

КОМПОСТИРУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ И МЕТОДЫ ИХ ОЦЕНКИ

NEW GENERATION COMPOSTABLE MATERIALS AND METHODS FOR ITS EVALUATION

A. Shestel
A. Gavretskaya
N. Molodkina
E. Nikolaev
I. Naumov

Summary: The world community is currently being concerned about the problem of plastic pollution. Switching to alternative biodegradable materials could be a key solution. The article considers the development of a methodology for obtaining compostable materials from SMR (secondary material resources). Among the components used is the natural polysaccharide chitosan, obtained from waste from the processing of crustaceans. Comparative characteristics of chitosan received from various SMR are given. In the course of the work, an installation was created to evaluate the degree of biodegradation of materials under aerobic composting conditions. The introduction of this equipment, which has no analogues on the Russian market, will make the assessment of biodegradability accessible to a wider range of people and can serve as a starting point for the introduction of certification.

Keywords: pollution, biodegradation, technique, installation, chitosan.

Шестель Анастасия Александровна

Университет ИТМО

shestel@mail.ru

Гаврецкая Анастасия Викторовна

Университет ИТМО

gavretskaya@yandex.ru

Молодкина Нелли Ринатовна

Кандидат технических наук, доцент,

Университет ИТМО

molodkinanelli@gmail.com

Николаев Евгений Михайлович

Аспирант, Университет ИТМО

nikolaev_evgeniy_97@mail.ru

Наумов Игорь Александрович

Инженер, Университет ИТМО

Prof.Naumov@mail.ru

Аннотация. Проблема пластикового загрязнения к настоящему моменту рассматривается всем мировым сообществом. Ключевым решением может стать переход на альтернативные биоразлагаемые материалы. В статье рассмотрена разработка методики получения компостируемых материалов из ВМР (вторичных материальных ресурсов). Среди используемых компонентов природный полисахарид хитозан, полученный из отходов от переработки ракообразных. Приведены сравнительные характеристики хитозана, выделенного из различных ВМР. В ходе работы была создана установка для проведения оценки степени биodeградации материалов в условиях аэробного компостирования. Внедрение данного оборудования, не имеющего аналогов на российском рынке, позволит сделать оценку биodeградируемости доступной для более широкого круга лиц и может послужить отправной точкой к введению сертификации.

Ключевые слова: загрязнение, биodeградация, методика, установка, хитозан.

В начале 2022 года в Найроби была одобрена резолюция, которая должна стать отправной точкой на пути борьбы с пластиком в глобальном масштабе. Данное решение было принято на 5 сессии Ассамблеи ООН по окружающей среде, где 175 представителей поддержали соглашение. Итогом резолюции должен стать документ, который ограничит бесконтрольное производство пластика и будет способствовать снижению пластикового загрязнения. Предполагается, что данный документ охватит весь жизненный цикл пластика. В данной резолюции подчеркивается необходимость создания устойчивых альтернатив и экологичного проектирования материалов, чтобы они могли повторно использоваться, восстанавливаться или утилизироваться.

Альтернативными материалами, которые могут быть утилизированы без образования отходов, являются биоразлагаемые пластики. Данный подход особенно актуа-

лен для индустрии упаковки, поскольку их эксплуатация в данной отрасли позволяет снизить экологическую нагрузку на окружающую среду. Одним из главных определяющих показателей для повсеместного производства и использования биоразлагаемых материалов является их стоимость, определяющая экономическую эффективность замены традиционных пластиков.

Экономические предпосылки развития упаковочной отрасли в Российской Федерации, интерес и готовность со стороны бизнеса к переходу на альтернативные пластики, внедрение отдельного сбора на разных уровнях, а также изучение принципов переработки органических отходов обуславливают повышенный интерес к разработке новых биоразлагаемых, в частности, компостируемых материалов.

Основным преимуществом использования компостируемой упаковки для пищевых продуктов является

его возможность утилизации вместе с пищевыми отходами в процессе аэробного промышленного компостирования, в результате чего получают органическое удобрение с содержанием большого процента органического углерода и доступной формы азота [1]. В процессе промышленного компостирования с использованием интенсивных технологий исключается негативное воздействие на окружающую среду, так как отсутствуют токсичные вещества в составе поступающих на компостирование отходов.

Применение вторичных материальных ресурсов (ВМР) для производства компостируемых пластиков не только наносит меньший вред окружающей среде, но и является экономически оправданным, что подтверждается созданием биржи ВМР. Среди ВМР чаще всего сейчас используют солому, щепу, опилки и шелуху продуктов растениеводства, данные вторичные ресурсы могут являться сырьем для производства компостируемых материалов. Также большой объем образования данных видов ВМР и их низкая стоимость делают их перспективным сырьем. Примером ВМР с высоким потенциалом применения являются отходы от разделки ракообразных, которые являются источником ценного компонента — хитина. Хитозан, который является производным хитина, обладает высокими бактерицидными свойствами, биосовместимостью, что делает его перспективным сырьем для производства компостируемых материалов, которые могут контактировать с пищевыми продуктами. Применение данных материалов позволит снизить негативное воздействие на окружающую среду. Стоит отметить, что в процессе утилизации будет образовываться компост высокого качества, который в последующем может быть применен в агрономических целях.

При разработке материала принципиально важно иметь возможность определять способность к биодеградации в условиях аэробного компостирования. При этом данную оценку необходимо проводить на этапе подбора сырья и проверки полученных образцов, что привело к необходимости изучения существующих методик и оборудования.

В мировой практике существует ряд методик, позволяющих проводить оценку биоразлагаемости материала, в том числе в условиях компостирования. Они приведены в ISO 14855-1, ISO 14855-2, ISO 16929, ISO 20200 и OECD 310, OECD 311. При этом на основе данных стандартов осуществляют сертификацию, подтверждающую отношение пластика к конкретному классу. Данные стандарты являются базой для ряда ГОСТов в РФ: ГОСТ Р 57224-2016, ГОСТ Р 57219-2016, ГОСТ Р 57226-2016, ГОСТ Р 57225-2016, ГОСТ 32433-2013 и ГОСТ 32475-2013 [2-7]. Они были рассмотрены с целью создания установки позволяющей проводить исследование и оценку биодеградации материала в условиях компостирования.

ГОСТ 32433-2013 представляет собой аналог метода Штурма. Именно по этому стандарту работают всего две лаборатории в РФ, что значительно ограничивает возможность проведения оценки. Методика базируется на изучении кинетики выделения CO_2 из системы, содержащей погруженный в суспензию микроорганизмов-деструкторов образец испытываемого материала. В качестве поглотителя CO_2 используют $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или NaOH . Процесс проведения оценки включает в себя помещение исследуемого материала в буферную минеральную среду, инокулированную смешанной средой микроорганизмов. При этом исследуемый образец должен являться единственным источником углерода. Одновременно проводят такое же исследование только с минеральной средой, без образца. В процессе исследования измеряют количество диоксида углерода, выделившееся при полном аэробном биоразложении образца материала. При этом из количества CO_2 , полученного в тестовом сосуде, вычитают количество CO_2 , выделившееся в сосуде с минеральной средой. По полученным данным определяют степень биоразложения. К недостаткам данной методики можно отнести низкую воспроизводимость, невозможность оценки воздействия на материал сложных ассоциаций микроорганизмов и биологических сред. Однако преимуществом рассматриваемого метода является его оперативность (около 28 суток).

При подробном изучении методик были выявлены особенности, не позволяющие применять их для полноценной экспертной оценки. Например, ГОСТ Р 57226-2016 и ГОСТ Р 57225-2016 позволяют определить степень разложения, но не позволяют оценить протекают ли процессы под воздействием микроорганизмов или разложение протекает под воздействием физических факторов окружающей среды. Для исследования, проводимого по ГОСТ Р 57224-2016, применяют дорогостоящее и сложное в эксплуатации оборудование, при этом длительность проведения процесса является значительной.

На основании проведенного анализа выбран наиболее подходящий метод лабораторного определения степени биодеградации. Методика в соответствии с ГОСТ 57219-2016 является наиболее информативной с точки зрения получения данных о компостируемости материалов, а также оптимальной по временным рамкам проведения исследования. Этот стандарт предлагает способ инструментального анализа, при этом готовых решений на рынке нет, в связи с чем было принято решение о создании установки на основе описанной схемы. Методика, описанная в данном стандарте, основывается на гравиметрическом методе анализа, проведение которого не требует дорогостоящего и сложного оборудования. Также гравиметрический анализ характеризуется простотой и высокой точностью.

Разработанная лабораторная установка не имеет аналогов на территории РФ, однако на мировом рынке есть аналог японского производства — MODA-9, MODA-6, MODA-4, соответствующий ISO 14855-2. Таким образом, создание данной установки позволяет обеспечить импортозамещение. Выход данной установки на российский рынок позволит сделать проведение анализа доступным для широкого круга производителей, что будет способствовать внедрению сертификации. Данный фактор приведет к повышению доверия покупателей к потребляемой продукции и повысит на нее спрос, что положительно скажется на экономической стороне вопроса.

Для разработки альтернативного композитного материала использовались такие ВМР как рисовая шелуха и отходы от разделки ракообразных. Рисовая шелуха представляет собой отход, образующийся при переработке риса, содержание кремния составляет 20–25 %. Шелуху измельчали для получения размера частиц 2–2,5 мм в количестве не менее 80% от общей массы. Отходы от разделки ракообразных были представлены панцирем головогруды дальневосточного краба (*Paralithodes camtschaticus*) и северной креветки (*Pandalus borealis*), исходное сырье измельчали до частиц размером 1,5–2 мм.

С целью получения компостируемых материалов, которые могут контактировать с пищевыми продуктами, подготавливали 2 компонента — формовочный раствор и базовую подложку.

Для получения базовой подложки была взята методика авторов Maheswari, С. и др. с внесенными модификациями [8]. Базовая подложка представляет собой компостируемый композит, получаемый в процессе полимеризации крахмала с включением в качестве наполнителя измельченной рисовой шелухи. Для ее получения массу из просеянной рисовой шелухи, воды и картофельного крахмала в соотношении 20:60:20 масс.% полимеризовали при температуре 102–105° в СВЧ-печи. Для создания однородной подложки полученную смесь перемешивали и придавали ей форму тарелки.

Применение хитозана рассматривали в качестве компонента пленочного покрытия, обеспечивающего барьерные свойства продукции. С этой целью проводили получение хитозана из отходов ракообразных.

Для получения хитина и хитозана за основу была взята методика, описанная в работе Zainol Abidin NA и Kormin F [9]. Модифицированная методика представляет собой следующую последовательность действий. Параметры проведения процессов для получения полисахаридов представлены в таблице 1. Навеску измельченного дальневосточного краба/северной креветки

помещали в раствор NaOH. Все расчеты производили на массу сухого вещества. Затем смесь помещали в колбонагреватель, процесс продолжали при нагреве и постоянном перемешивании. Полученную смесь отфильтровали, осадок промывали (рН=7–8). Затем с полученным осадком данную стадию повторили еще раз, при этом время обработки изменяли. Полученную смесь отфильтровывали, осадок промывали до рН=7–8. После стадии депротенирования (ДП) проводилась стадия деминерализации (ДМ). Для ее проведения, полученный образец помещали в раствор H₂SO₄. Процесс проводили при постоянном перемешивании и нагреве. Полученный хитин отфильтровывали и промывали до реакции среды рН=6–7. Для придания образцу товарного вида проводили отбелку. Для этого хитин помещали в раствор H₂O₂. Данная стадия проводится при постоянном перемешивании, нагреве. Затем для получения хитозана, проводят реакцию деацетилирования (ДА) хитина путем обработки его концентрированным раствором NaOH. Полученный хитозан промывают до реакции среды рН=7. Данный хитозан использовали для получения покрытий на его основе.

Таблица 1.

Параметры проведения процессов

Стадии получения	t, °C	Время, ч	Сырье: жидкость	Концентрация реагентов
Исходное сырье — краб дальневосточный				
ДП1	80±5	2	1:10	2 % NaOH
ДМ	50±5	0,7	1:10	5 % H ₂ SO ₄
Отбеливание	80±5	1	1:10	5 % H ₂ O ₂
ДА	120	1,5	1:10	40 % NaOH
Исходное сырье — креветка северная				
ДП1	60±5	1,5	1:5	2 % NaOH
ДП2	60±5	1	1:5	2 % NaOH
ДМ	40±5	2	1:5	3 % H ₂ SO ₄
Отбеливание	70±5	1	1:10	5 % H ₂ O ₂
ДА	120	2	1:10	50 % NaOH

Источник: Составлено авторами

Полученные образцы исследовали на зольность (А) и степень деацетилирования (СД), а также определяли выход продукта. Определение зольности проводили в соответствии с методикой ГОСТ 7636-85 [10]. Определение СД проводили в соответствии с методикой потенциометрического титрования, описанной Кучиной Ю.А. [11]. Выход продукта определяли как отношение массы сухого полученного хитозана к массе исходного сухого сырья. Результаты исследований характеристик полученных образцов хитозана приведены в таблице 2.

На основании проведенных исследований образцов хитозана из разных сырьевых источников можно сде-

лать вывод о целесообразности использования отходов от очистки креветок в качестве ВМР. Как продемонстрировали результаты исследований, характеристики хитозана, полученного из креветки, не уступают показателям хитозана из краба, представляющего собой традиционное сырье. Так зольность хитозана из креветки ниже на 7 %, чем из краба, что является положительным фактором. Не менее важен показатель СД хитозана, позволяющий оценить глубину протекания реакции. Так данный показатель хитозана на основе креветки превышает значение крабового хитозана почти на 10 %. Несмотря на распространенное использование отходов от разделки дальневосточного краба в качестве сырья для производства хитозана, так же есть возможность применения отходов от очистки северной креветки в качестве сырьевой базы, поскольку данный отход является распространенным и имеет меньшую стоимость.

Таблица 2.

Параметры полученного хитозана

Исходное сырье	А, %	СД, %	Выход, %
Краб дальневосточный	31,40	65,83	19,51
Северная креветка	24,34	75,24	12,52

Источник: Составлено авторами

С целью получения формовочного раствора была взята методика авторов Gao L и др. с внесенными изменениями [12]. Формовочный раствор включает в себя полимеризованный крахмал, раствор хитозана в органической кислоте с добавлением пластификатора. При получении формовочного раствора навеску картофельного крахмала добавляют в раствор хитозана в 1 % уксусной кислоте с добавлением глицерина, после чего проводят гидролиз крахмала в СВЧ-печи при температуре 102–105°C. Состав получаемого раствора варьировался (таблица 3). Затем на сформированную базовую подложку наносили формовочный раствор и высушивали его при температуре 125°C в течение 5–7 минут.

Таблица 3.

Состав формовочного раствора

№ образца	Концентрация раствора хитозана, %	Масса крахмала, г	Масса глицерина, г
Образец 1	1	1,0	0,097
Образец 2	1	1,5	0,097
Образец 3	3	1,5	0,097

Источник: Составлено авторами

Изучалось влияние крахмала на свойства получаемых образцов, путем изменения массы его добавки. Добавление крахмала в большом количестве приводит к сгущению формовочного раствора, ухудшению реологических свойств и делает невозможным его нанесе-

ние тонким равномерным слоем на базовую подложку. Также исследовали изменение свойств в зависимости от содержания хитозана. Опыт показал, что увеличение хитозана приводит к упрочнению материала. Однако высокое содержание хитозана вызывает неоднородность формовочного раствора. Все это говорит о необходимости дополнительных исследований для определения оптимального состава покрытия на основе хитозана, обеспечивающего барьерные функции.

Как уже было сказано, на российском рынке отсутствуют готовые инструментальные решения для оценки степени биоразлагаемости материалов, поэтому с целью определения компостируемости материалов была создана лабораторная установка на основе методики в соответствии с ГОСТ Р 57219-2016. Методика включает в себя смешение исследуемого материала с инокулянт и выдерживание его при заданных условиях компостирования. Необходимо проведение параллельного исследования только с инокулянт, без исследуемого образца, и инокулянта с контрольным образцом. Фиксация количества выделившегося диоксида углерода осуществляется путем взвешивания емкости с сорбентом. Степень биоразложения материала вычисляется в зависимости от количества выделившегося диоксида углерода. Схема установки, предлагаемая в ГОСТ, включает в себя ряд ловушек. Ловушка диоксида углерода заполняется натровой известью и служит для очистки воздуха, поступающего в емкости с образцами, от диоксида углерода. Затем воздух поступает в увлажнитель, заполненный водой. После располагается емкость для компостирования, в которой располагают инокулянт и исследуемый или контрольный образец. Увлажнитель и емкость с компостом следует располагать в термостате, при поддержании постоянной температуры $58 \pm 2^\circ\text{C}$. Отходящий воздух попадает в ловушку аммиака, заполненную 1М раствором серной кислоты. Следом устанавливаются осушители с силикагелем-индикатором и силикагелем и хлоридом кальция. Емкость, применяемую для улавливания диоксида углерода, образующегося при компостировании образца, заполняют натровой известью и содой-тальком. Последнюю емкость, используемую для поглощения воды, наполняют хлоридом кальция. Подача воздуха должна осуществляться с постоянной скоростью в диапазоне от 10 до 30 мл/мин.

Для создания лабораторной установки была спроектирована и изготовлена основа с полками, на которых располагают термостаты и держатели под емкости. Были выбраны емкости из боросиликатного стекла. Для подачи воздуха создан насос оригинальной конструкции. Перемещение воздушного потока между емкостями осуществляется по силиконовым шлангам, обеспечивающим герметичность системы необходимую при проведении процесса.

Установка по оценке биоразложения материалов создана с учетом соблюдения необходимых параметров процессов по оценке биodeградации, а именно температуры, влажности, скорости подачи воздуха. Создание инструментального метода позволит интенсифицировать процесс оценки биodeградации материалов в условиях аэробного компостирования.

В ходе работы были получены образцы материала на основе ВМР, удовлетворяющие внешним параметрам, однако не соответствующие всем потребительским требованиям. В связи с этим необходимо рассмотреть модификацию состава компостируемого материала.

Изученная фракция рисовой шелухи, при включении ее в полимерную матрицу крахмала, позволяет получить

материал, соответствующий требованиям по хрупкости, твердости и однородности. Хитозановое покрытие показало невысокую устойчивость к горячим жидкостям, что препятствует универсальному применению его для материалов, контактирующих с пищевой продукцией. Тем не менее, данное покрытие может найти применение при изготовлении емкостей, контактирующих только с сухими продуктами или же применяться в качестве защитного покрытия в пищевой промышленности.

Созданная лабораторная установка имеет перспективу масштабирования, коммерциализации и дальнейшего использования в качестве уникального способа оценки биodeградации при проведении сертификации компостируемых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gioia, C., Giacobazzi, G., Vannini, M., Totaro, G., Sisti, L., Colonna, M., Marchese, P., & Celli, A. End of Life of Biodegradable Plastics: Composting versus Re/Upcycling // *ChemSusChem*. — 2021. — №14(19). — С. 4167–4175.
2. ГОСТ Р 57224-2016 Пластмассы. Определение способности к полному аэробному биологическому разложению и распаду в контролируемых условиях компостирования. Метод с применением анализа выделяемого диоксида углерода. Часть 1. Общий метод. — М.: Стандартинформ, 2016. — 20 с.
3. ГОСТ Р 57219-2016 Пластмассы. Определение способности к полному аэробному биологическому разложению и распаду в контролируемых условиях компостирования. Метод с применением анализа выделяемого диоксида углерода. Часть 2. Гравиметрический метод анализа диоксида углерода, выделяемого при лабораторном испытании. — М.: Стандартинформ, 2016. — 15 с.
4. ГОСТ Р 57226-2016 Пластмассы. Определение степени разложения в установленных условиях компостирования в процессе пробных испытаний. — М.: Стандартинформ, 2016. — 8 с.
5. ГОСТ Р 57225-2016 Пластмассы. Определение степени разложения пластмасс в имитированных условиях компостирования при лабораторных испытаниях. — М.: Стандартинформ, 2016. — 8 с.
6. ГОСТ 32433-2013 Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Оценка биоразлагаемости органических соединений методом определения диоксида углерода в закрытом сосуде. — М.: Стандартинформ, 2019. — 16 с.
7. ГОСТ 32475-2013 Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Оценка биоразлагаемости методом органических соединений в сброженном осадке сточных вод в анаэробных условиях. — М.: Стандартинформ, 2019. — 18 с.
8. Maheswari, C., Ramya, A.S., Priya, B.M., Sudhakar, S., Prabhu Raj, B., Lokesh, B., & Ramani, G. Analysis and optimization on the biodegradable plate making process parameters using RSM-based Box–Behnken Design method. // *Journal of Material Cycles and Waste Management*. — 2021. — №23(6). — С. 2255–2265.
9. Zainol Abidin, N.A., Kormin, F., Zainol Abidin, N.A., Mohamed Anuar, N.A.F., & Abu Bakar, M.F. The Potential of Insects as Alternative Sources of Chitin: An Overview on the Chemical Method of Extraction from Various Sources. // *International Journal of Molecular Sciences*. — 2020. — №21(14). — С. 4978.
10. ГОСТ 7636-85 Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа. — М.: Стандартинформ, 2010. — 126 с.
11. Кучина Ю.А., Долгопятова Н.В., Новиков В.Ю., Сагайдачный В.А., Морозов Н.Н. Инструментальные методы определения степени деацетилирования хитина // *Вестник МГТУ*. — 2012. — №1. — С. 107–113.
12. Gao, L., Zhu, T., He, F., Ou, Z., Xu, J., & Ren, L. Preparation and Characterization of Functional Films Based on Chitosan and Corn Starch Incorporated Tea Polyphenols. // *Coatings*. — 2021. — №11(7). — С. 817.

© Шестель Анастасия Александровна (shestel@mail.ru); Гаврецкая Анастасия Викторовна (gavretskaya@yandex.ru); Молодкина Нелли Ринатовна (molodkinanelli@gmail.com); Николаев Евгений Михайлович (nikolaev_evgeniy_97@mail.ru); Наумов Игорь Александрович (Prof.Naumov@mail.ru)

Журнал «Современная наука: актуальные проблемы теории и практики»