостирование применяется в соответствии со стандартами ASTM D6400 в США, EN 13432 в Европе и ISO 14855 на международном уровне.

Биодеградация, которая по сути является ферментативной реакцией, является важнейшим этапом компостирования. При наличии микробной активности аэробная деградация превращает органические соединения в углекислый газ, воду и неорганические соединения. В отсутствие кислорода процесс переходит к анаэробному сбраживанию, конечными продуктами которого являются биогаз, в основном метан и CO₂, и дигестат [6, 8]. Обычно полимеры разлагаются за счет разрыва основной цепи и боковых цепей.

Биодеградация полимера включает как химические, так и биологические механизмы. Ферменты играют важную роль в разложении полимеров, однако они не ответственны только за гидролиз. Ферментативные реакции, вызываемые различными микроорганизмами, представляют собой ферментативное окисление и ферментативный гидролиз. Ферментативное окисление происходит в присутствии аэробных микроорганизмов, при этом ферментативный гидролиз может происходить как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Ферментативный гидролиз алифатических полиэфиров на поверхности полимера протекает в две стадии: 1) адсорбция фермента на поверхности полимера через его активный центр; 2) гидролиз сложноэфирных связей.

В ходе ферментативного гидролиза сложноэфирные группы полимерной цепи произвольно отделяются, и молекулярная масса полимера снижается. Функциональные группы, состав сополимера (если он присутствует) и химические связи являются решающим фактором, определяющим биоразлагаемость полимера. Гидролизующие ферменты, выделяемые микроорганизмами, могут атаковать только определенные участки функциональных групп. Наличие гидролизующих функциональных групп, таких как сложноэфирные, амидные и карбонатные связи, увеличивает скорость биоразложения полимеров. Конформационная гибкость полимеров также играет важную роль в ферментативной активности. Поли-3-гидроксибутираты деполимеразы, липазы и протеазы являются ферментами, ответственными за гидролиз. Неферментативный гидролиз зависит от диффузии воды в полимер, поэтому гидролиз может происходить как на поверхности, так и во всем объеме материала. Вода, диффундирующая через аморфные области, имеет решающее значение, тогда как диффузия через кристаллические области не оказывает существенного влияния [6].

Биодеградация не зависит от источника материала, а зависит от факторов окружающей среды и химической структуры материала. Скорость реакции биоразложения зависит от температуры (в идеале от 50 до 70 °C), влажности, количества и типа

микроорганизмов, pH и кислорода. Чем больше воды диффундирует через полимер, тем быстрее происходит биоразложение.

Факторы, влияющие на биоразложение полимера, можно классифицировать как

- факторы, связанные со структурой первого порядка (химическая структура, молекулярная масса);
- факторы, связанные со структурой высшего порядка (кристалличность, температура стеклования, температура плавления, модуль упругости);
- факторы, связанные со свойствами поверхности (площадь поверхности, гидрофобность);
- размер и форма частиц, процентное содержание изомеров, концентрация остаточного мономера, диффузия воды являются другими важными факторами, влияющими на склонность полимеров к биоразложению.

Вместо того, чтобы образовывать кристаллические или аморфные твердые вещества, полимеры имеют кристаллическую и аморфную фазы. Степень кристалличности, выраженная в процентах, представляет собой соотношение, влияющее на биоразлагаемость полимера. Кристаллические части полимера более устойчивы к биоразложению, чем аморфные области. Более высокая молекулярная масса и более высокая температура плавления делают полимер более устойчивым к биоразложению [9].

Биодеградация природных полимеров, таких как крахмал и целлюлоза, происходит с помощью внеклеточных ферментов. После расщепления длинных полимерных цепей во внеклеточной среде более мелкие цепи метаболизируются внутри клеток микроорганизмов. Здесь молекулярная масса полимера играет важную роль в скорости биоразложения. Материалы, состоящие преимущественно из крахмала, целлюлозы и полигидроксиалканоатов (PHA), являются объектами биоразложения этого типа.

Термопластичный полимер поливиниловый спирт, биоразлагается путем ферментативного окисления гидроксильных групп (-OH), образующих карбонильные группы, и ферментативного гидролиза двух карбонильных групп, ведущих цепей с более низкой молекулярной массой, метаболизм которых возможен микроорганизмами. Полимеры, имеющие атомы, отличные от углерода (т.е. кислорода или азота), более подвержены гидролизу. Полимолочная кислота (PLA), полигликолевая кислота (PGA), PHA и поли-ε-капролактон (PCL) являются примерами гетерополимеров этого типа.

Быстрая минерализация является важным критерием биоразложения. Продукты ферментативного расщепления должны ассимилироваться в CO₂ и H₂O с одинаковой скоростью, чтобы предотвратить накопление в окружающей среде. Природные полимеры, такие как каучук и лигнин, не соответствуют этому критерию, поскольку они разлагаются по механизму оксо-биодеградации. Оксо-биодеградация, вызванная теплом и светом, происходит медленнее, чем гидро-биодеградация при температуре окружающей среды. Путем перекисного окисления получают низкомолярные соединения, такие как карбоновая кислота, спирт, альдегиды, кетоны [10]. Образующиеся низкомолекулярные вещества усваиваются микроорганизмами.

Смешивание биоразлагаемых полимеров может замедлить скорость биоразложения по сравнению с несмешанными разновидностями [11]. Пленки из смеси поливинилацетата (PVA) и ударопрочного полистирола (SPI) показали более медленную биодеградацию, чем пленки из чистого SPI, поскольку PVA имеет более медленную скорость биоразложения. Взаимодействия внутри композитных или смесевых материалов влияют на общую биоразлагаемость изделия. Исследования показали, что пластификаторы не оказывают влияния на биоразложение. Использование частиц наполнителя для усиления диффузии воды и воздуха во внутреннюю часть материала ускоряет биоразложение.

Биоразлагаемость коммерческих упаковочных материалов проверяется методом компостирования. В соответствии с EN 13432 [12] для получения соответствующего сертификата биоразлагаемые материалы подвергаются испытаниям на следующие характеристики: 1) способность к биологической деструкции (биологическому разложению); 2) разложение при биологической переработке; 3) воздействие на процесс биологической переработки; 4) воздействие на качество получаемого компоста.

В заключение нужно сказать, что исследования и уже существующие технологии в области биоразлагаемых материалов предоставляют широкий спектр возможностей для создания новых упаковочных решений. Однако широкое внедрение биоразлагаемой упаковки требует совместных усилий со стороны государства, бизнеса и общества для создания благоприятного экономического и социального фона. Главным драйвером внедрения экологически чистых упаковочных решений, по нашему мнению, должно стать ответственное потребительское поведение, которое будет способствовать формированию осознанной экологической культуры, что в конечном итоге приведет к сохранению природы и благополучию нашей планеты.

Список литературы:

1. Rabnawaz M., Wyman I., Auras R., Cheng S. A roadmap towards green packaging: The current status and future outlook for polyesters in the packaging industry // *Green Chemistry*. 2017. Issue 20. P. 4737-4753. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/gc/c7gc02521a> (дата обращения: 16.05.2024).
2. Ramesh M., Palanikumar K., Reddy K. H. Plant fibre based biocomposites: Sustainable and renewable green materials // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 79. P. 558-584. URL: <https://ideas.repec.org/a/eee/rensus/v79y2017icp558-584.html> (дата обращения: 16.05.2024).
3. Talegaonkar S., Sharma H., Pandey S., Mishra P. K., Wimmer R. Bionanocomposites: smart biodegradable packaging material for food preservation // *Food Packaging: Nanotechnology in the Agri-Food Industry*. 2017. Volume 7. P. 79-104. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804302-8.00003-0> (дата обращения: 16.05.2024).
4. Laroche M., Bergeron J., Barbaro-Forleo G. Targetting Consumers Who Are Likely To Pay More for Ethical Products // *Journal of Consumer Marketing*. 2001. Vol. 18. P. 503-520. URL: <https://doi.org/10.1108/EUM0000000006155> (дата обращения: 16.05.2024).
5. D'ambrières W. Plastics recycling worldwide: Current overview and desirable changes // *Field Actions Science Report*. 2019. Special Issue 19. P. 12-21. URL: <https://journals.openedition.org/factsreports/5102> (дата обращения: 16.05.2024).
6. Kale G., Kijchavengkul T., Auras R., Rubino M., Selke S. E., Singh S. P. Compostability of bioplastic packaging materials: An overview // *Macromolecular Bioscience*. 2007. Vol. 7. Issue 3. P. 255-277. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/17370278/> (дата обращения: 16.05.2024).
7. Siddiqui Z., Horan N. J., Anaman K. Optimisation of C:N ratio for co-digested processed industrial food waste and sewage sludge using the BMP test // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2011. Vol. 9. Issue 1. URL: <https://doi.org/10.1515/1542-6580.2327> (дата обращения: 16.05.2024).

8. Avella M., Bonadies E., Martuscelli E., Rimedio R. European current standardization for plastic packaging recoverable through composting and biodegradation // *Polymer Testing*. 2001. Vol. 20. Issue 5. P. 517-521. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418\(00\)00068-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418(00)00068-4) (дата обращения: 16.05.2024).
9. Tokiwa Y., Calabia B. P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide) // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2006. Vol. 72. P. 244-251. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00253-006-0488-1> (дата обращения: 16.05.2024).
10. Siracusa V., Rocculi P., Romani S., Rosa, M. D. Biodegradable polymers for food packaging: a review // *Trends in Food Science and Technology*. 2008. Vol. 19. Issue 12. P. 634-643. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.07.003> (дата обращения: 16.05.2024).
11. Su J. F., Yuan X. Y., Huang Z., Xia W. L. Properties stability and biodegradation behaviors of soy protein isolate/poly (vinyl alcohol) blend films // *Polymer Degradation and Stability*. 2010. Vol. 95. Issue 7. P. 1226-1237. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.035> (дата обращения: 16.05.2024).
12. ГОСТ EN 13432-2015 Упаковка. Требования к использованию упаковки посредством компостирования и биологического разложения. Текст : электронный // Меганорм : [сайт]. 2024. URL: <https://meganorm.ru/Data2/1/4293738/4293738651.pdf> (дата обращения: 16.05.2024).

References:

1. Rabnawaz M., Wyman I., Auras R., Cheng S. A roadmap towards green packaging: The current status and future outlook for polyesters in the packaging industry // *Green Chemistry*. 2017. Issue 20. P. 4737-4753. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/gc/c7gc02521a> (access date: 05/16/2024).
2. Ramesh M., Palanikumar K., Reddy K. H. Plant fibre based biocomposites: Sustainable and renewable green materials // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 79. P. 558-584. URL: <https://ideas.repec.org/a/eee/rensus/v79y2017icp558-584.html> (access date: 05/16/2024).
3. Talegaonkar S., Sharma H., Pandey S., Mishra P. K., Wimmer R. Bionanocomposites: smart biodegradable packaging material for food preservation // *Food Packaging: Nanotechnology in the Agri-Food Industry*. 2017. Volume 7. P. 79-104. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804302-8.00003-0> (access date: 05/16/2024).
4. Laroche M., Bergeron J., Barbaro-Forleo G. Targetting Consumers Who Are Likely To Pay More for Ethical Products // *Journal of Consumer Marketing*. 2001. Vol. 18. P. 503-520. URL: <https://doi.org/10.1108/EUM0000000006155> (access date: 05/16/2024).
5. D'ambrières W. Plastics recycling worldwide: Current overview and desirable changes // *Field Actions Science Report*. 2019. Special Issue 19. P. 12-21. URL: <https://journals.openedition.org/factsreports/5102> (access date: 05/16/2024).
6. Kale G., Kijchavengkul T., Auras R., Rubino M., Selke S. E., Singh S. P. Compostability of bioplastic packaging materials: An overview // *Macromolecular Bioscience*. 2007. Vol. 7.

- Issue 3. P. 255-277. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/17370278/> (access date: 05/16/2024).
7. Siddiqui Z., Horan N. J., Anaman K. Optimisation of C:N ratio for co-digested processed industrial food waste and sewage sludge using the BMP test // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2011. Vol. 9. Issue 1. URL: <https://doi.org/10.1515/1542-6580.2327> (access date: 05/16/2024).
 8. Avella M., Bonadies E., Martuscelli E., Rimedio R. European current standardization for plastic packaging recoverable through composting and biodegradation // *Polymer Testing*. 2001. Vol. 20. Issue 5. P. 517-521. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418\(00\)00068-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418(00)00068-4) (access date: 05/16/2024).
 9. Tokiwa Y., Calabia B. P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide) // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2006. Vol. 72. P. 244-251. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00253-006-0488-1> (access date: 05/16/2024).
 10. Siracusa V., Rocculi P., Romani S., Rosa, M. D. Biodegradable polymers for food packaging: a review // *Trends in Food Science and Technology*. 2008. Vol. 19. Issue 12. P. 634-643. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.07.003> (access date: 05/16/2024).
 11. Su J. F., Yuan X. Y., Huang Z., Xia W. L. Properties stability and biodegradation behaviors of soy protein isolate/poly (vinyl alcohol) blend films // *Polymer Degradation and Stability*. 2010. Vol. 95. Issue 7. P. 1226-1237. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.035> (access date: 05/16/2024).
 12. EN 13432-2015 Packaging. Requirements for the use of packaging through composting and biodegradation. Text: electronic // Meganorm: [website]. 2024. URL: <https://meganorm.ru/Data2/1/4293738/4293738651.pdf> (access date: 05/16/2024).