

Воробьева Е.В.¹, Попов А.А.^{2,3}

¹ГГУ им. Ф. Скорины, Гомель, Беларусь

²ИБХФ РАН, Москва, Россия

³РЭУ им. Г. В. Плеханова, Москва, Россия

ИЗМЕНЕНИЕ АКТИВНОСТИ ПОЛИФЕНОЛОКСИДАЗЫ И АГРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЧВЫ ПРИ ЕЕ ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОЛИМЕРНЫМИ ПЛЕНКАМИ

Аннотация: Проведен модельный эксперимент по загрязнению почвы полиэтиленовыми пленками с оксодобавками, ускоряющими биоразложение полимера. В качестве компонентов оксодобавок использовали металлы переменной валентности (дисперсные металлы медь, цинк, железо) и антиоксидант (аскорбиновая кислота, лимонная кислота). Продолжительность эксперимента 8 месяцев. Полимерные плёнки в почве не оказали существенного влияния на значения ОВП, но снизили её гидролитическую кислотность. В пробах почвы с полиэтиленовыми плёнками активность фермента полифенолоксидазы значительно уменьшилась по сравнению с контрольной пробой. Выявлена взаимосвязь между составом оксодобавок пленок и активностью полифенолоксидазы.

Ключевые слова: полиэтилен, биоразложение, загрязнение почв, оксодобавки, тяжелые металлы, почвенные ферменты, полифенолоксидаза, окислительно-восстановительный потенциал почвы, гидролитическая кислотность

CHANGES IN THE ACTIVITY OF THE POLYPHENOLOXIDASE AND AGROCEMICAL INDICATORS OF THE SOIL WHEN IT IS CONTAMINATED WITH POLYMER FILMS

Abstract: A model experiment was carried out on soil contamination with polyethylene films contained oxo-degradable additives that accelerate the polymer biodegradation. Metals of variable valence (dispersed metals copper, zinc, iron) and antioxidant (ascorbic acid, citric acid) were used as components of oxo-degradable additives. The films were kept in the soil for 8 months. Polymer films in the soil did not have a significant effect on the ORP values, but reduced its hydrolytic acidity. The activity of the polyphenol oxidase enzyme in soil samples contained polyethylene films was significantly decreased compared to the control sample. The relationship between the composition of oxo additives in films and the activity of polyphenol oxidase was revealed.

Keywords: polyethylene, biodegradation, soil contamination, oxo-degradable additives, heavy metals, soil enzymes, polyphenol oxidase, soil redox potential, hydrolytic acidity.

При неправильном обращении с пластиковыми отходами – сборе, переработке, сортировке – вероятность их попадания в почву достаточно велика. С одной стороны, богатый микробный консорциум и микрофлора почвы способствуют разложению полимерных материалов [1], по этой причине ряд стандартных испытаний или тестов по биodeградации проводят в почве (например, BS 8472-2000 Великобритания). С другой стороны, пластиковые отходы существенно нарушают аэрацию, добавки к полимерам зачастую являются вредными веществами, губительными для микроорганизмов [2], что актуализирует вопросы рационального природопользования почвами при биodeградации полимеров.

Важными агрохимическими показателями почв являются pH, гидролитическая кислотность, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП). В качестве датчиков биологического состояния и микробного статуса почвы используют ферментативную активность почвенных ферментов. Внеклеточные почвенные ферменты в основном являются представителями классов оксиредуктаз и гидролаз.

Цель работы - изучить изменение активности полифенолоксидазы (класс оксиредуктаз) и агрохимических показателей почвы при ее искусственном загрязнении полиэтиленовыми пленками с оксодобавками.

В отличие от природных биоразлагаемых полимеров, в синтетические полимеры вводят добавки, активизирующие процессы окисления – оксодобавки. Оксодобаки для полиолефинов обычно включают в себя катализатор окисления (металл переменной валентности или его соединение) и антиоксидант, который ограничивает каталитическое действие металла в период эксплуатации материала или изделия из него. В исследованиях полимерные пленки получали методом термического прессования, в качестве компонентов оксодобавок использовали металлы переменной валентности (дисперсные металлы: медь, цинк, железо) и антиоксидант (аскорбиновая кислота, лимонная кислота). Дерново-подзолистая почва была отобрана на территории п. Большевик (Гомельская область, РБ). Пробы почвенных образцов отбирались из горизонта 0-30 см, исключая дерновину, средняя проба составлялась из пяти точечных отборов. Навески высушенной и просеянной почвы были распределены по емкостям объемом 500 мл, затем в полученные пробы почв вертикально помещали 3 полиэтиленовые пленки, общая площадь поверхности полимера в одной пробе составляла 500 см². Выдержка пленок в почве – 8 месяцев, режим полива – 1 раз в неделю.

Активность полифенолоксидазы определяли титриметрическим методом (йодометрическое титрование) и выражали в миллилитрах 0,01 н раствора йода, израсходованного на титрование фильтрата, соответствующего 1 грамму почвы [3]. Гидролитическая кислотность почвенных вытяжек (мг-экв/100 г) определялась кислотно-основным титрованием. Значения pH, ОВП определены потенциометрическим

методом с использованием хлорсеребряного, стеклянного (для измерения рН) и платинового (для измерения ОВП) электродов.

Микроскопические исследования пленок по окончании эксперимента подтвердили деструкцию материала: пленки стали более мутными (увеличение аморфной фазы), на поверхности пленок трещины, плотная адгезия почвенных частиц. В ИК-спектрах пленок отмечены изменения, которые указывают на развитие начальных деструктивных окислительных процессов. В частности, увеличивается оптическая плотность полос 1715-1745 см⁻¹ (накопление карбонильных групп), 1570-1620 см⁻¹ (непредельные и сопряженные структуры), 3600 см⁻¹ (гидроксильные группы).

Проведен сравнительный анализ гидролитической кислотности, рН и окислительно-восстановительного потенциала проб почвы до и после эксперимента (таблица 1).

Таблица 1. Агрохимические показатели проб почвы при загрязнении полиэтиленовыми пленками с оксодобавками (средние значения, n=5)

Состав полиэтиленовых пленок в пробах почвы	рН	ОВП, мВ	Гидролитическая кислотность, мг-экв/100 г
<i>Контрольная проба</i>	6,91	300	5,3
ПЭ+1% лим. к-та	6,93	254	3,8
ПЭ+3% лим. к-та	6,94	254	3,1
ПЭ+5% лим. к-та	7,06	253	3,3
ПЭ+1% аск. к-та	6,84	246	4,7
ПЭ+3% аск. к-та	7,04	247	3,9
ПЭ+5% аск. к-та	6,97	256	3,7

Как мы видим, в пробах почв с полиэтиленовыми пленками, гидролитическая кислотность уменьшилась. Полученный результат мы объясняем адсорбцией ионов водорода на полимерной пленке, из-за образования полярных связей в полимере при окислении. Отметим, что при дальнейшем окислении и минерализации (до H₂O и CO₂) возможно увеличение кислотности почв. Изменения значений ОВП почвы не являются значимыми и окислительно-восстановительную характеристику почвы не меняют.

Активность полифенолоксидазы в контрольной пробе почвы без полиэтиленовых пленок составила **0,36 ± 0,06** ед. (мл 0,01 н I₂ на грамм почвы). Результаты исследований активности полифенолоксидазы в пробах почв после загрязнения полиэтиленовыми плёнками с оксодобавками представлены в таблице 2.

Таблица 2. Активность полифенолоксидазы в пробах почвы при загрязнении полиэтиленовыми пленками с оксодобавками (средние значения, n=5)

Состав оксодобавок полиэтиленовых пленок	Активность фермента (ед.), мл 0,01н I ₂ на грамм почвы	Состав оксодобавок полиэтиленовых пленок	Активность фермента (ед.), мл 0,01н I ₂ на грамм почвы
1% лим. к-та + 1% Cu	0,17 ± 0,03	1% аск. к-та + 1% Cu	0,15 ± 0,03
1% лим. к-та + 1% Zn	0,22 ± 0,02	1% аск. к-та + 1% Zn	0,13 ± 0,02
1% лим. к-та + 1% Fe	0,33 ± 0,05	1% аск. к-та + 1% Fe	0,09 ± 0,03
3% лим. к-та + 1% Cu	0,07 ± 0,02	3% аск. к-та + 1% Cu	0,17 ± 0,05
3% лим. к-та + 1% Zn	0,22 ± 0,04	3% аск. к-та + 1% Zn	0,23 ± 0,04
3% лим. к-та + 1% Fe	0,26 ± 0,06	3% аск. к-та + 1% Fe	0,07 ± 0,04
5% лим. к-та + 1% Cu	0,06 ± 0,02	5% аск. к-та + 1% Cu	0,28 ± 0,04
5% лим. к-та + 1% Zn	0,20 ± 0,06	5% аск. к-та + 1% Zn	0,36 ± 0,06
5% лим. к-та + 1% Fe	0,20 ± 0,07	5% аск. к-та + 1% Fe	0,17 ± 0,05

Как мы видим, активность фермента уменьшилась, в некоторых пробах значительно – в 5-6 раз. Данные показывают, что на активность ферментов влияют металлы, содержащиеся в оксодобавках полимерных пленок, контактирующих с почвой. Если в составе добавки применялась лимонная кислота, то ингибирующее влияние металлов в составе оксо-добавок на активность фермента можно представить в виде ряда $Cu > Zn \geq Fe$. В пробах почв, содержащих полимерные пленки с добавками аскорбиновой кислоты ряд ингибирующего влияния металлов: $Fe > Cu > Zn$.

Таким образом, активность фермента полифенолоксидазы весьма чувствительна к внесению в почву полиэтиленовых плёнок с оксодобавками, ее активность в отдельных пробах снижалась в 6 раз (загрязнение грунта пленками, содержащими лимонную кислоту и медь). Влияние металлов в составе оксодобавок на активность полифенолоксидазы зависит от второго органического компонента оксо-добавки. Установлено, что при внесении пленок в почву ее ОБП изменяется незначительно, но отмечено снижение гидролитической кислотности.

Список литературы:

1. Huang D., Xu Y., Lei F., Yu X., Ouyang Z., Chen Y., Jia H., Guo X. Degradation of polyethylene plastic in soil and effects on microbial community composition // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – № 416. – P. 126173.
2. Groh K. J., Backhaus T., Carney-Almroth B., Geueke B., Inostroza P. A., Lennquist A., Leslie H. A., Maffini M., Slunge D., Trasande L., Warhurst A. M., Muncke J. Overview of known plastic packaging-associated chemicals and their hazards // Science of the total environment. – 2019. – № 651. – P. 3253–3268.
3. Хазиев, Ф. Х. Методы почвенной энзимологии / Ф. Х. Хазиев. – Наука, 1990. – 189 с.