

УДК 579.66:[620.193.8+504.054]

**УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ К ДЕЙСТВИЮ  
МИКРОМИЦЕТОВ В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ**

© 2010 г.

*Д.В. Кряжев, В.Ф. Смирнов, А.Е. Мочалова, О.Н. Смирнова,  
Е.А. Захарова, К.А. Зотов, Л.А. Смирнова*

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

fungo.cem@gmail.com

Поступила в редакцию 02.11.2009

Исследована устойчивость к действию микромицетов 14-и новых полимерных композиций на основе синтетических и природных полимеров. Идентифицированы до вида и выделены в чистую культуру грибы – активные деструкторы данных композиций, рост которых был обнаружен на материалах в природных условиях. Выявлены биостойкие и биоутилизируемые полимерные композиции. Показана зависимость видового состава деструкторов от химического состава композиций.

*Ключевые слова:* полимерные композиции, природные и синтетические полимеры, микромицеты-деструкторы, чистые культуры, видовой состав, микробиологическая стойкость, агрессивные метаболиты.

**Введение**

Биостойкость и биоразлагаемость различных полимерных материалов является важной эколого-технологической проблемой [1]. Один из важнейших аспектов этой проблемы – устранение бытовых отходов и отходов промышленных производств [2]. Известно, что немаловажную роль в процессах деструкции материалов играют микроскопические грибы. Мощность ферментных систем, их разнообразие и лабильность позволяют этой группе живых организмов использовать в качестве источников питания различные полимеры как природного, так и синтетического происхождения [3].

В последнее время большое внимание уделяется получению полимерных композиций на основе природных (хитин, хитозан, крахмал, целлюлоза) и синтетических полимеров. Преимуществом таких материалов является их регулируемая устойчивость к действию микроорганизмов, что позволяет получать композиции как биостойкие, так и, напротив, легко биоразлагаемые.

Важной биотехнологической задачей является поиск эффективных микроорганизмов (микромицетов) – деструкторов полимерных композиций. Целью данной работы являлось выявление и выделение в чистую культуру микроскопических грибов – активных биодеградантов исследуемых композиций, а также сравнение микробной устойчивости материалов в зависимости от их химического состава и видов био-деструкторов.

**Экспериментальная часть**

В качестве объектов исследования были использованы полимерные композиции, состав которых представлен в табл. 1

**Результаты и их обсуждение**

На первом этапе работы ставилась задача выделить из природной среды «дикие» штаммы микроорганизмов, способные участвовать в деструктивных процессах исследуемых полимерных композиций. Моделью природных условий служили условия хранения (складские помещения) одного из предприятий Нижнего Новгорода (влажность 80% и более, температура 28±2°C). С обследуемых материалов в чистые культуры нами были выделены 168 изолятов, относящихся к 3 классам, 4 порядкам, 5 семействам, 27 видам (табл. 2).

Известно, что не все виды грибов, рост которых обнаруживается на полимерных материалах, являются истинными деструкторами, т.е. способными использовать сам материал (его компоненты) в качестве источника питания. На полимерных материалах могут находиться случайные штаммы, рост которых происходит за счет утилизации ими различных органических загрязнений, находящихся на поверхности материалов.

Нами в лабораторных условиях исследованные образцы полимерных композиций были очищены от внешних загрязнений и инокулиро-

Таблица 1

**Истинные деструкторы полимерных композиций, выделенные в природных условиях**

№ образца	Полимерная композиция	Истинные деструкторы
1	Прив. сп. ХТЗ–МА, 1:1	<i>Aspergillus niger</i> <i>Aspergillus terreus</i> <i>Paecilomyces carneus</i> <i>Penicillium martensii</i>
2	Блок-сополимер ХТЗ–МА, 1:1.3	<i>Aspergillus niger</i> <i>Aspergillus terreus</i> <i>Paecilomyces carneus</i> <i>Penicillium martensii</i>
3	Прив. сп. ХТЗ–АА; 1:4.2	<i>Aspergillus flavus</i> <i>Aspergillus terreus</i> <i>Aureobasidium pullulans</i> <i>Paecilomyces carneus</i> <i>Penicillium martensii</i>
4	Смесь прив. сп. ХТЗ–АА + nAA, 1:1.7	<i>Aureobasidium pullulans</i> <i>Paecilomyces carneus</i> <i>Penicillium martensii</i>
5	Прив. сп. ХТЗ–АН, 1:1	<i>Paecilomyces carneus</i> <i>Penicillium cyclopium</i> <i>Penicillium martensii</i>
6	Блок-сп. ХТЗ–МА, солевая форма, 1:1.3	<i>Aspergillus terreus</i> <i>Paecilomyces carneus</i>
7	ПВХ:ХТЗ:пластификатор, 1:0.1:1	<i>Aspergillus flavus</i> <i>Aspergillus terreus</i> <i>Paecilomyces carneus</i>
8	ПВХ:ХТЗ:пластификатор, 1:0.2:1	<i>Paecilomyces carneus</i> <i>Penicillium cyclopium</i> <i>Penicillium martensii</i>
9	ПВХ:крахмал:пластификатор, 1:0.5:1	<i>Alternaria alternata</i> <i>Aureobasidium pullulans</i>
10	ПВС:крахмал, 1:0.25	<i>Aspergillus niger</i> <i>Aspergillus terreus</i> <i>Penicillium cyclopium</i>
11	ПВХ:опилки:пластификатор, 1:0.2:1	<i>Chaetomium globosum</i> <i>Cladosporium herbarum</i> <i>Trichoderma viride</i>
12	ПВХ:опилки:пластификатор, 1:0.5:2	<i>Aspergillus flavus</i> <i>Trichoderma koningii</i> <i>Trichoderma viride</i>
13	ПВХ:этилметилцеллюлоза:пластификатор, 1:0.2:1	<i>Aspergillus terreus</i> <i>Penicillium funiculosum</i> <i>Penicillium cyclopium</i>
14	ПВХ:оксиэтилцеллюлоза:пластификатор, 1:0.2:1	<i>Aspergillus terreus</i> <i>Penicillium purpurogenum</i>

Таблица 2

**Видовой состав микромицетов, выделенных с полимерных композиций в природных условиях**

<i>Alternaria humicola</i>	<i>Botryosporium longibrachiatum</i>	<i>Penicillium cyclopium</i>
<i>Alternaria alternata</i>	<i>Botrytis terrestris</i>	<i>Penicillium fellutanum</i>
<i>Aspergillus flavus</i>	<i>Chaetomium globosum</i>	<i>Penicillium funiculosum</i>
<i>Aspergillus niger</i>	<i>Cladosporium herbarum</i>	<i>Penicillium lanosum</i>
<i>Aspergillus sydowi</i>	<i>Fusarium culmorum</i>	<i>Penicillium martensii</i>
<i>Aspergillus terreus</i>	<i>Fusarium oxysporum</i>	<i>Penicillium purpurogenum</i>
<i>Aspergillus ustus</i>	<i>Monilia sitophila</i>	<i>Stemphylium macrosporoideum</i>
<i>Aspergillus versicolor</i>	<i>Mucor globosus</i>	<i>Trichoderma koningii</i>
<i>Aureobasidium pullulans</i>	<i>Paecilomyces carneus</i>	<i>Trichoderma viride</i>

## Устойчивость полимерных композиций к диким культурам микромицетов

№ образца (номера образцов соответствуют представленным в табл. 2)	Виды грибов/рост в банках												
	<i>Tr. koningii</i> НУ-Г3/5	<i>Tr. viride</i> НУ-Г3/2	<i>Raec. carneus</i> НУ-Г3/15	<i>P. martenii</i> НУ-Г3/12	<i>A. terreus</i> НУ-Г3/10	<i>A. niger</i> НУ-Г3/1	<i>A. flavus</i> НУ-Г3/3	<i>Aureobas. pullulans</i> НУ-Г3/8	<i>P. cycloporium</i> НУ-Г3/4	<i>Alt. alternata</i> НУ-Г3/2	<i>Chaet. globosum</i> НУ-Г3/11	<i>P. funiculosum</i> НУ-Г3/7	<i>P. purpurogenum</i> НУ-Г3/13
1	1	1	3	3	3	3	3	2	2	1	1	2	2
2	1	2	3	3	4	3	2	1	1	2	1	2	1
3	1	1	2	2	2	1	2	2	1	1	0	1	0
4	1	1	2	2	1	1	1	2	0	1	0	1	0
5	1	2	4	4	3	2	1	2	4	1	1	1	1
6	0	1	2	2	1	1	0	1	0	1	0	1	0
7	0	1	2	1	2	0	3	1	1	0	1	0	1
8	1	1	2	2	1	1	2	1	1	1	0	1	1
9	0	1	1	1	0	1	1	2	1	2	0	1	0
10	1	2	2	1	5	4	3	2	4	2	2	2	1
11	1	2	1	1	1	0	1	0	1	1	2	0	0
12	2	2	0	1	1	0	2	0	0	0	2	1	0
13	1	1	0	1	2	0	1	0	2	0	1	2	0
14	1	1	0	0	2	0	1	0	1	0	1	0	2

ваны спорами изолятов грибов, выделенных с соответствующих материалов в чистую культуру. Как видно из табл. 1, истинными деструкторами полимерных материалов оказались только штаммы микромицетов, относящихся к 13 видам, тогда как рост других штаммов, относящихся к 14 видам, происходит за счет внешних загрязнений.

Сравнение видового состава истинных деструкторов с химическим строением исследуемых полимеров (табл. 1) показало следующее. На всех видах композиций, содержащих хитозан, наблюдался рост *Paecilomyces carneus* и *Penicillium martensii*. Известно, что эти грибы характеризуются высокой ферментативной активностью гликозидаз (хитиназ и хитозаназ), что позволяет им успешно утилизировать хитозан. Грибы *Aspergillus terreus*, *A. niger* известны как мощные продуценты эстераз, этим, вероятно, и объясняется их рост на материалах, содержащих метилакрилат и поливиниловый спирт. Высокая активность протеолитических ферментов и ряда оксидоредуктаз (каталаза, пероксидаза, фенолоксидаза) характерна для *Aspergillus flavus*, *A. terreus*, *Aureobasidium pullulans*. Это объясняет их рост на полиамидных и поливинилхлоридных композициях. *Trichoderma viride*, *Penicillium cyclopium*, *P. purpurogenum* отличаются высокоактивным комплексом целлюлитических ферментов, поэтому рост представителей этих видов биохимически обоснован на композициях, содержащих целлюлозу. Следует отметить, что среди видов грибов – природных деструкторов выявлены виды, которые используются при стандартных испытаниях (стандартные тест-культуры) полимерных материалов на устойчивость к действию микроскопических грибов по ГОСТ 9.049–75(91) [4].

Ранее нами было показано, что 14 новых полимерных композиций на основе синтетических и природных полимеров способны проявлять различную устойчивость к действию стандартных культур микромицетов по ГОСТ 9.049–75(91). В частности, все композиции на основе ПВХ, полученные по пластизольной технологии с включением других биodeградируемых компонентов, оказались высокоустойчивым субстратом для тест-культур (образцы № 7–9 и № 11–14). Блок-сополимер хитозана в солевой форме и метилакрилата (образец № 6) проявил высокую устойчивость к действию микроскопических грибов. Напротив, композиции на основе хитозана и метилакрилата (образцы № 1 и № 2) по отношению к большинству тест-культур являются легко биоутилизируемыми. Также легко утилизируемыми грибами компо-

зициями были: сополимер хитозана и акрилонитрила (образец № 5), смесь поливинилового спирта с крахмалом (образец № 10). В качестве активных деструкторов композиций выступали культуры *Aspergillus niger*, *A. terreus*, *Penicillium cyclopium*, *P. chrysogenum*, *Trichoderma viride*.

Представляло интерес сравнить способность исследуемых полимерных композиций использоваться в качестве источника питания стандартными и «дикими» культурами микромицетов. В этих опытах нами использовались наиболее активные «дикие» штаммы грибов, рост которых наблюдался на исследуемых полимерных композициях. Результаты данных исследований представлены в табл. 3.

Полученные результаты показывают, что тенденция устойчивости полимерных композиций различного состава к действию штаммов «диких» микромицетов аналогична действию на полимерные композиции стандартных тест-культур грибов. Однако следует отметить, что дикие штаммы проявили более низкие деструктивные способности по сравнению со стандартными тест-культурами грибов. Исключение составлял гриб *Aspergillus flavus*, который в ряде случаев вызывал более интенсивную деструкцию исследуемых полимеров по сравнению со стандартными культурами. Таким образом, «дикие» штаммы микромицетов наряду со стандартными культурами могут быть рекомендованы для использования в биотехнологических процессах, связанных с разработкой методов биоутилизации отходов на основе синтетических и природных полимеров.

### Заключение

Выявлены и выделены в чистые культуры 43 штамма диких микромицетов, способных участвовать в деструкции полимерных композиций на основе синтетических и природных полимеров. Показано, что не все штаммы грибов, рост которых наблюдался в природных условиях, являются истинными деструкторами исследованных материалов. Большая часть из них способна осуществлять свой рост за счет внешних загрязнений.

Выполнено сравнение устойчивости композиций к действию микромицетов («диких» и стандартных) культур. Показано, что среди смешанных композиций имеются как биостойкие, так и биоутилизируемые. Степень биостойкости композиций приблизительно одинакова при действии как «диких», так и стандартных культур, хотя у последних деструктивные способности более ярко выражены. Установлено, что грибостойкость композиций может быть связа-

на как с их химической рецептурой, так и с видовым составом микромицетов-деструкторов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)» в рамках проекта № 1056.*

*Список литературы*

1. Легонькова О.А., Сухарева Л.А. Тысяча и один полимер от биостойких до биоразлагаемых. М.: РадиоСофт, 2004. 272 с.

2. Пономарева В.Т., Лихачева Н.Н., Ткачик З.А. Использование пластмассовых отходов за рубежом // Пластические массы. 2002. № 5. С. 44–48.

3. Васнев В.А. Биоразлагаемые полимеры // Высокомолек. соед. Сер. Б. 1997. Т. 39. № 12. С. 2073–2086.

4. ГОСТ 9.048-75–ГОСТ 9.055-75. Методы испытаний на микробиологическую устойчивость, единая система защиты от коррозии и старения материалов и изделий. М.: Гос. ком. стандартов Совета министров СССР, 1978. 63 с.

**STABILITY OF SYNTHETIC AND NATURAL POLYMER COMPOSITE MATERIALS  
TO THE ACTION OF MICROMYCETES UNDER NATURAL CONDITIONS**

*D.V. Kryazhev, V.F. Smirnov, A.E. Mochalova, O.N. Smirnova, E.A. Zakharova, K.A. Zotov, L.A. Smirnova*

The resistance of 14 new synthetic and natural polymer compositions to the micromycete action has been studied. Active micromycetes-destructors whose growth has been found on the compositions under natural conditions have been identified to the species level and isolated in pure culture. Bio-resistant and bio-utilizable polymeric compositions have been revealed. The dependence of species composition of destructors on chemical composition of polymer compositions has been shown.

*Keywords:* polymer compositions, natural and synthetic polymers, micromycetes-destructors, pure cultures, species composition, microbiological resistance, aggressive metabolites.