

## МІКРОБНА ДЕКТРУКЦІЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ – ПІНОПОЛІЕТИЛЕНУ, ЕТИЛЕНВІНІЛАЦЕТАТУ І ГУМИ

Д. Р. АБДУЛІНА<sup>1</sup>, Ж. П. КОПТЄВА<sup>1</sup>, Г. Є. КОПТЄВА<sup>1</sup>, М. Я. ВОРТМАН<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут мікробіології і вірусології ім. Д. К. Заболотного НАН України, Київ;

<sup>2</sup> Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Вивчено біодеструкцію полімерних матеріалів (пінополіетилену, етиленвінілацетату і гуми) за впливу вуглеводеньокиснювальних (НОВ) та сульфатовідновлювальних (SRB) бактерій. Показано, що за дії НОВ бактерій упродовж 180 days коефіцієнти деструкції ( $K_D$ ) для пінополіетилену – 7,6...12,5%, для етиленвінілацетату – 2,2...8,8%, для гуми – 1,5...1,8%. Під дією SRB бактерій після 90 days культивування виявлено втрату маси зразків для пінополіетилену 0,6...2,9%, етиленвінілацетату – 0,2...0,6%, гуми – 1,2...2,3%. Ензиматична активність бактерій на 30-ту добу культивування така: каталазна у межах 5...26,9 U/mg білка для НОВ та 0,31...4,1 U/mg білка для SRB; ліполітична – 5,9...37,1 для НОВ і 2,54...55,5 U/mg білка для SRB. Це вказує на прямий вплив бактерій на полімери. Згідно з результатами інфрачервоної спектроскопії, у зразках пінополіетилену під дією НОВ бактерій відбувалися окиснювальні процеси, а в зразках етиленвінілацетату – деструктивні, а саме руйнування полімерного ланцюга за естерною групою, що корелює з коефіцієнтом біодеструкції матеріалів за 180 days експерименту. На зразках гуми змінюється структура скелета. За впливу SRB бактерій *Desulfovibrio* sp. 10, *D. desulfuricans* DSM642 у досліджених зразках відбуваються окиснювальні процеси та змінюється структура ланцюга.

**Ключові слова:** біодеструкція, інфрачервона спектроскопія, полімерні матеріали, вуглеводеньокиснювальні, сульфатовідновлювальні бактерії, ензиматична активність.

The biodegradation of polymer materials (foamed polyethylene (FPE), ethylvinylacetate (EVA) and rubber) under the influence of hydrocarbon-oxidizing (HOB) and sulfate-reducing bacteria (SRB) is studied. It is shown that the coefficients of materials fracture during the exposure period for 180 days under the influence of HOB for FPE is 7.6...12.5%, for EVA – 2.2...8.8%, for rubber – 1.5...1.8%. In variants with SRB, no changes in the mass of samples during this period are observed. After 90 days of SRB cultivation a mass loss of samples is detected, the coefficients of destructions for foamed PPE are 0.6...2.9%, EVA – 0.21...0.6%, rubber – 1.2...2.3%. For 30 days of exposure the enzymatic activity of bacteria is the following: the catalase activity is in the range of 5...26.9 U/mg of protein for HOB and 0.31...4.1 U/mg of protein for SRB; the lipolytic activity for HOB and SRB are 5.9...37.1 and 2.54...55.5 U/mg of protein, respectively. This indicates a direct effect of bacteria on the studied polymers. According to IR spectroscopy data, oxidative processes occur in foamed FPE samples under the action of hydrocarbon-oxidizing bacteria. In EVA samples the destructive processes occur, i.e. the biodestruction of the polymer chain by the ester group, which correlates with the coefficient of biodegradation of materials for 180 days of the experiment. For rubber samples, the carbon chain structure changes are detected. Under the effect of sulfate-reducing bacteria *Desulfovibrio* sp. 10, *D. desulfuricans* DSM642 oxidative processes and changes in the chain structure occur in the studied samples.

**Keywords:** biodestruction, IR spectroscopy, polymer materials, hydrocarbon-oxidizing, sulfate-reducing bacteria, enzymatic activity.

**Вступ.** Полімерні і гумотехнічні матеріали широко використовують у різних галузях промисловості, зокрема в будівництві, завдяки високим тепло- і звукоізоляційним властивостям. Ці матеріали мають добру міцність і невисоку вартість. Найпоширенішими матеріалами для загальних побутових потреб є поліетилен, полівінілацетат та гума. Важливим аспектом є утилізація відходів вказаних полімерних матеріалів після закінчення термінів їх використання. Ці полімери відрізняються за структурою мономерної ланки, тому їх біодеградація відбувається по-різному. Біопошкодження поліетилену мають поверхневий характер і виникають тільки після попередньої дії на нього небіологічних чинників, що призводить до утворення низькомолекулярних фракцій, які мікроорганізми можуть включати в загальний біологічний цикл [1]. Основними агентами деградації матеріалів є аеробні, зокрема НОВ [2, 3], і анаеробні SRB бактерії [4]. Мікроміцети завдяки високій ензиматичній активності відіграють суттєву роль у деградації матеріалів за підвищених вологості й температури [5]. Важливим є вивчити здатність мікроорганізмів використовувати такі поширені полімерні матеріали, як поліетилен, полівінілацетат та гуму як джерело вуглецю та можливість впливати на їх біодеградацію. Отже, доцільно дослідити біодеградацію вказаних матеріалів за дії різних груп бактерій.

**Матеріали і методи досліджень.** Об'єкт дослідження – мікробна деструкція полімерних матеріалів; матеріали: пінополіетилен (FPE, виробник група компаній SANPOL), етиленвінілацетат (EVA, виробник IZOLON) та суцільноліта гума (виробник Гніванський шиноремонтний завод, Україна).

Як тест-культури використовували штами НОВ бактерій *Pseudomonas pseudoalcaligenes* 109, *Rhodococcus erythropolis* 102, *Bacillus subtilis* 138, які вилучені з пошкоджених покриттів газопроводів, та SRB бактерії *Desulfovibrio* sp. 10 (UCM B-11503), *Desulfovibrio desulfuricans* DSM642 (UCM B-11501), *Desulfovibrio vulgaris* DSM644 (UCM B-11502). Штами НОВ бактерій зберігаються у колекції відділу загальної і ґрунтової мікробіології, штами SRB бактерій – в Українській колекції мікроорганізмів Інституту мікробіології і вірусології ім. Д. К. Заболотного НАН України.

Вплив НОВ та SRB бактерій на досліджувані матеріали вивчали за температури  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  у рідких середовищах Таусона та Постгейта "В" відповідного складу [6], в яких єдиним джерелом карбону були випробовувані матеріали. Зразки матеріалів розміром  $20 \times 20 \times 2$  mm зважували на електронних вагах (ANG-200, AXIS), стерилизували у 70%-му розчині етанолу (30 min) та ультрафіолетовим опроміненням із довжиною хвилі 256 nm (15 min з кожної сторони), занурювали у стерильні середовища Таусона і Постгейта "В", які інокульовані рідкою культурою одного із вказаних вище штамів НОВ та SRB у кількості 5% від об'єму поживного середовища. Тривалість експозиції 30, 90 і 180 days. Кількість бактерій у культуральній рідині визначали методом десятикратних граничних розведень [6]. Контрольними були зразки матеріалів, внесені окремо до стерильних поживних середовищ Таусона і Постгейта "В", а також ці середовища, інокульовані відповідними штамми бактерій без матеріалів. Після експозицій дослідні зразки вилучали з культуральної рідини, промивали декілька разів дистильованою водою, висушували за кімнатної температури і зважували. Коефіцієнт деструкції зразків визначали за формулою [7]

$$K_D = \left( \frac{m_0}{m_1} - 1 \right) \times 100\% ,$$

де  $m_0$  – маса зразка до початку експерименту,  $m_1$  – маса зразка у відповідній точці контролю.

**Ензиматичні дослідження.** Культуральну рідину центрифугували 20 min при 2000 g на центрифугі Eppendorf (Німеччина) із ротором 5810R для осадження біомаси бактерій, надосадову рідину використовували для досліджень. Ліполітичну активність визначали спектрофотометрично на приладі КФК-3 (Росія) за реакцією з *p*-нітрофенілпальмітатом [8], каталазну – з використанням 0,03% пероксиду водню, що утворював з 4% розчином молібденортофосфату стійкий забарвлений комплекс [9]. Питому активність (*A*) досліджуваних ферментів виражали в U/mg білка. Білок визначали в надосадовій рідині за загальноприйнятим методом Лоурі.

Зміни хімічного складу досліджених матеріалів вивчали методом інфрачервоної (ІЧ) Фур'є-спектроскопії. Спектри реєстрували методом повного внутрішнього відбиття на приставці ATR у спектральній ділянці 400...4500  $\text{cm}^{-1}$  на спектрофотометрі TENSOR-37 (Bruker Optik, Німеччина) [10]. Зразки досліджували у вигляді еластичних плівок, повторюваність трикратна.

Статистично обробляли з використанням пакета програм MS Excel 2010 та Origin Pro 2016 (ver. b 9.3.226. www.originlab.com).

**Результати та обговорення.** Згідно з результатами досліджень, кількість НОВ та SRB бактерій у відповідних середовищах за присутності полімерних матеріалів та гуми, як єдиних джерел карбону, на 2–4 порядки вища, ніж у середовищі без них. Мікроорганізми, які інтенсивно ростуть, синтезують різні ферменти, що регулюють хімічні реакції всередині клітини. Бактерії росли у поживних середовищах із полімерними матеріалами як єдиним джерелом карбону і проявили ензиматичну, зокрема каталазну (рис. 1*a–d*) та ліпазну (рис. 1*e–h*) активності, залежно від досліджуваних матеріалів.

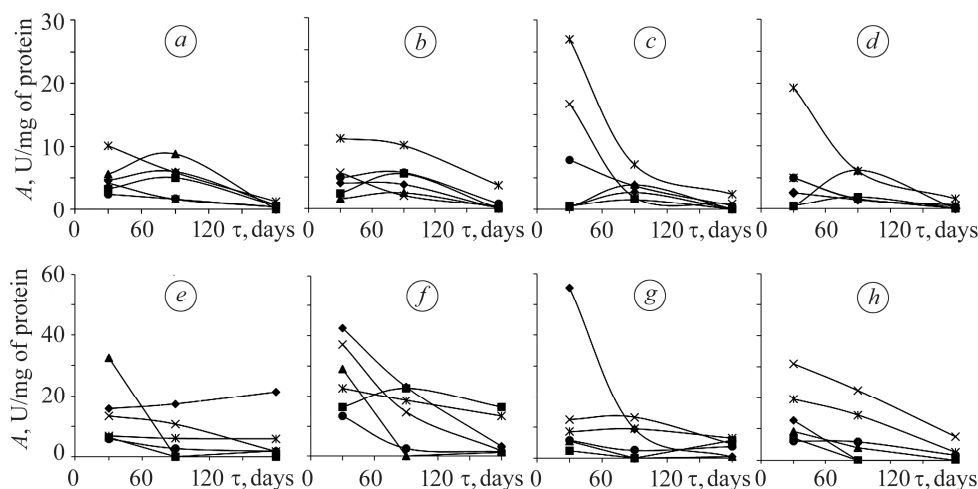


Рис. 1. Каталазна (*a–d*) та ліполітична (*e–h*) активність бактерій за присутності полімерних матеріалів: *a, e* – поживне середовище без полімеру; *b, f* – гума; *c, g* – пінополіетилен; *d, h* – етиленвінілацетат (■ – *Desulfovibrio* sp. 10; ◆ – *Desulfovibrio desulfuricans* DSM642; ▲ – *Desulfovibrio vulgaris* DSM644; ● – *Pseudomonas pseudoalcaligenes* 109; × – *Rhodococcus erythropolis* 102; \* – *Bacillus subtilis* 138).

Fig. 1. Catalase (*a–d*) and lipolytic (*e–h*) activity of bacteria in the presence of polymer materials: *a, e* – nutrient media without adding polymers; *b, f* – rubber; *c, g* – foamed polyethylene; *d, h* – ethylene vinylacetate (■ – *Desulfovibrio* sp. 10; ◆ – *Desulfovibrio desulfuricans* DSM642; ▲ – *Desulfovibrio vulgaris* DSM644; ● – *Pseudomonas pseudoalcaligenes* 109; × – *Rhodococcus erythropolis* 102; \* – *Bacillus subtilis* 138).

Каталазна активність НОВ за присутності матеріалів збільшувалась порівняно з контрольними варіантами (без них) у 1,2–3,9 рази для FPE, у 1,2–3,4 рази для EVA та 1,4–3,4 рази для гуми. Високу каталазну активність проявив штам НОВ *B. subtilis* 138 на 30-ту добу експерименту, у контрольному зразку вона становила  $10,1 \pm 0,4$  U/mg білка, за FPE –  $26,9 \pm 1,5$ ; EVA –  $19,3 \pm 2,6$  та гуми –  $11,1 \pm 0,9$  U/mg білка (рис. 1a–d). Каталазна активність SRB у контрольному зразку порівняно з НОВ суттєво більша, ніж за присутності полімерних матеріалів. Максимальну активність для усіх штамів SRB виявлено за період від 30 до 90 days – від  $0,31 \pm 0,01$  до  $5,88 \pm 0,9$  U/mg білка залежно від полімеру. Вона найбільша за присутності у культуральному середовищі гуми – від  $1,64 \pm 0,1$  до  $5,88 \pm 0,9$  U/mg білка. Зі збільшенням експозиції до 180 days каталазну активність бактерій за присутності FPE та EVA не спостерігали, незначні показники були за наявності гуми. Ця активність бактерій як у контрольних варіантах, так і в дослідних суттєво зменшувалась упродовж експериментів.

Ліполітична активність НОВ за присутності матеріалів у 1,3–4,5 рази більша, ніж без них. Максимальну активність спостерігали для штаму *R. erythropolis* 102 – від  $12,5 \pm 1,3$  до  $37,1 \pm 1,5$  U/mg білка залежно від матеріалу (рис. 1e–h). Найбільшу ліполітичну активність для штамів НОВ виявили за присутності гуми як єдиного джерела карбону ( $13,3 \pm 1,3$ ... $37,1 \pm 1,5$  U/mg білка). Отже, досліджувані матеріали у середовищі Таусона сприяли підвищенню ензиматичної активності НОВ порівняно з контрольними варіантами. Ліполітична активність SRB у контрольному зразку на 30-ту добу становила  $6,31 \pm 0,9$ ... $32,64 \pm 2,9$  U/mg білка, а на 90-ту виявлена тільки у штамі *D. desulfuricans* DSM642 –  $17,25 \pm 1,5$  U/mg білка. В інших штаммах бактерій вона відсутня. За присутності гуми та EVA ліполітична активність SRB коливалась від  $16,2 \pm 2,6$  до  $42,6 \pm 2,6$  U/mg білка та  $2,5 \pm 0,2$ ... $55,5 \pm 3,1$  U/mg білка, відповідно. Найактивнішими були штами SRB *D. desulfuricans* DSM642 та *D. vulgaris* DSM644. Зі збільшенням тривалості експозиції до 180 days ліполітичну активність спостерігали лише за FPE та гуми –  $0,42 \pm 0,01$  та  $16,26 \pm 2,6$  U/mg білка, відповідно. Ліполітична активність SRB порівняно із контрольним зразком упродовж дослідів знижувалась.

Ферменти класу оксидоредуктаз прискорюють окисно-відновні процеси у клітинах бактерій. Каталазна активність відображає інтенсивність мікробної деструкції вуглеводнів, зокрема руйнування гідроксильних груп у полімерах, є проявом стресової відповіді клітин на несприятливі умови. Також активність каталази можна використовувати як індикатор для відбору ефективних штамів-деструкторів нафти та нафтопродуктів [11]. Одним з механізмів біопшкодження полімерних матеріалів є синтез активними бактеріями-деструкторами гідролаз, зокрема ліпази, яка руйнує естерні зв'язки у полімерах, внаслідок чого відбувається дегідратування вуглецевих ланцюгів і перетворення насичених сполук у ненасичені, які можуть бути агресивними до матеріалів [12, 13].

Показником деградації матеріалів є втрата маси зразків за дії бактерій, за якою розраховували коефіцієнт деструкції (табл. 1). Згідно з результатами досліджень, найбільшій деструкції зазнали зразки пінополіетилену та етиленвінілацетату на 180-ту добу експозиції за впливу *R. erythropolis* 102 та *B. subtilis* 138. Також ці штами бактерій мали вищі каталазну та ліполітичну активності, ніж *P. pseudoalcaligenes* 109. Штам *P. pseudoalcaligenes* 109 за цей період не виявляв деструктивної активності стосовно досліджуваних полімерних матеріалів. Упродовж 30...90 days їх  $K_D$  незначний –  $0,2$ ... $0,62\%$ . У варіантах з SRB втрата маси зразків полімерів виявлена на 90-ту добу, коефіцієнт деструкції для FPE в межах  $0,6$ ... $2,9\%$ , для EVA –  $0,21$ ... $0,6\%$ , для гуми –  $1,2$ ... $2,3\%$ . Змін маси зразків у період 90...180 days не спостерігали,  $K_D = 0$ . Найактивніші деструктори – штами SRB *D. vulgaris* DSM644 та *Desulfovibrio* sp. 10. Ймовірно, деструкція полімерів за

участю SRB відбувається активніше протягом 90 days експерименту. Збільшення періоду експозиції до 180 days не вплинуло на ступінь деградації досліджуваних матеріалів.

**Таблиця 1. Коефіцієнт деструкції полімерних матеріалів за дії бактерій**

Назва зразків	Штами бактерій	$K_D$ , %		
		30 days	90 days	180 days
FPE	<i>P. pseudoalcaligenes</i> 109	0	0	7,59±0,8
	<i>R. erythropolis</i> 102	0	0,62±0,1	12,46±1,3
	<i>B. subtilis</i> 138	0,62±0,1	0	9,04±1,1
	<i>Desulfovibrio</i> sp. 10	1±0,1	1,03±0,1	0
	<i>D. desulfuricans</i> DSM642	1,5±0,2	0,57±0,09	0
	<i>D. vulgaris</i> DSM644	0,97±0,1	2,88±0,2	0
	Контроль	0...0,78±0,1	0...0,88±0,1	0...1,47±0,2
EVA	<i>P. pseudoalcaligenes</i> 109	0	0	2,2±0,2
	<i>R. erythropolis</i> 102	0	0	8,76±0,9
	<i>B. subtilis</i> 138	0,2±0,01	0	7,29±0,9
	<i>Desulfovibrio</i> sp.10	0	0,21±0,01	0
	<i>D. desulfuricans</i> DSM642	0	0,57±0,1	0
	<i>D. vulgaris</i> DSM644	0	0,38±0,1	0
	Контроль	0	0...1,71	0...0,55
Гума	<i>P. pseudoalcaligenes</i> 109	0	0	1,47±0,2
	<i>R. erythropolis</i> 102	0	0,39±0,05	1,84±0,3
	<i>B. subtilis</i> 138	0	0,62±0,1	1,72±0,2
	<i>Desulfovibrio</i> sp. 10	0	2,33±0,2	0
	<i>D. desulfuricans</i> DSM642	0	0	0
	<i>D. vulgaris</i> DSM644	1,2±0,09	1,2±0,09	0
	Контроль	0	0	0...0,69±0,08

**Примітка:** 0 – маса зразків не змінювалась, контроль – середовище Таусона або Постгейта “В” з полімерними матеріалами.

Як відомо, біодеградація полімерів є результатом низки фізичних, хімічних та біохімічних процесів. Контакт мікроорганізмів з макромолекулами поверхні полімерів викликає біодеградацію. Для біодеструкції необхідно поєднання певних характеристик полімеру, насамперед особливостей структури, що забезпечує проникнення у полімер рідких середовищ, а також наявність у ньому функціональних груп, які здатні до гідролізу [14]. Механізми біодеградації полімерів у аеробних і анаеробних мікроорганізмах мають істотну різницю. Аеробна деградація загалом починається зі стадії окиснення молекули субстрату молекулою кисню або іншим акцептором електронів, наприклад, пероксидом водню за допомогою різних ферментних систем. Анаеробна деградація полімерів починається з приєднання до молекули субстрату будь-якої групи атомів (наприклад, приєднується карбоксильна група).

У зв'язку з тим, що виявлено втрату маси зразків досліджуваних матеріалів за впливу бактерій, доцільно визначити зміни компонентного складу полімерів методом ІЧ спектроскопії.

Наведено (табл. 2) основні смуги поглинання контрольних та вихідних зразків досліджуваних матеріалів, а також зразків після впливу НОВ та SRB.

За отриманими результатами підтверджено розкладання досліджених полімерних матеріалів за дії НОВ (рис. 2) та SRB бактерій (рис. 3).

Як бачимо (рис. 2а-с), за період від 30 до 90 days у ІЧ спектрах зразків FPE за дії НОВ суттєвих змін у компонентному складі не відмічено, лише змінилась інтенсивність коливань смуг поглинання. На 180-ту добу у всіх варіантах зразків FPE під дією НОВ спостерігаємо появу смуги  $1050\text{ cm}^{-1}$  – коливань С–О–С груп, смуги  $1730\text{ cm}^{-1}$  – валентних коливань С=О груп, стає інтенсивнішою смуга  $3450\text{ cm}^{-1}$  – валентних коливань –ОН груп. На рис. 2d-f наведено ІЧ спектри EVA за впливу *R. erythropolis* 102 та *B. subtilis* 138. До 90-ої доби експерименту компонентний

**Таблиця 2. Основні функціональні групи ІЧ спектроскопії контрольних та вихідних зразків досліджуваних матеріалів та зразків після впливу НОВ та SRB**

Функціональні групи	Довжина хвилі поглинання, $\text{cm}^{-1}$
$\nu\text{-O-H}$	3400
$\nu\text{-N-H}$	3156
$\nu\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	2880, 2860
$\nu\text{-C-H}$	2900
$\nu\text{-C=O}$	1730
$\delta\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3$	1420, 1520
$\delta\text{-C-C}^1$	1400
$\nu\text{-C-O-C}$	1050, 1120, 1250, 1340
$\delta\text{-C-H}$	760

склад полімерів суттєво не змінювався, лише на 180-ту добу за присутності НОВ зникають смуги  $1050\text{ cm}^{-1}$  – коливання С–О–С груп,  $1400\text{ cm}^{-1}$  – коливання скелета і  $1730\text{ cm}^{-1}$  – валентні коливання С=О груп, порівняно із контрольними зразками EVA без бактерій. До 90-ої доби експерименту на ІЧ спектрах гуми (дані не вказано) за дії бактерій *R. erythropolis* 102 та *B. subtilis* 138 суттєвих змін не спостерігали. Через 180 days у всіх варіантах з гумою за присутності штамів *R. erythropolis* 102 та *B. subtilis* 138 смуга  $3450\text{ cm}^{-1}$  стає мало інтенсивною, а смуги  $1400\text{ cm}^{-1}$ ,  $750\text{ cm}^{-1}$  – коливання скелета С–С<sup>1</sup> – інтенсивнішими, також збільшується інтенсивність смуг  $2800$ ,  $2900\text{ cm}^{-1}$ . Інтенсивність смуги  $1000\text{ cm}^{-1}$  за присутності бактерій *R. erythropolis* сильно знижується, а за *B. subtilis* 138 зменшується смуга  $750\text{ cm}^{-1}$ . Згідно зі спектральними результатами, за півроку в зразках FPE за дії НОВ відбувались окиснювальні процеси, а в зразках EVA – частково деструктивні процеси в полімерному ланцюгу за естерною групою. У зразках гуми виявили зміну структури скелета без деструктивних змін матеріалу. Отримані результати корелюють з визначеним коефіцієнтом біодеструкції за 180 days, який найбільший для зразків FPE та EVA за впливу *R. erythropolis* 102 та *B. subtilis* 138.

На ІЧ спектрах зразків EVA (рис. 3а-d) за впливу SRB *Desulfovibrio* sp. 10, *D. desulfuricans* DSM642, *D. vulgaris* DSM644 на 30-ту добу експерименту зникають смуги поглинання  $1400\text{ cm}^{-1}$  – коливання скелета С–С<sup>1</sup> і  $1000\text{ cm}^{-1}$  – коливання С–О–С груп. На 90-ту добу суттєвих змін у компонентному складі EVA не спостерігаємо. Після експозиції (180 days) на спектрах зразків EVA за дії *D. desulfuricans* DSM642, *D. vulgaris* DSM644 різко зростає інтенсивність смуг  $1730\text{ cm}^{-1}$  – валентні коливання С=О груп і  $1000\text{ cm}^{-1}$  – коливання С–О–С груп, що свідчить про перебіг окиснювальних процесів на поверхні EVA за впливу сульфатовідновлювальних бактерій.

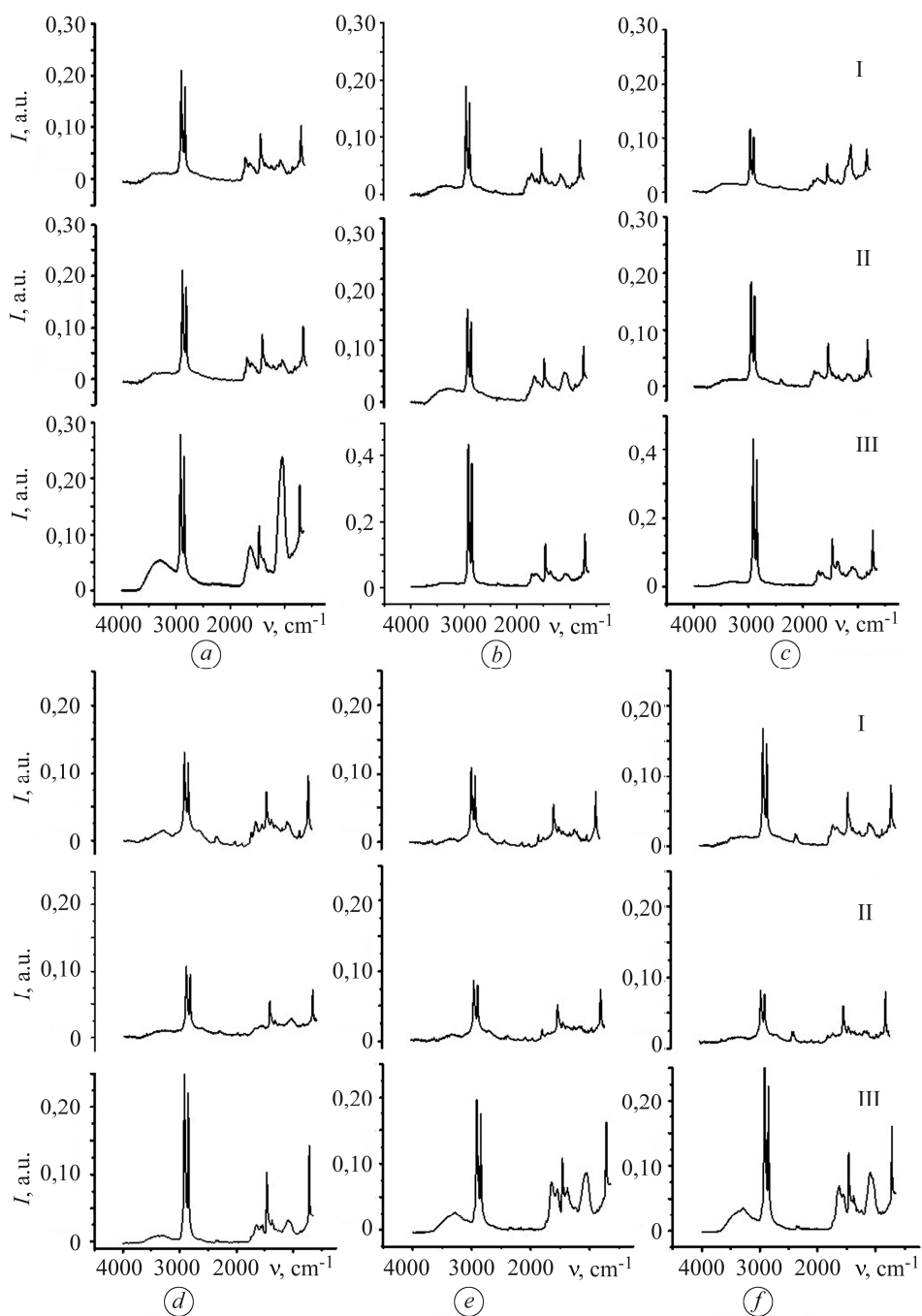


Рис. 2. ІЧ спектри зразків FPE (a-c) та EVA (d-f) за впливу вуглеводеньокиснювальних бактерій: a, d – контроль; b, e – *R. erythropolis* 102; c, f – *B. subtilis* 138. I – 30 days, II – 90, III – 180 days.

Fig. 2. IR spectra of foamed PE (a-c) and EVA (d-f) under the influence of hydrogen-oxidizing bacteria: a, d – control; b, e – *R. erythropolis* 102; c, f – *B. subtilis* 138.

I – 30 days, II – 90, III – 180 days.

На рис. 3e-h наведені ІЧ спектри гуми під впливом сульфатовідновлювальних бактерій *Desulfovibrio* sp. 10, *D. Desulfuricans* DSM642, *D. vulgaris* DSM644. За 30...90 days на ІЧ спектрах гуми під впливом *Desulfovibrio* sp. 10, *D. Desulfuricans* DSM642 спостерігали зростання інтенсивності смуги  $1000\text{ cm}^{-1}$  – коливання

C–O–C зв'язку та зниження інтенсивності смуги  $1400\text{ cm}^{-1}$  – коливання скелета C–C<sup>1</sup>. На 180-ту добу у варіантах з гумою за дії SRB виявили зростання інтенсивності смуги  $1400\text{ cm}^{-1}$  – коливання скелета C–C<sup>1</sup>; наявність смуги  $1730\text{ cm}^{-1}$  у спектрах свідчить про те, що під дією бактерій відбувались окиснювальні процеси. Результати ІЧ спектроскопії зразків гуми під дією *D. vulgaris* DSM644 через 180 days свідчать про окиснювальні процеси в полімерному матеріалі.

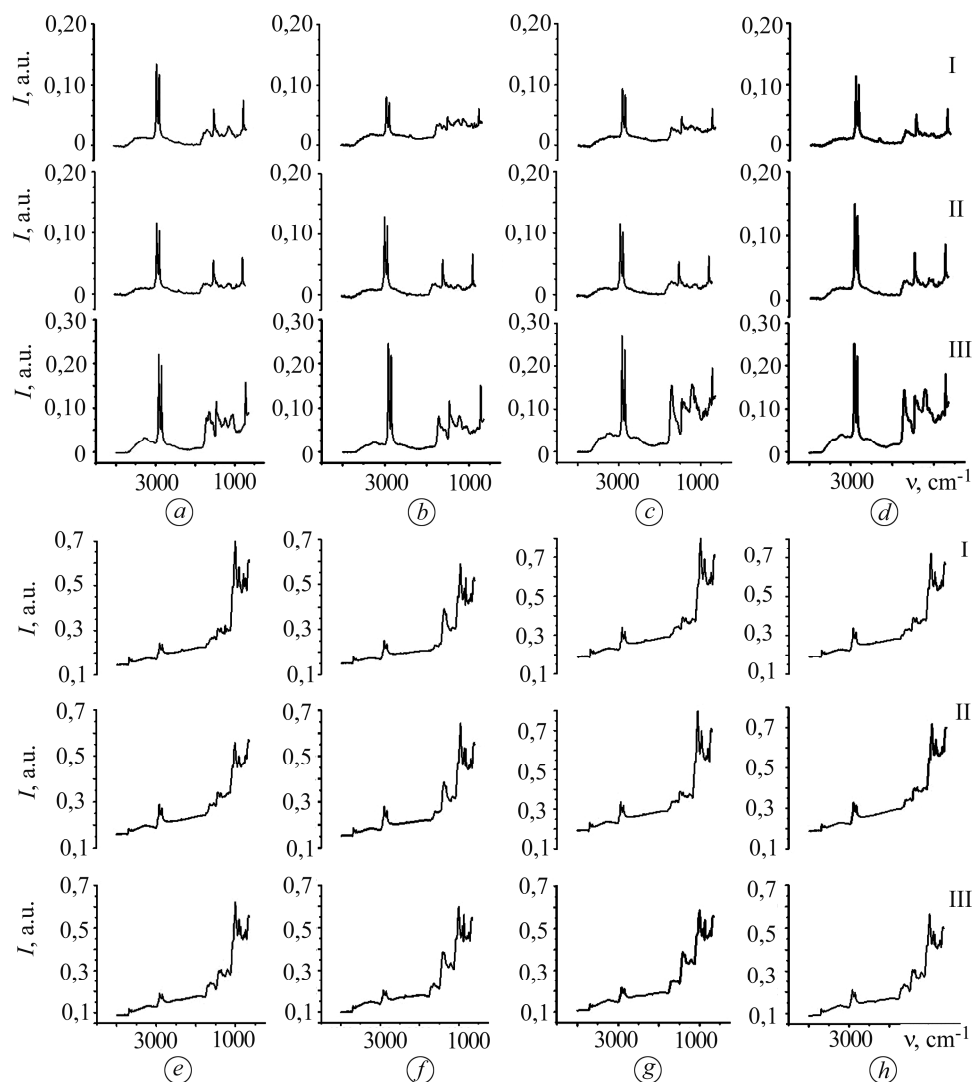


Рис. 3. ІЧ спектри зразків EVA (a–d) та гуми (e–h) за впливу сульфатовідновлювальних бактерій: a, e – контроль; b, f – *Desulfovibrio* sp. 10; c, g – *D. desulfuricans* DSM642; d, h – *D. vulgaris* DSM644 (I – 30 days, II – 90 days, III – 180 days).

Fig. 3. IR spectra of EVA (a–d) and rubber (e–h) under the influence of sulfate-reducing bacteria: a, e – control; b, f – *Desulfovibrio* sp. 10; c, g – *D. desulfuricans* DSM642; d, h – *D. vulgaris* DSM644 (I – 30 days, II – 90 days, III – 180 days).

Порівнюючи результати ІЧ спектроскопії з коефіцієнтами деструкції полімерних матеріалів, можна припустити, що деякі зміни в хімічній структурі полімеру за впливу SRB відбуваються без змін його маси. Отже, згідно зі спектральними характеристиками матеріалів, за впливу штамів *Desulfovibrio* sp. 10, *D. desulfuricans* DSM642 у досліджуваних зразках гуми та EVA відбуваються окиснювальні процеси.



## ВИСНОВКИ

Ензиматична активність бактерій за присутності полімерних матеріалів як єдиних джерел карбону за 30 days культивування така: каталазна – у межах  $5 \pm 0,8 \dots 26,9 \pm 1,5$  U/mg білка для НОВ та  $0,31 \pm 0,01 \dots 4,1 \pm 0,1$  U/mg білка для SRB; ліполітична – від  $5,9 \pm 0,9$  до  $37,1 \pm 1,5$  U/mg білка для НОВ і  $2,54 \pm 0,2 \dots 55,5 \pm 3,1$  U/mg білка для SRB, що вказує на прямий вплив бактерій на полімерні матеріали. Деструкція FPE, EVA і гуми за дії НОВ найбільша на 180-ту добу експерименту. Коефіцієнт деструкції  $K_D$  для FPE –  $7,6 \dots 12,5\%$ , для EVA – від 2,2 до 8,8%, для гуми – від 1,5 до 1,8% залежно від штаму бактерій. Втрати маси зразків полімерів під дією SRB бактерій виявлені на 90-ту добу. Коефіцієнт деструкції FPE у межах  $0,6 \dots 2,9\%$ , для EVA –  $0,21 \dots 0,6\%$ , і відповідно для гуми  $1,2 \dots 2,3\%$ . Згідно зі спектральними результатами, в зразках FPE за дії НОВ відбуваються окиснювальні процеси, а в зразках EVA – деструктивні, а саме руйнування полімерного ланцюга за естерною групою. На зразках гуми змінюється структура скелета. Отримані результати корелюють з визначеним коефіцієнтом біодеструкції матеріалів. За впливу штамів SRB *Desulfovibrio* sp. 10, *D. desulfuricans* DSM642 у досліджуваних зразках відбуваються окиснювальні процеси та змінюється структура ланцюга.

1. *Мікробна корозія підземних споруд* / К. І. Андреюк, І. П. Козлова, Ж. П. Коптева, А. І. Піляшенко-Новохатний, В. В. Заніна, Л. М. Пуріш. – К.: Наук. думка, 2005. – 258 с.
2. *Restrepo-Florez J.-M., Bassi A., and Thompson M. R.* Microbial degradation and deterioration of polyethylene – A review // *Int. Biodeterioration and Biodegradation*. – 2014. – **88**. – P. 83–90.
3. *Влияние полимерных и резинотехнических материалов на углеводородокисляющие бактерии* / Д. Р. Абдулина, Ж. П. Коптева, А. Е. Коптева, М. Я. Вортман // *Микробиология и биотехнология*. – 2019. – **46**, № 2. – С. 51–64.
4. *Morales S., Balagurusamy N., and Herrera R.* Anaerobic biodegradation of polyaromatic hydrocarbons by a sulfate-reducing bacteria ClFd Strain // *Japam*. – 2017. – **11**, № 2. – P. 793–801.
5. *Биоповреждения и защита полимерных материалов* / Е. Л. Пехташева, А. Н. Неверов, Г. Е. Заиков, О. В. Стоянов, С. Н. Русакова // *Вестник Казанск. технол. ун-та*. – 2012. – С. 166–173.
6. *Практикум по микробиологии: Уч. пос. для студентов* / А. И. Нетрусов, М. А. Егорова, Л. М. Захарчук, Н. Н. Колотилова. – М.: Изд. центр “Академия”, 2005. – 608 с.
7. *ГОСТ 14236-81*. Пленки полимерные. Метод испытания. – М.: Гос. комитет СССР по стандартам, 2001. – Действующий с 09.02.1981.
8. *Апробация количественного метода определения липолитической активности с использованием хромогенного субстрата* / В. Л. Айзенберг, В. И. Карпель, С. А. Сырчин, С. А. Седина, А. П. Капичон // *Мікробіол. журн.* – 1995. – **57**, № 5. – С. 84–89.
9. *Метод определения активности каталазы* / М. А. Королюк, Л. И. Иванова, И. Г. Майоров, В. Е. Токарев // *Лабораторное дело*. – 1988. – № 1. – С. 16–18.
10. *Деев И. А., Бурындин А. Н., Ельцов О. С.* Сравнение степени кристалличности полиэтилена и пенополиэтилена // *Вестник Казанск. ун-та*. – 2012. – С. 14–17.
11. *Гоголева О. А.* Каталазная активность углеводородокисляющих бактерий: Автореф. дис. канд. биол. наук. – Оренбург, 2012. – 18 с.
12. *Влияние нефти и нефтепродуктов на активность липазы серой лесной почвы* / Н. А. Киреева, Е. М. Тарасенко, А. А. Шамаева, Е. Н. Новоселова // *Почвоведение*. – 2006. – **8**. – С. 1005–1011.
13. *Влияние липолитической и каталазной активности гетеротрофных бактерий на физико-механические свойства покрытия Поликен 980-25* / Ж. П. Коптева, В. В. Заніна, М. А. Борецкая, А. Е. Коптева, И. А. Козлова // *Мікробіол. журн.* – 2013. – **75**, № 1. – С. 41–47.
14. *Shitilman M. I.* Biodegradation of Polymers // *J. Siberian Federal University. Biology*. – 2015. – № 2. – P. 113–130.

Одержано 05.03.2021