

УДК 577.15: 674.815.

Д.А. Кадималиев, В.В. Ревин, Н.А. Атыкян, В.В. Шутова

Кадималиев Давуд Алиевич родился в 1952 г., окончил Мордовский государственный университет, доктор биологических наук, профессор кафедры биотехнологии Мордовского госуниверситета. Автор более 50 научных работ в области биотехнологии композиционных материалов, иммобилизованных биокатализаторов.



Ревин Виктор Васильевич родился в 1949 г., окончил Мордовский государственный университет, доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии Мордовского госуниверситета. Автор более 120 научных работ в области биотехнологии композиционных материалов, структуры и функций биологических мембран.



Атыкян Нелли Альбертовна родилась в 1974 г., окончила Мордовский госуниверситет, кандидат биологических наук, доцент кафедры биотехнологии. Автор более 10 научных работ в области биохимии и биотехнологии биодegradации растительного сырья, получения микробных полисахаридов (декстран, ксантан).



Шутова Виталина Викторовна родилась в 1970 г., окончила Мордовский госуниверситет, кандидат биологических наук, ст. преподаватель кафедры биотехнологии. Автор более 20 научных работ в области биохимии и биотехнологии биодegradации растительного сырья, получения микробных полисахаридов (декстран, ксантан), технологии молочного производства.



ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРЕССОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, ОБРАБОТАННЫХ ГРИБОМ *P. TIGRINUS**

* Работа выполнена при поддержке программы Министерства образования и науки РФ (РНП. 2.1.1.7708) и гранта Роснауки (РН-19/001/079).

Установлено, что плиты, изготовленные из отходов древесины, обработанных грибом *P. tigrinus*, по прочности не уступают промышленным образцам и выделяют значительно меньше формальдегида.

Ключевые слова: отходы древесины, древесные пластики, лигнолитические грибы, формальдегид.

Технологические процессы изготовления многих композиционных материалов из отходов древесины (ДСП, ДВП, клееная фанера, и др.) предусматривают применение в качестве связующих фенолформальдегидных смол. При эксплуатации эти материалы и их отходы выделяют в атмосферу большое количество формальдегида и других токсичных веществ, ухудшая экологическую ситуацию [3, 4, 13]. Поэтому проблема снижения токсичности выпускаемых отечественной промышленностью композиционных материалов весьма актуальна. Одним из перспективных направлений решения этой проблемы является биотехнологический способ получения плит без применения синтетических смол, основанный на обработке отходов растительного сырья лигнолитическими грибами. При этом лигноцеллюлозные субстраты приобретают пластифицирующие свойства, что позволяет изготавливать на их основе древесные плиты [2, 5, 15]. Между тем биodeградация лигнина также может привести к образованию токсичных веществ, которые в дальнейшем могут выделяться в окружающую среду. Однако в литературе практически отсутствуют конкретные данные, подтверждающие экологическую безопасность таких плит.

Цель нашей работы – изучение экологических характеристик промышленных образцов древесных плит (контроль), изготовленных с применением смол, и опытных образцов, изготовленных биотехнологическим способом (в лабораторных условиях) без синтетических связующих.

Для плит без синтетических связующих использовали отходы растительного сырья – сосновые и березовые опилки и стебли хлопчатника (гузапая). Гриб *Panus (Lentinus) tigrinus* штамм 317 (ВКМ F-3616 D), разрушающий лигнин, выделен и селекционирован на кафедре биотехнологии Мордовского госуниверситета и депонирован во Всероссийской коллекции микроорганизмов [12]. Посевной материал выращивали в две стадии. На первой стадии маточные колбы с грибом культивировали в глубинных условиях на среде Чапека – Докса с лигносульфонатом (15 г/л) и сахарозой (20 г/л). На второй стадии посевной материал переносили в колбы вместимостью 500 мл, содержащие модифицированную среду Кирка [19] с соевой мукой (5 г/л) и целлолигнином (4 г/л). Колбы засеивали материалом из маточных колб по 10 мл на 100 мл жидкой питательной среды и помещали на 6 сут в качалку при частоте вращения 235 об/мин.

Далее проводили твердофазное культивирование на сосновых и березовых опилках и гузапае. Для этого навески субстратов помещали в растительные кюветы слоем в 3...4 см, засеивали из расчета 100 мл инокулята на

25 г опилок и культивировали 9 сут при температуре $t = 25 \dots 27$ °С. Затем растительные кюветы с проросшими субстратами высушивали до влажности 7 ... 10 % в термостате при $t = 40 \dots 50$ °С. Субстраты с биомассой (масса 70 г) загружали в пресс-форму (5×15 см) и проводили горячее прессование на вулканизационном гидравлическом прессе ВП-9030 М при $t = 120 \dots 180$ °С и давлении $p = 3 \dots 5$ МПа в течение 1,5 ... 2,0 мин на 1 мм толщины. У полученных таким образом плит определяли показатели физико-механических и экологических свойств: предел прочности при изгибе, выделение в воздух фенола, формальдегида, аммиака, метанола [1, 7, 11].

Контролем служили промышленные образцы плит, полученные из сосновых опилок с применением смол.

Проведенные исследования показали, что предварительная обработка грибом *P. tigrinus* улучшает физико-механические свойства плит, изготовленных из отходов растительного сырья. Такой эффект можно объяснить высокой лигнолитической способностью гриба *P. tigrinus*, обусловленной синтезом внеклеточных ферментов лигнолитического комплекса [6, 10]. Под воздействием этих ферментов происходит модификация лигниновой компоненты древесины, образуется большое количество реакционноспособных групп, прежде всего фенольных гидроокисльных, которые при прессовании на фоне высоких температур образуют прочные связи между частицами древесины [5, 9].

Таблица 1

**Показатели физико-механических свойств опытных
и промышленных образцов плит**

Продолжительность обработки, сут	Прочность при изгибе, МПа, образцов			
	обработанных <i>P. tigrinus</i>			необработанных (контроль)
	Сосна	Береза	Гузапая	
0	7,6±0,2	9,0±0,3	7,0±0,2	20,2±0,7
3	26,0±0,8	18,7±0,7	15,4±0,7	
6	19,1±0,7	11,4±0,6	14,0±0,7	
9	10,2±0,6	5,3±0,4	8,2±0,6	

Качество плит зависело как от условий обработки, так и от вида сырья (табл. 1). Лучшие показатели имели плиты из отходов, обработанных в течение 3 сут. Это связано с тем, что более длительная обработка приводит к резкому снижению содержания лигнина и других полимеров [9, 18] и, как следствие, нарушению структуры субстрата. Полученные плиты различаются по показателям прочности, что связано с особенностями исходного сырья, но не уступают плитам, изготовленным по традиционным технологиям с применением синтетических связующих [16].

Анализируя количество выделяемых в атмосферу токсичных веществ, установили, что как промышленные, так и опытные образцы плит не выделяют в воздух детектируемых количеств фенола и метанола, хотя они могут присутствовать в обработанном грибами сырье при разрушении лиг-

нина ферментами. По-видимому, при прессовании в условиях повышенных температур они вовлекаются в процессы конденсации и полимеризации с образованием прочных химических связей, что препятствует их эмиссии в окружающую среду.

Установлено, что количество формальдегида, выделяемого в воздух опытными образцами, колеблется в пределах от 0,008 до 0,014 мг/м³, зависит от вида сырья и длительности обработки и значительно ниже ПДК (табл. 2). Различия в количестве формальдегида, выделяемого опытными образцами плит, вероятно, связаны с особенностями строения лигнина из различного растительного сырья и процессами биодegradации. При разру-

Таблица 2

Выделение формальдегида опытными и промышленными образцами плит

Продолжительность обработки, сут	Концентрация формальдегида, мг/м ³ , выделяемого образцами обработанными <i>P. tigrinus</i>			необработанными (контроль)	ПДК формальдегида, мг/м ³
	Сосна	Береза	Гузапая		
3	0,008±0,001	0,010±0,001	0,006±0,001	0,240±0,012	0,035
6	0,008±0,001	0,012±0,001	0,008±0,001		
9	0,012±0,001	0,016±0,001	0,011±0,001		

Таблица 3

Выделение аммиака опытными и промышленными образцами плит

Продолжительность обработки, сут	Концентрация аммиака, мг/м ³ , выделяемого образцами обработанными <i>P. tigrinus</i>			необработанными (контроль)	ПДК аммиака, мг/м ³
	Сосна	Береза	Гузапая		
3	0,033±0,003	0,043±0,003	0,041±0,003	0,017±0,004	0,200
6	0,048±0,003	0,062±0,004	0,089±0,004		
9	0,089±0,003	0,092±0,004	0,101±0,004		

шении лигнина лигнолитическими ферментами появляется большое количество разнообразных продуктов, в том числе формальдегид или его предшественники, из которых при прессовании на фоне высоких температур может образоваться формальдегид [8, 20]. Кроме того, эти же вещества в больших количествах образуются в процессе метаболизма клеток [14, 17].

Доля формальдегида и его предшественников в воздухе определяется, прежде всего, интенсивностью роста клеток и глубиной процесса биодegradации. Нами ранее было показано, что разложение грибом *P. tigrinus* лигнина березы идет интенсивнее, чем лигнина сосны и гузапая [9, 18]. Поэтому плиты, изготовленные из березовых опилок, выделяют больше формальдегида, чем плиты из отходов сосны и хлопчатника.

Количество аммиака, выделяемого промышленными и опытными образцами, было ниже ПДК, однако обнаружены различия (по абсолютным значениям) между отдельными образцами (табл. 3).

Выделение аммиака контрольным образцом относительно невысокое. Оно связано с наличием незначительных количеств мочевины в составе синтетических связующих. Количество аммиака, выделяемого опытными образцами, выше, чем контрольным образцом, и колеблется в пределах от 0,033 до 0,101 мг/м³. Относительно высокая эмиссия аммиака связана, прежде всего, с наличием в субстрате белков, при разложении которых под действием прессования и высоких температур образуется аммиак.

Таким образом, предварительная обработка отходов растительного сырья грибом *P. tigrinus* позволяет изготавливать экологически безопасные плиты без использования токсичных связующих. Они выделяют в воздух формальдегида значительно меньше, чем промышленные образцы на основе синтетических смол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабичева, А.Ф. Газохроматографическое определение фенола и формальдегида в воде, водных вытяжках и воздухе [Текст] / А.Ф. Бабичева, Г.Ф. Дрегваль // Гигиена и санитария. – 1990. – № 2. – С. 90–91.
2. Болобова, А.В. Новая технология получения экологически чистых строительных материалов на основе ферментативной биодеструкции древесных отходов [Текст] / А.В. Болобова // Прикладная биохимия и микробиология. – 1999. – Т. 35. – № 5. – С. 590–595.
3. Губернский, Ю.Д. Эколого-гигиенические аспекты организации мониторинга живой среды [Текст] / Ю.Д. Губернский, Н.В. Калинина, А.И. Мельникова // Гигиена и санитария. – 1997. – № 1. – С. 46–49.
4. Ильницкий, А.П. Канцерогенная опасность в доме [Текст] / А.П. Ильницкий. – Владимир: ВладМО, 1996. – 20 с.
5. Кадималиев, Д.А. Влияние прессования на свойства лигнина древесины сосны, обработанной грибом *P. tigrinus* [Текст] / Д.А. Кадималиев, В.В. Ревин, В.В. Шутова // Химия раст. сырья. – 2001. – № 3. – С. 111–118.
6. Кадималиев, Д.А. Особенности ферментов лигнолитического комплекса гриба *P. tigrinus* ВКМ F-3616D: тез. докл. I съезда микологов России (11–14 апр. 2002 г.) [Текст] / Д.А. Кадималиев, В.В. Ревин, Н.А. Атыкян. – М., 2002. – С. 298.
7. Методические указания на определение вредных веществ в воздухе [Текст]. – М.: ЦРИА «Морфлот», 1981. – С. 218–222.
8. Общая органическая химия: учебник в 8 т. [Текст] / – М.: Химия, 1981. – Т.1. – 736 с.
9. Ревин, В.В. Модификация лигнина древесины грибом *P. tigrinus* [Текст] / В.В. Ревин [и др.] // Прикладная биохим. микробиология. – 2002. – Т. 38, № 5. – С. 450–453.
10. Ревин, В.В. Выделение и свойства пероксидазы, продуцируемой грибом *P. tigrinus* [Текст] / В.В. Ревин [и др.] // Биохимия. – 2000. – Т. 65, № 11. – С.1305–1309.

12. Ревин, В.В. Свидетельство о депонировании микроорганизма *Panus (Lentinus) tigrinus* (Bulliard:Fries) Fries, 317 [Текст] / В.В. Ревин [и др.]. – Регистр. номер ВКМ F-3616D; присвоен 05.03.1998.

11. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. инструкция-РД 52.04. 186-89 [Текст]. – М.: Гигиена, 1990. – С.485–487.

13. Сидоренко, Г.И. Изучение аллергических факторов окружающей среды [Текст] / Г.И. Сидоренко, Е.В. Печенникова // Гигиена и санитария. – 1997. – № 1. – С. 49–52.

14. Скутниевская, Г.И. Загрязнение атмосферы формальдегидом [Текст] / Г.И. Скутниевская, Г.Г. Дульцева. – Новосибирск, 1995. – 60 с.

15. Соломатов, В.И. Создание строительных биокompозитов из древесного и другого растительного сырья. Сообщение 1. Теоретические предпосылки и принципы [Текст] / В.И. Соломатов, В.Д. Черкасов // Строительство. – 1997. – № 1–2. – С. 27–32. – (Изв. высш. учеб. заведений).

16. Шварцман, Г.М. Производство древесностружечных плит [Текст] / Г.М. Шварцман, Д.А. Щедро. – М., 1987. – 280с.

17. Шлегель, Г. Общая микробиология [Текст] / Г. Шлегель; пер. с англ. М.: Мир, 1987. – 422 с.

18. Шутова, В.В. Получение прессованных материалов из гузапаи, обработанной лигнолитическим грибом [Текст] / В.В. Шутова, В.В. Ревин, Д.А. Кадималиев // Биотехнология на рубеже двух тысячелетий: материалы межд. конф., Саранск 12–15 сент. 2001 г. – Саранск: Изд-во Мордовского гос. ун-та, 2001. – С. 56–58.

19. Eggert, C The ligninolytic system of the white – rotfungus *Pycnoporus cinnabarinus*: Purification and characterization of laccase [Text] / C. Eggert, U. Temp, L.K-F. Eriksson // Appl. Environ. Microbiol. – 1996. – Vol. 62, N 4. – P. 1151–1158.

20. Kirk, T.K. Enzymic combustion. The microbial degradation of lignin [Text] / T.K Kirk, R.L Farrell // Ann. Rev. Microbiol. – 1987. – Vol. 71. – P. 465–505.

Мордовский государственный
университет

Поступила 25.02.03

D.A. Kadimaliev, V.V. Revin, N.A. Atykyan, V.V. Shutova
**Ecological Characteristics of Compressed Materials from Wastes of
Plant Raw Material Treated by *P. Tigrinus* Fungus**

It is set that boards produced from wood waste treated by *P. tigrinus* fungus don't yield to industrial samples and discharge much less formaldehyde.
