

БИОЛОГИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ УПАКОВКИ В УСЛОВИЯХ, ПРИБЛИЖЕННЫХ К ЕСТЕСТВЕННЫМ

М. В. РЫМОВСКАЯ¹⁾, М. В. РАТКЕВИЧ²⁾, И. А. ГРЕБЕНЧИКОВА¹⁾, Д. С. СЕРГИЕВИЧ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Беларусь

²⁾СООО «ПластТрейдМ»,
деревня Метличцы, 223119, Логойский район, Минская область, Беларусь

Современные системы отдельного сбора и рециклинга отходов не способны эффективно переработать все упаковочные материалы в составе твердых коммунальных отходов, в частности, тонкостенные изделия, которые не поддаются биоразложению полимерных материалов. Законодательное закрепление необходимости снижения части такой упаковки и даже отказа от нее приводят к разработке новых материалов для этих целей, адекватных критериев и способов установления биоразлагаемости. Оценена биоразлагаемость образца упаковочного материала, состоящего из крахмала, полилактида и полиэфира терефталевой кислоты, в условиях, приближенных к естественным, – в почве и водной среде. Упаковочный материал быстрее разрушается в водной среде, биоразрушение идет активнее в присутствии пептидов, а механическое разрушение быстрее достигается при чередовании увлажнения с подсушиванием. Ведущую роль при биоразрушении играют бактериальные культуры, однако культуры микроскопических грибов практически не обнаруживались. Этот факт может быть связан с эффектом фотоинактивации активных форм кислорода на поверхности оксида титана.

Ключевые слова: биоразлагаемая упаковка; полимерный материал; биоразрушение; микробиота; водная среда; почва.

POLYMER PACKAGE BIOLOGICAL DESTRUCTION AT CONDITIONS APPROXIMATED TO NATURAL

M. V. RYMOVSKAYA^a, M. V. RATKEVICH^b, I. A. GREBENCHIKOVA^a, D. S. SERGIEVICH^a

^aBelarusian State Technological University,
13a Sverdlava Street, 220006 Minsk, Belarus

^bLLC «PlastTraidM»,
Metličytsy Village, 223141 Lagoisk District, Minsk Region, Belarus
Corresponding author: M. V. Rymovskaya (rymovskaya_mv@mail.ru)

Образец цитирования:

Рымовская МВ, Раткевич МВ, Гребенчикова ИА, Сергиевич ДС. Биологическое разрушение полимерной упаковки в условиях, приближенных к естественным. *Журнал Белорусского государственного университета. Экология.* 2021;4:103–113.
<https://doi.org/10.46646/2521-683X/2021-4-103-113>

For citation:

Rymovskaya MV, Ratkevich MV, Grebenchikova IA, Sergievich DS. Polymer package biological destruction at conditions approximated to natural. *Journal of the Belarusian State University. Ecology.* 2021;4:103–113. Russian.
<https://doi.org/10.46646/2521-683X/2021-4-103-113>

Авторы:

Мария Васильевна Рымовская – кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии.
Максим Вадимович Раткевич – инженер-технолог.
Ирина Александровна Гребенчикова – кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии.
Денис Степанович Сергиевич – старший преподаватель кафедры биотехнологии.

Authors:

Mariya V. Rymovskaya, PhD (engineering), associate professor at the department of biotechnology.
rymovskaya_mv@mail.ru
Maksim V. Ratkevich, process engineer.
panic44@mail.ru
Irina A. Grebenchikova, PhD (engineering), associate professor at the department of biotechnology.
gre@tut.by
Denis S. Sergievich, senior lecturer at the department of biotechnology.
s.den@tut.by

Modern systems for the separate waste collection and recycling are not able to efficiently process all packaging materials in the composition of municipal solid waste, in particular, thin-walled products made from non-biodegradable polymeric materials. Reducing the share of such packaging and even refusing it has been enshrined in laws, it leads to development of new materials for these purposes, adequate criteria and methods for establishing biodegradability. The biodegradability of packaging material, consisting of starch, polylactide, and polyester of terephthalic acid, has been evaluated under conditions close to natural – in soil and in an aqueous environment. Packaging material degrades faster in an aqueous medium, biodegradation is more active in the presence of peptides, and mechanical destruction is faster achieved by alternating moistening with drying. Bacterial cultures had played the leading role in biodegradation, while cultures of microscopic fungi were practically not detected. This fact can be associated with the effect of photoinactivation of reactive oxygen species on the titanium oxide surface.

Keywords: biodegradable package, polymer material, biodegradation, microbiota, aquatic environment, soil.

Введение

С каждым годом в мире увеличивается потребление продуктов и изделий, реализуемых в упаковке, которая неизбежно становится отходом. В составе твердых коммунальных отходов снижается доля бумаги и картона, увеличивается содержание предметов на основе синтетических полимеров. Из перечня материалов, наиболее часто используемых для производства упаковки (древесина и продукты ее переработки, стекло, металлы и их сплавы, синтетические полимеры на основе нефтепродуктов), организация повторного использования затруднительна для мелких и тонкостенных [1] изделий (они состоят из разнородных фракций, часто загрязнены [2]), а также материалов комбинированного состава, но для остальных же может быть организована с довольно высокой эффективностью [3]. Об этом свидетельствует опыт, например, стран Европы в области обращения с твердыми коммунальными отходами: сортировка отходов на фракции в соответствии со свойствами и организация оборота обменной тары даже малого объема. В любой системе сбора отходов есть фракция смешанных отходов (одноразовые пакеты и использованные средства гигиены, мелкие, фрагментированные, многослойные материалы и изделия из них и т. д.), для которых отсутствуют практики и технологии эффективного отдельного сбора (достижение коэффициента утилизации в 55 % пока считают «амбициозной целью» [4, 5]), сложно проработать способы и пути использования [6], поэтому они находят ограниченное применение – например, в составе бетонов [7]. Судьба этой фракции в подавляющем большинстве случаев – захоронение на специально оборудованных полигонах твердых коммунальных отходов (ТКО) [8].

Решение видят в изготовлении упаковки из биологически разрушаемых материалов. Отработанная система отдельного сбора отходов и маркировка производителем упаковочного материала как биоразлагаемого в странах Европы определяют его переработку в составе органической биоразлагаемой части твердых коммунальных и промышленных отходов путем компостирования или анаэробного сбраживания на промышленных установках либо в условиях частных и фермерских домохозяйств. В основе установления способности упаковки и упаковочных материалов к биологическому разложению по ГОСТ EN 13432–2015¹ лежат процессы компостирования полимерного материала в смеси с растительными остатками и анаэробная переработка.

Отказ от пластиковых пакетов стал глобальной тенденцией и с января 2020 г. на законодательном уровне поддержан в Республике Беларусь [9], задавая направление на организацию производства биоразлагаемой упаковки из растительного сырья. С лета 2019 г. начато производство и продажа в розничной сети упаковочных пакетов с маркировкой соответствия EN 13432². Изучение состава полимерной матрицы этих пакетов показало, что она включает полисахариды растительного происхождения (около 50 % массы, предположительно – только крахмал), полимолочную кислоту (около 30 % массы) и полиэфир терефталевой кислоты (около 25 % массы) [10], а содержание зольного остатка составило около 1,5 % массы. Крахмал и полимолочная кислота доказанно биоразрушаемы, а некоторые полиэфиры терефталевой кислоты, модифицированные дикарбоновыми кислотами, признаны биоразрушаемыми [11] – они гидролизуются ферментными системами микроорганизмов до мономеров, включающихся в биохимические циклы с деструкцией до неорганических соединений. Терефталевая кислота из-за низкой растворимости в воде очень медленно разрушается микроорганизмами, но негативного влияния на биоценозы не оказывает [12].

При изучении биоразложения полимолочной кислоты наблюдалось развитие на поверхности пластика мицелиальных грибов рода *Aspergillus*, *Penicillium* и *Parengyodontium* [13–15], более эффективно биоразрушение происходило в присутствии полипептидов (например, при использовании их в качестве наполнителя) и с повышением аморфности структуры полимолочной кислоты. За 30 суток культурой *Parengyodontium album* ВКМ F-3028 деградировано около 30 % полимера, удельная скорость биодegradации составила 0,015–0,017 мг/(мг·сут).

¹ГОСТ EN 13432–2015. Упаковка. Требования к использованию упаковки посредством компостирования и биологического разложения. Проверочная схема и критерии оценки для распределения упаковок по категориям. Минск: Госстандарт, 2017.

²В магазинах появятся полностью разлагаемые пакеты. Они из кукурузы. Белорусские новости, 13.06.2019. URL: <https://naviny.online/article/20190613/1560433311-v-magazinah-poyavyatsya-polnostyu-razlagaemye-pakety-oni-sdelany-iz> (дата обращения: 20.11.2020).

Большое внимание уделяется роли бактерий рода *Bacillus* в процессе биоразложения полилактидов [16; 17].

Гидролиз ПЭТФ и его аналогов до мономеров обусловлен в основном эстеразами бактерий [18]. Изучение биодеградации полибутиленадипаттерефталата с использованием радиоактивного изотопа углерода в почве показало, что он поглощается клетками бактерий и мицелиальных грибов и включается в состав клеточных органелл, наблюдается концентрирование изотопов в клетках грибов в виде изолированных областей [19].

При изучении биоразложения полиэтилена, полистирола, полилактида и полибутиленсукцинатов почве доказано участие в этом процессе бактерий рода *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Rhodococcus*, *Bacillus*, мицелиальных грибов рода *Fusarium* [20; 21]. Показано, что скорости биоразложения полибутиленадипаттерефталата и полилактида в смеси были ниже, чем для соответствующих отдельных полимеров [22].

В нашей стране переработка органической фракции отходов практически не организована, крупномасштабных установок, ориентированных на получение полезных в народном хозяйстве продуктов (компоста и биогаза), мало. Судьба отработавшей срок службы упаковки в большинстве случаев – полигон твердых коммунальных отходов, где процессы разрушения идут значительно медленнее.

Для того чтобы установить критерии, согласно которым упаковка может быть признана биоразлагаемой, в Республике Беларусь ведется разработка и актуализация стандартов в области установления требований к экологически безопасной (в том числе биоразлагаемой) упаковке и методам ее испытаний³. В их основе лежат как моделирование промышленных процессов (компостирования, анаэробной переработки), так и биоразрушение в условиях окружающей среды (в водной среде и почве).

Факторами, определяющими скорость биоразрушения полимерного материала, являются вид полимера, количественный и качественный состав микробиоты, влажность, температура, наличие легкоутилизируемых субстратов в доступной для усвоения форме, степень доступности молекулярного кислорода, реакция среды по показателю pH, световое воздействие.

Большая эффективность биодеградации наблюдается у природных и синтетических полимеров, которые содержат легкогидролизуемые химические связи (например, гликозидные пептидные, эфирные). На биодеградацию синтетических полимеров существенно влияет их надмолекулярная структура: компактное расположение структурных псевдокристаллических фрагментов ограничивает их набухание в воде и препятствует проникновению ферментов в полимерную матрицу [23]. Биодеградацию полимеров часто инициируют такие процессы небиологического характера, как термическое и фотоокисление, термолиз, механическая деградация. Часть этих процессов имеет место при биоразложении органических веществ в условиях окружающей среды и в промышленных установках для биологической переработки органических веществ.

Промышленное компостирование проводят в аэробных условиях в интервале температур 40–60 °С, pH 4,2–8,0, влажности 40–60 % и перемешивании. Эти условия определяют богатый состав микробиоты – присутствуют все группы микроорганизмов-деструкторов (бактерии, в том числе актиномицеты, дрожжеподобные и мицелиальные грибы). Состав и численность представителей этих групп меняется в течение процесса компостирования, однако общее число остается на высоком уровне, поэтому скорость процесса биоразрушения высока, интенсивно протекают и химические процессы.

Анаэробное разрушение органического вещества (в стандарте упомянуто как «биогазификация») также протекает при температуре 30–50 °С, pH 6,0–8,0, влажности 40–80 %, однако в условиях ограничения доступа молекулярного кислорода. В этом случае основу микробиоты составляют микроаэрофильные, факультативно анаэробные и строго анаэробные бактерии.

Особенностью биоразрушения упаковочного материала в условиях свалки и полигона ТКО является колебание условий в очень широких пределах, что может снижать активность и даже исключать протекание микробиологических процессов (например, влажность менее 20 %, температура менее 15 °С). К сожалению, не исключено и попадание упаковочных материалов в объекты окружающей среды, поэтому изучению условий и особенностей биоразрушения их в почве и воде уделяется значительное внимание.

Большинство культивируемых мицелиальных грибов, колонизировавших биоразлагаемые пленки для мульчирования почв, относились к родам *Aspergillus* и *Penicillium*. На структуру микробного сообщества почвы большее влияние оказывали абиотические условия, чем тип обрабатываемого биоразлагаемого материала [24]. Биоразлагаемая пластиковая мульча в компосте разлагается быстрее, чем в почве: деградация, согласно оценке по уменьшению площади поверхности, в компосте колебалась от 85 до 99 % через 18 недель, а в почве от 61 до 83 % в условиях теплого климата и от 26 до 63 % в условиях прохладного климата через 36 месяцев. Показано гидролитическое разложение сложнэфирных связей, наблюдалось значительное снижение молекулярной массы полимеров [25; 26]. При изучении биоразложения пластиков в почве микробиота была менее разнообразна, чем в контроле, после 90 дней инкубации основу сообще-

³Программа разработки государственных стандартов Республики Беларусь на основе международных и европейских стандартов в области установления требований к экологически безопасной (в том числе, биоразлагаемой) упаковке и методам ее испытаний: Госстандарт Республики Беларусь. URL: [https://gosstandart.gov.by/assets/files/MainBottomBanner/Программа%20утвер%20%2025%2002%202020%20\(3\).pdf](https://gosstandart.gov.by/assets/files/MainBottomBanner/Программа%20утвер%20%2025%2002%202020%20(3).pdf) (дата обращения: 05.10.2020).

ства составляли бактерии, отмечено повышение биохимической активности, характерное для метаболизма аминокислот и биodeградации ксенобиотиков [27]. Изучение биоразложения полибутиленадипаттерефталата и полимолочной кислоты в естественной морской среде показало, что по истечении 82 суток не происходило значительной бактериальной деградации, но наблюдались некоторые абиотические изменения (вероятно, из-за процесса фотоокисления). Однако выдерживание в течение того же времени в обогащенной культуре, содержащей пластиковые пленки в качестве основного источника углерода, отмечена потеря веса на 12 %, выделены и идентифицированы бактерии-деструкторы рода *Marinomonas* [28]. В подобном исследовании выделены морские бактерии родов *Alcanivorax*, *Hyphomonas* и *Cycloclasticus*, разлагающие ПЭТФ [29]. Отмечают необходимость тщательного изучения закономерностей биоразложения и разработки подходов для четкого разделения вкладов биотических и абиотических факторов биоразлагаемости [30].

В сложившейся ситуации актуальным является изучение закономерностей и установление механизмов биоразрушения полимерных материалов сапрофитными микроорганизмами-деструкторами в условиях окружающей среды. Цель работы: оценить биоразлагаемость образца упаковочного материала в условиях, приближенных к естественным.

Материалы и методы исследования

Объектом настоящих исследований являлись пакеты для органических отходов размером 56×68 см (производитель – ООО «ЛогоПолимер», г. Логойск, Республика Беларусь), маркированные производителем как изготовленные на основе кукурузы и полностью разлагаемые при промышленном компостировании («OKcompostIndustrial»). В состав их полимерной матрицы входят крахмал, полимолочная кислота, полиэфир терефталевой кислоты, причем крахмал равномерно распределен в материале в виде частиц размером менее 2 мкм. Предмет исследования – процесс биологического разложения образца упаковочного материала в почве и в водной среде.

Изучение биоразлагаемости в почве проводили в двух вариантах условий: приближенных к компостированию на приусадебном участке в теплый период и захоронению в почве. Изучение биоразлагаемости в водной среде также проводили в двух вариантах условий: в полусинтетической жидкой питательной среде под влиянием микробиоты, изначально присутствовавшей на поверхности пленки, и в отстоянной водопроводной воде с внесением активного ила из аэробных биологических очистных сооружений. Эффективность биологического разрушения оценивали путем расчета потери сухой массы полимерного материала, выраженной в процентах относительно начальной массы. Изменения в структуре полимерного материала оценивали визуально путем микроскопирования при увеличении ×400 и ×900. Состав микробиоты в опыте с разрушением материала в отстоянной водопроводной воде оценивали путем посева на полноценные питательные среды для бактерий (питательный агар) и грибов (сусло-агар).

Для изучения биоразлагаемости в почве в первом варианте исследуемые образцы материала, предварительно разрезанные на полосы примерно одинаковой массы ($0,10 \pm 0,010$ г), помещали в пластиковый контейнер (300×200×100 мм) так, чтобы обеспечить их равномерное распределение. Контейнер заполняли почвенно-компостной смесью (зрелый компост смешивали со свежей почвой в соотношении 2:1) равномерно, без уплотнения и устанавливали влажность смеси на уровне 55–60 %. Масса контейнера составляла $2,5 \pm 0,1$ кг. Во избежание чрезмерного подсыхания содержимого контейнер закрывали полиэтиленовой пленкой. Контейнер с образцом выдерживали при температуре 25 ± 2 °C и влажности смеси не менее 50 %. В ходе эксперимента наблюдали за внешним видом образцов материала, при необходимости почвенно-компостную смесь увлажняли водой. Каждый месяц из контейнера извлекали образец, промывали водой, затем анализировали изменение массы и состояния поверхности. Длительность эксперимента составила 3 месяца. Таким образом, наличие питательных веществ и микроорганизмов в составе почвы и компоста, а также поддержание благоприятных для жизнедеятельности микробиоты условий (достаточного увлажнения и рыхлости среды, обеспечивающих доступность кислорода воздуха, а также постоянной температуры) способствовали протеканию в смеси биохимических процессов.

Для изучения биоразлагаемости в почве во втором варианте эксперимента аналогично подготовленные образцы материала помещали в дерново-подзолистую почву на глубину 10–15 см от поверхности вблизи компостной кучи на приусадебном участке, обеспечивая их равномерное распределение. Специальных условий по поливу и разрыхлению (перемешиванию) почвы, созданию и поддержанию определенной температуры не создавали. Длительность эксперимента составила 1 календарный год. По окончании эксперимента образцы извлекли, промыли водой, проанализировали изменение массы и состояния поверхности. Таким образом, в условиях данного эксперимента были обеспечены условия биоразрушения в относительно бедной по содержанию легкоутилизуемых органических веществ почве, а температура и влажность соответствовали условиям окружающей среды. Состав микробиоты и ее активность полностью определялись условиями среды, не были постоянными и нами не контролировались.

Для изучения биоразлагаемости в водной среде в первом варианте пленку подготавливали путем измельчения до крупных (площадью не более 225 см²) и мелких (площадью не более 4 см²) фрагментов. Навески каждой фракции материала отдельно (во всех случаях $2 \pm 0,010$ г) помещали в конические колбы объемом 250 см³, колбы заполняли отстоянной водопроводной водой в количестве 75 см³, однократно вносили 3 см³ аэробного активного ила из городских очистных сооружений г. Минска и помещали в шейкер-инкубатор. Культивирование производили при частоте встряхиваний 90 мин⁻¹ и комнатной температуре (около 22 °С). В течение двух месяцев каждые 7 сут воду в колбах заменяли на свежую, осуществляя визуальный контроль сливаемой жидкости и образца материала. Через 2 месяца образцы извлекали, промывали водой и оценивали потери сухой массы. Микробную суспензию из колб высевали на полноценные питательные среды (питательный агар и сусло-агар) с целью подтверждения наличия жизнеспособных бактерий и грибов соответственно. Таким образом, в условиях эксперимента поддерживали удовлетворительную аэрацию и температуру, процесс вели в жидкой среде, единственным источником питательных веществ для микроорганизмов был образец полимерного материала, а источник микроорганизмов потенциально содержал микроорганизмы всех групп.

Для изучения биоразлагаемости в водной среде во втором варианте создавали более благоприятные условия: исследуемый образец поместили в питательную среду, адаптированную для изучения биоразложения полимолочной кислоты. Питательная среда имела следующий состав, г/дм³: гидролизат казеина – 0,05, КН₂РO₄ – 2, К₂Н₄РO₄ – 4, NH₄NO₃ – 1, MgSO₄·4H₂O – 0,1, CuSO₄·7H₂O – 0,0001, MnSO₄·6H₂O – 0,002, дистиллированная вода – до 1 дм³, рН 7,2±0,2. Гидролизат казеина является источником аминокислот и низкомолекулярных пептидов и индуцирует биосинтез протеаз. Для улучшения смачиваемости в среду вносили ПАВ в количестве 0,01 %. Навески материала (во всех случаях $2 \pm 0,010$ г) помещали в конические колбы объемом 250 см³, колбы заполняли жидкой питательной средой в количестве 75 см³ и помещали в шейкер-инкубатор. Культивирование производили при частоте встряхиваний 90 мин⁻¹ и комнатной температуре (около 22 °С). В течение двух месяцев каждые 7 сут воду в колбах заменяли на свежую, осуществляя визуальный контроль сливаемой жидкости и образца материала.

Среднюю убыль массы материала в результате биодegradации рассчитывали как отношение потери массы образца материала в течение эксперимента к его длительности и выражали в %/мес.

Анализ минерального остатка после сжигания образца материала проводили методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 (JEOL, Япония) и масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) на масс-спектрометре вторичных ионов TOF.SIMS 5 для элементного анализа (IONTOF, Германия). Поскольку исследование проводилось с использованием двух методов, то по итогам значения усредняли, в случае обнаружения иона металла только одним из методов вычисление среднего не проводили. Средние значения массовых концентраций элементов сравнивали с требованиями, предъявляемыми к ним в ГОСТ EN 13432–2015.

Результаты исследования и их обсуждение

Изучение биоразлагаемости образцов полимерного материала в почве в первом варианте условий показало, что образцы пленочных изделий в течение первых двух месяцев практически не теряют свою массу: максимальное изменение массы образцов не превышает 1 %, а состояние поверхности пленки существенно не изменяется. При дальнейшем выдерживании на 3-й месяц наблюдается падение массы на 2–4 %, что может быть связано со снижением прочностных характеристик образцов: изделия начинают частично распадаться на небольшие фрагменты, появляются потертости, поверхность становится блеклой. При микроскопировании на поверхности удалось зафиксировать лишь незначительные очаги поражения пленок мицелиальными грибами, хотя другими исследователями отмечалось, что они хорошо развиваются на поверхности полимолочной кислоты и биоразлагаемых полиэфиров терефталевой кислоты [19; 31].

Выдерживание образца полимерного материала в почве в условиях окружающей среды в течение года не привело к значимой потере массы – она не превысила 2 %. В то же время органолептические свойства материала сильно изменились (появился шелест при растирании, цвет из матово-белого стал бежево-коричневым), механическая прочность снизилась, появилась хрупкость. В результате экспозиции материала в почве в местах сгиба образовались продольные трещины, на границах которых заметно стягивание поверхности (рис. 1, а), при большем увеличении выявлена неравномерность (зернистость) материала (рис. 1, б, в).

В результате изучения биоразлагаемости образца материала в водной среде в первом варианте условий установлено, что в течение первых 4-х недель видимых изменений материала не происходило. В случае неизмельченной пленки из образца материала хлопья активного ила скапливались в складках, что, видимо, ухудшало условия снабжения их кислородом и гидродинамический режим. В колбах с измельченной пленкой через 2 недели от начала эксперимента и до его окончания на стенках колбы образовывалось пристеночное кольцо, в результате микроскопирования его соскоба установили, что оно состоит в основном из клеток бактерий и, судя по вязкости, экзополимеров, удерживающих эту биомассу в закрепленном виде. Через 4 недели от начала эксперимента в колбах с измельченной пленкой отметили появление устойчивой пены.

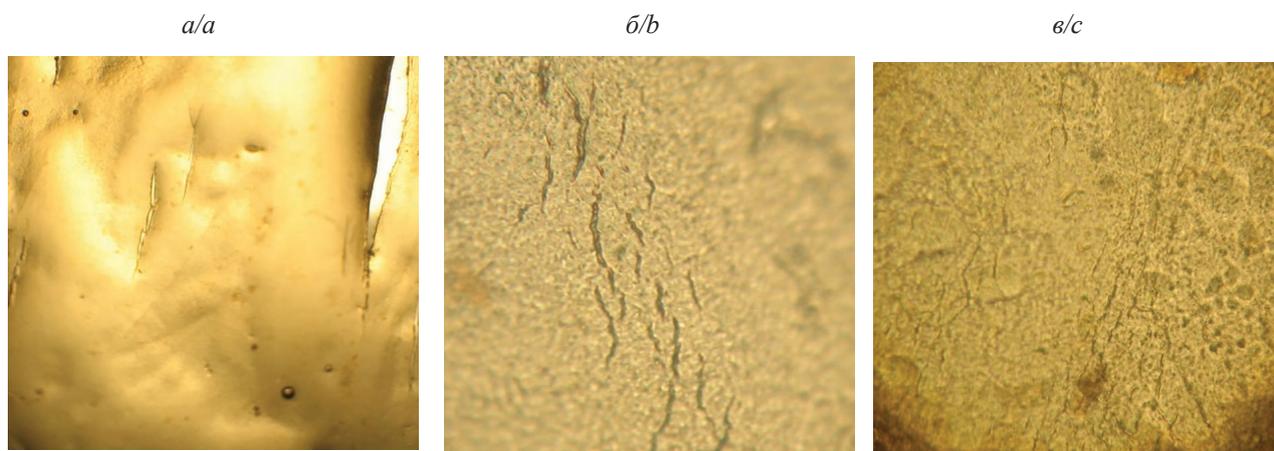


Рис. 1. Изменение структуры поверхности образца материала после экспозиции в увлажненной почве в течение трех месяцев: $a - \times 40$, $б, в - \times 400$

Fig. 1. Change in the surface structure of a material sample after exposure in moist soil for 3 months: $a - \times 40$, $b, c - \times 400$

К концу эксперимента пленка и гранулы стали белесыми, однако видимых повреждений и фрагментации не было. Убыль массы образцов составила для дополнительно измельченных пленок 12,5 %, для неизмельченной пленки – 9,5 %.

По окончании данного испытания при высеве суспензии из колб на полноценные питательные среды установлено, что микробиота в основном представлена бактериями. Микроскопирование клеток из колоний показало, что по форме бактерии палочковидные, некоторые из них образуют полимерные внеклеточные метаболиты (рис. 2, $a, б$). На среде для грибов образовались большие выпуклые колонии белого цвета. Характер роста воздушного мицелия позволяет предположить, что микроорганизмы относятся к актиномицетам (порядок *Actinomycetales*) [32]. Исходя из фенотипических особенностей строения мицелия и спорангиев (рис. 2, $в, г$), можно отнести эти бактерии к роду *Streptosporangium*. Согласно исследованиям других авторов [33], большинство изолированных микроорганизмов, способных разлагать полимолочную кислоту, относятся к актиномицетам.

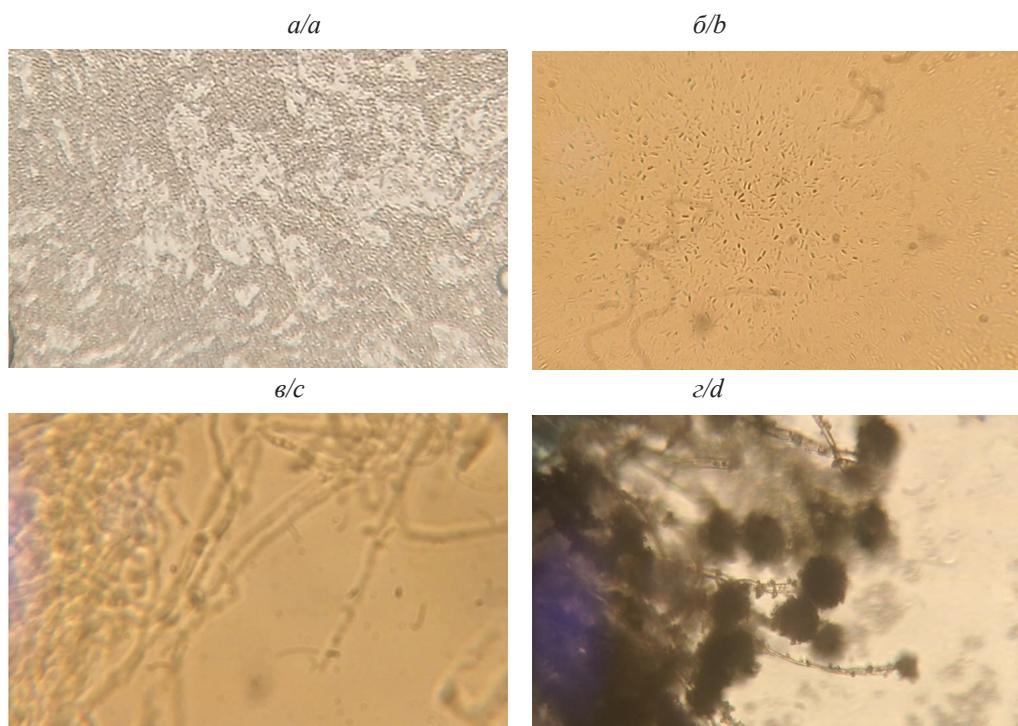


Рис. 2. Микрофотографии клеток бактерий из колоний, образовавшихся на питательном агаре ($a, б$); мицелий ($в$) и спорангии ($г$) актиномицетов из колоний с сусло-агара ($\times 900$)

Fig. 2. Micrographs of bacterial cells from colonies, formed on nutrient agar (a, b); mycelium (c) and sporangia (d) of actinomycetes from colonies with wort agar ($\times 900$)

В результате изучения биодegradации образца материала в жидкой питательной среде, адаптированной для изучения процессов разложения полимолочной кислоты, выяснили, что полное разрушение образца (до неидентифицируемых визуально фрагментов) происходило за 2 недели. Анализ чистых культур микроорганизмов показал, что при различной морфологии колоний вся микробиота представлена бактериями.

Для анализа полученной информации результаты сведены в табл. 1.

Таблица 1

Сопоставление условий и результата биоразрушения образца материала

Table 1

Comparison of the conditions and the result of material biodegradation

Показатели и характеристики	В почве в условиях		В водной среде, состав среды	
	окружающей среды	компостирования в лаборатории	отстоянная водоповодная вода, внешний источник микробиоты	биогенные элементы и источник пептидов, условия асептики
Условия эксперимента				
Температура, °С	(-5) – (+25)	+25	+22	+30
Влажность	Колебания в широких пределах	Поддерживалась на уровне 55–60 %	Образец полностью погружен в жидкость	
Дополнительный субстрат	Целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин в составе растительных остатков		Отсутствует	Гидролизат казеина
Результат биоразрушения				
Средняя убыль массы, %/мес	0,2	1,0	5,0	100,0
Изменение органолептических характеристик	Потемнение, растрескивание, хрупкость	Белесость, фрагментация	Белесость	Растворение

Согласно полученным результатам, к ускорению биоразрушения полимерного материала приводит увеличение влажности и повышение температуры. Началом разрушения крахмала в составе образца материала является смачивание и последующее набухание, что сопровождается побледнением материала. Процесс биодegradации крахмала оказался весьма затруднен ввиду включения гранул в полимерную матрицу полилактида и полиэфира терефталевой кислоты. В присутствии в качестве косубстрата гидролизата казеина разрушение полимерной матрицы заметно ускоряется.

Интересной особенностью биоразрушения образца полимерного материала стало отсутствие в составе спонтанно развивающегося сообщества микроорганизмов-деструкторов представителей дрожжеподобных и мицелиальных грибов, обладающих широким спектром литических ферментов и практически всегда присутствующих при компостировании.

Изменение важности среды в эксперименте с почвой привела к охрупчиванию и растрескиванию материала с деформированием (стягиванием) краев. Такое явление наблюдается, например, при черствении хлеба, когда набухший крахмал муки утрачивает связанную воду.

Из литературы известно, что развитие мицелиальных грибов может подавляться рядом присутствующих в составе материала минеральных компонентов (ионов меди, кобальта, цинка [34]). В связи с этим представляло интерес установление минерального состава зольного остатка полимерного материала (табл. 2).

Результаты анализа свидетельствуют, что элементный состав зольного остатка соответствует требованиям стандарта, предъявляемым к упаковке для признания ее биоразлагаемой: содержание тяжелых металлов (цинка, меди, алюминия, титана) не превышает пределы по ГОСТ EN13432–2015. Для проявления материалом выраженной фунгистатической активности концентрации меди, кобальта и цинка сравнительно малы. Содержание калия, натрия, фосфора, кальция, магния, кремния, серы, железа и кобальта в составе образца материала невелико и сопоставимо с таковым для растительного сырья.

Согласно литературным данным, оксид алюминия используется для биосинтеза полилактидов [13]. Оксиды цинка и титана часто применяются для придания материалам белого цвета, кроме того, оксид титана обеспечивает УФ-защиту материала от старения. Считают важным создание защиты полилактида от ультрафиолета [35]. В недавнем исследовании свойств системы «титан–полилактид» показаны значительные химические и микроструктурные изменения в полимере, приведшие к заметному улучшению механических свойств и повышению устойчивости к разрушению по сравнению с чистым полилактидом. Показано, что полученный материал является биосовместимым и нетоксичным [36]. Авторами [37] не

зафиксировано фунгистатической активности по отношению к тестовым культурам грибов, наночастиц оксидов титана и кремния (при размере частиц 100–120 и 10–15 нм и их концентрациях до 1000 мг/дм³). Однако есть работы, в которых изучается антибактериальная активность нанокompозитных фотокатализаторов на основе диоксида титана [38], продемонстрировано фотоинактивирующее действие на клетки микроскопических грибов активных форм кислорода, образующихся на поверхности этого соединения [39]. В них отмечается, что более крупные клетки дрожжей интенсивнее атакуются активными формами кислорода, возникающими на поверхности фотокатализатора, и большая площадь поверхности плазматической мембраны дрожжевой клетки увеличивает вероятность ее разрушения.

Таблица 2

Элементный состав зольного остатка образца полимерного материала

Table 2

Elemental composition of the ash residue of polymer material sample

Детектируемый элемент	Концентрация элемента (мг/кг) при анализе минерального остатка методом		Усредненное значение концентрации элемента (мг/кг)	Допустимая концентрация элемента по ГОСТ EN13432–2015 (мг/кг)
	EDX	SIMS		
Ti	570	411	490	Не регламентируется
Al	36	19	28	То же
K	45	107	152	То же
Si	13	27	20	То же
P	20	Не обнаружен	20	То же
S	30	Не обнаружен	30	То же
Na	14	56	35	То же
Ca	13	31	22	То же
Mg	6	52	58	То же
Fe	9	20	15	То же
Co	Не обнаружен	1	1	То же
Cr	Не обнаружен	2	2	50
Cu	34	2	18	50
Ni	Не обнаружен	1	1	25
Zn	28	Не обнаружен	28	150

Таким образом, основываясь на ряде литературных данных, можно предположить, что практически полное отсутствие грибной микробиоты в исследованных образцах полимерного материала, подвергшегося биодеградации, является результатом фотокаталитической активности входящего в его состав диоксида титана.

Заключение

На основании результатов проведенных исследований по биодеградации полимерного упаковочного материала, в состав которого входят крахмал, полилактид и полиэфир терефталевой кислоты, нами сделаны определенные выводы.

Установлено, что при длительной экспозиции материала, помещенного в почву, в условиях окружающей среды скорость его биодеградации невелика, и убыль массы образца составляет не более 0,2 % в месяц. Значительно повысить эффективность процесса биоразложения позволяет поддержание благоприятных для развития микроорганизмов-деструкторов условий (температуры около 25 °С, влажности среды на уровне 55–60 % и беспрепятственного обеспечения кислородом воздуха). Большое значение имеет также внесение в почву субстрата, богатого микробиотой (компоста).

В условиях жидкофазного процесса на степень и скорость биодеструкции в значительной степени влияет состав среды. Так, использование адаптированной для разложения полилактида питательной среды с внесением гидролизата казеина в качестве дополнительного субстрата позволило достичь полного

разрушения структуры материала в короткий период времени (не более 14 сут) при помощи спонтанно развивающегося биоценоза микроорганизмов. В то же время в бедной питательными веществами среде процесс деградации полимера идет медленно и убыль массы составляет не более 5 % в месяц, несмотря на использование богатого микробиотой активного ила очистных сооружений.

Установлено, что основную роль в процессе биодеградации играют бактерии. В исследованных образцах микробных суспензий и частично деградированного материала практически не обнаружено дрожжеподобных и мицелиальных грибов. Исследован элементный состав зольного остатка образца полимерного материала. Показано, что качественный и количественный состав зольного остатка соответствует требованиям стандарта для биоразлагаемой упаковки. Сделано предположение, что фунгистатические свойства полимерного материала могут быть обусловлены фотокаталитической активностью входящего в его состав диоксида титана.

Библиографические ссылки

1. Kassouf A, Maalouly J, Rutledge DN, Chebib H, Ducruet V. Rapid discrimination of plastic packaging materials using MIR spectroscopy coupled with independent components analysis (ICA). *Waste Management*. 2014;34(11):2131–2138. DOI: 10.1016/j.wasman.2014.06.015.
2. Horodytska O, Valdés FJ, Fullana A. Plastic flexible films waste management – A state of art review. *Waste Management*. 2018;77:413–425. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.04.023.
3. Schyns ZOG, Shaver MP. Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. *Macromolecular Rapid Communications*. 2021;42(3). DOI: 10.1002/marc.202000415.
4. Antonopoulos I, Faraca G, Tonini D. Recycling of post-consumer plastic packaging waste in the EU: Recovery rates, material flows, and barriers. *Waste Management*. 2021;126:694–705. DOI: 10.1016/j.wasman.2021.04.002.
5. Dahlbo H, Poliakova V, Mylläri V, Sahimaa O, Anderson R. Recycling potential of post-consumer plastic packaging waste in Finland. *Waste Management*. 2018;71:52–61. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.10.033.
6. Beghetto V, Sole R., Buranello Ch, Al-Abkal M, Facchin M. Recent Advancements in Plastic Packaging Recycling: A Mini-Review. *Materials*. 2021;14(17):4782. DOI: 10.3390/ma14174782.
7. Siddique R, Khatib J, Kaur I. Use of recycled plastic in concrete: a review. *Waste Management*. 2008;28(10):1835–1852. DOI: 10.1016/j.wasman.2007.09.011.
8. Клинков АС, Беляев ПС, Скуратов ВК, Соколов МВ, Ефремов ОВ, Однолько ВГ. *Рециклинг и утилизация тары и упаковки*. Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО «ТГТУ»; 2010.
9. О поэтапном снижении использования полимерной упаковки: Постановление Совета министров Республики Беларусь, 13.01.2020, № 7 [Интернет]. *Национальной правовой Интернет-портал Республики Беларусь*. URL: <https://pravo.by/document/?guid=12551&pr=C22000007&p1=1> (дата обращения: 15 февраля 2021).
10. Рымовская МВ, Раткевич МВ, Петрушеня АФ, Гребенчикова ИА, Сергиевич ДС, Рагатка ДА. Состав, свойства и биологическое разрушение упаковочного материала на основе кукурузы. В: *Технология органических веществ: материалы 85-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием)*. Минск, 1–13 февраля 2021 г. Минск: БГТУ; 2021. с. 360–362.
11. Biopolymers facts and statistics 2020 Production capacities, processing routes, feedstock, land and water use [Internet; cited 2020 November 20]. Available from: https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/faltblaetter_broschueren/f+s/Biopolymers-Facts-Statistics-2020.pdf.
12. Sheehan RJ. Terephthalic Acid, Dimethyl Terephthalate, and Isophthalic Acid. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2011. DOI: 10.1002/14356007.a26_193.pub2.
13. Желифонова ВП, Антипова ТВ, Зайцев КВ, Недорезова РМ, и др. В: Биохимия, физиология и биосферная роль микроорганизмов. *Текст доклада в рамках работы V Пуцинской школы-конференции*. Пуцино, 3–7 декабря 2018. [Интернет]. Интеллектуальная система тематического исследования наукометрических данных. URL: <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/161190785/> (дата обращения: 05 октября 2021).
14. Попов АА, Лихачев АН, Масталыгина ЕЕ. Влияние наполнителей природного происхождения для биодеградируемых композиций на основе синтетических полимеров на рост и биологическую активность тест-культур микромицетов. В: *Полимеры-2014. Тезисы стендовых докладов Всероссийской Каргинской конференции*. Москва, 27–31 января 2014 г. Том 2. Часть 1. Москва: [б. и.]; 2014. с. 510.
15. Тертышная ЮВ, Подзорова МВ, Шибряева ЛС, Попов АА. Биодеструкция тонких пленок на основе полилактида и поли-3-гидроксибутирата. В: *Полимеры-2014. Тезисы стендовых докладов шестой Всероссийской Каргинской конференции*. Москва, 27–31 января 2014 г. Том 2. Часть 1. Москва: [б. и.]; 2014. с. 525.
16. Dąbrowska GB, Janczak K, Richert A. Combined use of Bacillus strains and Miscanthus for accelerating biodegradation of poly(lactic acid) and poly(ethylene terephthalate). *PeerJ. Life and Environment (open access journal)*. 2021;3. DOI: 10.7717/peerj.10957.
17. Arena M, Abbate C, Fukushima K, Gennari M. Degradation of poly (lactic acid) and nanocomposites by Bacillus licheniformis. *Environmental Science and Pollution Research*. 2011;18(6):865–870. DOI: 10.1007/s11356-011-0443-2.
18. Magalhães RP, Orge Cunha JM, Sousa SF. Perspectives on the Role of Enzymatic Biocatalysis for the Degradation of Plastic PET. *International Journal of Molecular Sciences*. 2021;22(20):11257. DOI: 10.3390/ijms222011257.
19. Zumstein MTh, Schintlmeister A, Nelson TF, Baumgartner R, Woebken D, et al. Biodegradation of synthetic polymers in soils: Tracking carbon into CO₂ and microbial biomass. *Science Advances*. 2018;4(7). DOI: 10.1126/sciadv.aas9024.
20. Mohanan N, Montazer Z, Sharma PK, Levin DB. Microbial and Enzymatic Degradation of Synthetic Plastics. *Frontiers in Microbiology*. 2020;11. DOI: 10.3389/fmicb.2020.580709
21. Yuanze S, Chongxue D, Na C, et al. Biodegradable and conventional microplastics exhibit distinct microbiome, functionality, and metabolome changes in soil. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;424(Pt A):127282. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127282.
22. Fu Y, Wu G, Bian X, Zeng J, Weng Y. Biodegradation Behavior of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT), Poly(Lactic Acid) (PLA), and Their Blend in Freshwater with Sediment. *Molecules*. 2020;25(17):3946. DOI: 10.3390/molecules25173946.

23. Mohanan N, Montazer Z, Sharma PK, Levin DB. Microbial and Enzymatic Degradation of Synthetic Plastics. *Frontiers in Microbiology*. 2020;11:580709. DOI: 10.3389/fmicb.2020.580709.
24. Moore-Kucera J, Cox SB, Peyron M, Bailes G, et al. Native soil fungi associated with compostable plastics in three contrasting agricultural settings. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2014;98(14):6467–6485. DOI: 10.1007/s00253-014-5711-x.
25. Sintim HY, Bary AI, Hayes DG, Wadsworth LC, et al. In situ degradation of biodegradable plastic mulch films in compost and agricultural soils. *Science of the Total Environment*. 2020;727:138668. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138668.
26. Mohanan N, Montazer Z, Sharma PK, Levin D. B. Microbial and Enzymatic Degradation of Synthetic Plastics. *Frontiers in Microbiology*. 2020;11:580709. DOI: 10.3389/fmicb.2020.580709.
27. Huang Y, Zhao Y, Wang J, Zhang M, Jia W, Qin X. LDPE microplastic films alter microbial community composition and enzymatic activities in soil. *Environmental Pollution*. 2019;254(Pt A):112983. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.112983.
28. Delacuvellerie A, Benali S, Cyriaque V, Moins S, Raquez J.-M, Gobert S, Wattiez R. Microbial biofilm composition and polymer degradation of compostable and non-compostable plastics immersed in the marine environment. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;419:126526. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126526.
29. Denaro R, Aulenta F, Crisafi F, Pippo FD, et al. Marine hydrocarbon-degrading bacteria breakdown poly(ethylene terephthalate) (PET). *Science of the Total Environment*. 2020;749:141608. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141608.
30. Lear G, Kingsbury JM, Franchini S, Gambarini V, Maday SDM, Wallbank JA, et al. Plastics and the microbiome: impacts and solutions. *Environmental Microbiome*. 2021;16(1):2. DOI: 10.1186/s40793-020-00371-w.
31. Hosni ASA, Pittman JK, Robson GD. Microbial degradation of four biodegradable polymers in soil and compost demonstrating polycaprolactone as an ideal compostable plastic. *Waste Management*. 2019;97:105–114. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.07.042.
32. Хоулт Дж, Криг Н, Смит П, Стейли Дж, Уильямс С, редакторы. Определитель бактерий Берджи. Том 2. [перевод с английского]. Москва: Мир; 1997. 368 с.
33. Li F, Wang S, Liu W, Chen G. Progress on biodegradation of polylactic acid – a review. *Acta Microbiologica Sinica*. 2008;48(2):262–268.
34. Багаева ТВ, Ионова НЭ, Надеева ГВ. Микробиологическая ремедиация природных систем от тяжелых металлов. Казань: Казанский университет; 2013. с. 8–10.
35. Narayanan M, Loganathan S, Valapa RB, Thomas S, Varghese TO. UV protective poly(lactic acid)/rosin films for sustainable packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017;99:37–45. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.01.152.
36. Nguyen VP, Yoo J, Lee JY, Chung JJ, et al. Enhanced Mechanical Stability and Biodegradability of Ti-Infiltrated Polylactide. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020;12(39):43501–43512. DOI: 10.1021/acsami.0c13246.
37. Асанова АА, Полонский ВИ, Мануковский НС, Хижняк СВ. Фунгистатическая активность техногенных наночастиц. *Российские нанотехнологии*. 2018;13(5–6):62–66.
38. Skorb EV, Antonouskaya LI, Belyasova NA, Shchukin DG, et al. Antibacterial activity of thin-film photocatalysts based on metal-modified TiO₂ and TiO₂:In₂O₃ nanocomposite. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;84(1–2):94–99.
39. Скорб ЕВ, Манько ЮМ, Белясова НА, Свиридов ДВ. Фотоинактивация клеток дрожжей в присутствии диоксида титана. В: *Свиридовские чтения. Выпуск 7*. Минск: БГУ; 2011. с. 101–106.

References

1. Kassouf A, Maalouly J, Rutledge DN, Chebib H, Ducruet V. Rapid discrimination of plastic packaging materials using MIR spectroscopy coupled with independent components analysis (ICA). *Waste Management*. 2014;34(11):2131–2138. DOI: 10.1016/j.wasman.2014.06.015.
2. Horodytska O, Valdés FJ, Fullana A. Plastic flexible films waste management – A state of art review. *Waste Management*. 2018;77:413–425. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.04.023.
3. Schyns ZOG, Shaver MP. Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. *Macromolecular Rapid Communications*. 2021;42(3). DOI: 10.1002/marc.202000415.
4. Antonopoulos I, Faraca G, Tonini D. Recycling of post-consumer plastic packaging waste in the EU: Recovery rates, material flows, and barriers. *Waste Management*. 2021;126:694–705. DOI: 10.1016/j.wasman.2021.04.002.
5. Dahlbo H, Poliakova V, Mylläri V, Sahimaa O, Anderson R. Recycling potential of post-consumer plastic packaging waste in Finland. *Waste Management*. 2018;71:52–61. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.10.033.
6. Beghetto V, Sole R., Buranello Ch, Al-Abkal M, Facchin M. Recent Advancements in Plastic Packaging Recycling: A Mini-Review. *Materials*. 2021;14(17):4782. DOI: 10.3390/ma14174782.
7. Siddique R, Khatib J, Kaur I. Use of recycled plastic in concrete: a review. *Waste Management*. 2008;28(10):1835–1852. DOI: 10.1016/j.wasman.2007.09.011.
8. Klinkov AS, Belyaev PS, Skuratov VK, Sokolov MV, Efremov OV, Odnol'ko VG. *Retsikling i utilizatsiya tary i upakovki: uchebnoe posobie* [Recycling and utilization of containers and packaging: a tutorial]. Tambov: Izdatelstvo GOU VPO «TGTU»; 2010. Russian.
9. *O poetapnom snizhenii ispol'zovaniya polimernoj upakovki* [On the gradual reduction in the use of polymer packaging]: Postanovlenie Soveta ministrov Respubliki Belarus' [Resolution of the Council of Ministers of the Republic of Belarus], 13.01.2020, № 7 [Internet]. *Natsionalnoy pravovoi Internet-portal Respubliki Belarus* [National legal Internet portal Resp. Belarus]. [Cited 2021 February 15]. Available from: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=C22000007&p1=1>.
10. Rymovskaya MV, Ratkevich MV, Petrushenya AF, Grebenchikova IA, Sergievich DS, Ragatka DA. Sostav, svoistva i biologicheskoe razrushenie upakovochnogo materiala na osnove kukuruzy [Composition, properties and biological destruction of packaging material based on corn]. In: *Tekhnologiya organicheskikh veshchestv: materialy 85-oi nauchno-tekhnicheskoy konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunarodnym uchastiem)* [Technology of organic substances: materials of the 85th scientific-technical conferences of faculty members, researchers and graduate students (with international participation)]. Minsk, 2021 February 1–13. Minsk: BGTU; 2021. p. 360–362. Russian.
11. Biopolymers facts and statistics 2020 Production capacities, processing routes, feedstock, land and water use [Internet; cited 2020 November 20]. Available from: https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/faltblaetter_broschueren/f+s/Biopolymers-Facts-Statistics-2020.pdf. Russian.
12. Sheehan RJ. Terephthalic Acid, Dimethyl Terephthalate, and Isophthalic Acid. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2011. DOI: 10.1002/14356007.a26_193.pub2.

13. Zhelifonova VP, Antipova TV, Zaitsev KV, Nedorezova RM, et al. Biodegradatsiya gribami obraztsov polikaprolaktona i polilaktida [Biodegradation by fungi of polycaprolactone and polylactide samples]. In: *Biokhimiya, fiziologiya i biosfernaya rol' mikroorganizmov: tekst doklada v ramkakh raboty V Pushchinskoi shkoly-konferentsii* [Biochemistry, physiology and biospheric role of microorganisms: text of the report within the framework of the V Pushchino school-conference]. Pushchino, 2018 December 3–7. [Internet]. Intellektual'naya sistema tematicheskogo issledovaniya naukometricheskikh dannyykh [Cited 2021 October 05]. Available from: <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/161190785/> Russian.
14. Popov AA, Likhachev AN, Mastalygina EE. Vliyaniye napolnitelei prirodnogo proiskhozhdeniya dlya biodegradiruemykh kompozitsii na osnove sinteticheskikh polimerov na rost i biologicheskuyu aktivnost' test-kul'tur mikromitsetov [Influence of natural fillers for biodegradable compositions based on synthetic polymers on the growth and biological activity of test cultures of micromycetes]. In: *Polimery-2014. Tezisy stendovykh dokladov Vserossiiskoi Karginskoi konferentsii* [Polymers-2014: abstracts of poster presentations of the sixth All-Russian Karginy conference, Moscow, 2014 January, 27–31]. Volume 2. Part 1. Moscow: [publisher unknown]; 2014. p. 510. Russian.
15. Tertyshnaya YuV, Podzorova MV, Shibryaeva LS, Popov AA. Biodestruktsiya tonkikh plenok na osnove polilaktida i poli-3-gidroksibutirata [Biodegradation of thin films based on polylactide and poly-3-hydroxybutyrate]. In: *Polimery-2014: tezisy stendovykh dokladov shestoi Vserossiiskoi Karginskoi konferentsii* [Polymers-2014: abstracts of poster presentations of the sixth All-Russian Karginy conference, Moscow, 2014 January, 27–31]. Volume 2. Part 1. Moscow: [publisher unknown]; 2014. p. 525. Russian.
16. Dąbrowska GB, Janczak K, Richert A. Combined use of Bacillus strains and Miscanthus for accelerating biodegradation of poly(lactic acid) and poly(ethylene terephthalate). *PeerJ. Life and Environment (open access journal)*. 2021;3. DOI: 10.7717/peerj.10957.
17. Arena M, Abbate C, Fukushima K, Gennari M. Degradation of poly (lactic acid) and nanocomposites by Bacillus licheniformis. *Environmental Science and Pollution Research*. 2011;18(6):865–870. DOI: 10.1007/s11356-011-0443-2.
18. Magalhães RP, orge Cunha JM, Sousa SF. Perspectives on the Role of Enzymatic Biocatalysis for the Degradation of Plastic PET. *International Journal of Molecular Sciences*. 2021;22(20):11257. DOI: 10.3390/ijms222011257.
19. Zumstein MTh, Schintlmeister A, Nelson TF, Baumgartner R, Woebken D, et al. Biodegradation of synthetic polymers in soils: Tracking carbon into CO₂ and microbial biomass. *Science Advances*. 2018;4(7). DOI: 10.1126/sciadv.aas9024.
20. Mohanan N, Montazer Z, Sharma PK, Levin DB. Microbial and Enzymatic Degradation of Synthetic Plastics. *Frontiers in Microbiology*. 2020;11. DOI: 10.3389/fmicb.2020.580709
21. Yuanze S, Chongxue D, Na C, et al. Biodegradable and conventional microplastics exhibit distinct microbiome, functionality, and metabolome changes in soil. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;424(Pt A):127282. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127282.
22. Fu Y, Wu G, Bian X, Zeng J, Weng Y. Biodegradation Behavior of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT), Poly(Lactic Acid) (PLA), and Their Blend in Freshwater with Sediment. *Molecules*. 2020;25(17):3946. DOI: 10.3390/molecules25173946.
23. Mohanan N, Montazer Z, Sharma PK, Levin DB. Microbial and Enzymatic Degradation of Synthetic Plastics. *Frontiers in Microbiology*. 2020;11:580709. DOI: 10.3389/fmicb.2020.580709.
24. Moore-Kucera J, Cox SB, Peyron M, Bailes G, et al. Native soil fungi associated with compostable plastics in three contrasting agricultural settings. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2014;98(14):6467–6485. DOI: 10.1007/s00253-014-5711-x.
25. Sintim HY, Bary AI, Hayes DG, Wadsworth LC, et al. In situ degradation of biodegradable plastic mulch films in compost and agricultural soils. *Science of the Total Environment*. 2020;727:138668. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138668.
26. Mohanan N, Montazer Z, Sharma PK, Levin D. B. Microbial and Enzymatic Degradation of Synthetic Plastics. *Frontiers in Microbiology*. 2020;11:580709. DOI: 10.3389/fmicb.2020.580709.
27. Huang Y, Zhao Y, Wang J, Zhang M, Jia W, Qin X. LDPE microplastic films alter microbial community composition and enzymatic activities in soil. *Environmental Pollution*. 2019;254(Pt A):112983. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.112983.
28. Delacuvellerie A, Benali S, Cyriaque V, Moins S, Raquez J.-M, Gobert S, Wattiez R. Microbial biofilm composition and polymer degradation of compostable and non-compostable plastics immersed in the marine environment. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;419:126526. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126526.
29. Denaro R, Aulenta F, Crisafi F, Pippo FD, et al. Marine hydrocarbon-degrading bacteria breakdown poly(ethylene terephthalate) (PET). *Science of the Total Environment*. 2020;749:141608. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141608.
30. Lear G, Kingsbury JM, Franchini S, Gambarini V, Maday SDM, Wallbank JA, et al. Plastics and the microbiome: impacts and solutions. *Environmental Microbiome*. 2021;16(1):2. DOI: 10.1186/s40793-020-00371-w.
31. Hosni ASA, Pittman JK, Robson GD. Microbial degradation of four biodegradable polymers in soil and compost demonstrating polycaprolactone as an ideal compostable plastic. *Waste Management*. 2019;97:105–114. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.07.042.
32. Khoul Dzh, Krig N, Smit P, Steyli Dzh, Uill'yams S, editors. *Opredelitel' bakteriy Berdzhii* [Bergey's Keys to Bacteria]. Volume 2. Moscow: Mir; 1997. 368 p. Russian.
33. Li F, Wang S, Liu W, Chen G. Progress on biodegradation of polylactic acid – a review. *Acta Microbiologica Sinica*. 2008;48(2):262–268.
34. Bagaeva TV, Ionova NE, Nadeeva GV. *Mikrobiologicheskaya remediatsiya prirodnykh sistem ot tyazhelykh metallov* [Microbiological remediation of natural systems from heavy metals]. Kazan': Kazanskiy universitet; 2013. p. 8–10. Russian.
35. Narayanan M, Loganathan S, Valapa RB, Thomas S, Varghese TO. UV protective poly(lactic acid)/rosin films for sustainable packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017;99:37–45. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.01.152.
36. Nguyen VP, Yoo J, Lee JY, Chung JJ, et al. Enhanced Mechanical Stability and Biodegradability of Ti-Infiltrated Polylactide. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020;12(39):43501–43512. DOI: 10.1021/acsami.0c13246.
37. Asanova AA, Polonskiy VI, Manukovskiy NS, Khizhnyak SV. Fungistaticheskaya aktivnost' tekhnogenykh nanochastits [Fungistatic activity of technogenic nanoparticles]. *Rossiyskie nanotekhnologii* [Russian nanotechnology]. 2018;13(5–6):62–66. Russian.
38. Skorb EV, Antonouskaya LI, Belyasova NA, Shchukin DG, et al. Antibacterial activity of thin-film photocatalysts based on metal-modified TiO₂ and TiO₂:In₂O₃ nanocomposite. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;84(1–2):94–99.
39. Skorb EV, Manko YM, Belyasova NA, Sviridov DV. Yeast photoinactivation in the presence of titanium dioxide. In: *Sviridov readings. Issue 6*. Minsk: BGU; 2010. p.101–106. Russian.