

ВИЗНАЧЕННЯ ФІТОТОКСИЧНОСТІ ВІДХОДІВ МЕХАНІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ СУМІШЕЙ ПОЛІМЕРІВ ІЗ ЇХ МЕХАНІЧНОЮ АКТИВАЦІЄЮ

О. С. МАЛИШЕВСЬКА, кандидат технічних наук, доцент,
доцент кафедри гігієни та екології

E-mail: o16r02@gmail.com. тел.: +380965715578,

ORCID: 0000-0003-0180-2112

Івано-Франківський національний медичний університет,
Івано-Франківськ

Анотація. Біотестування дає можливість оцінити складні взаємозв'язки між ґрунтом, забруднювачем і живими організмами та встановити наявність впливу на екосистеми забруднюючих речовин, концентрації яких можуть перебувати поза межами чутливості методів визначення та склад яких неможливо встановити. Мета – встановити рівень фітотоксичності відходів механічної переробки сумішей полімерів, які вилучено з твердих побутових відходів за допомогою рослин-індикаторів. Оцінку фітотоксичної дії виконали вегетаційними методами за ISO: 17402-2008, 17126-2005a, 11269-1:2012a, 11269-2:2012b. Рівні забруднення досліджуваних зразків оцінювали за ISO 16198. Об'єкти досліджень: насіння крес-салату, гірчиці, пшениці, кукурудзи, сої, ячменю та шлам від переробки сумішей полімерів складений частинками полімерів різного складу та кількості разом із залишками паперових етикеток. Дослідження вмісту важких металів (Pb, Cu, Cd, Zn, Ni) провели атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі типу КАС-120.1 відповідно до загальноприйнятих методик.

Досліджений шлам негативно не впливає на процес проростання крес-салату, гірчиці, кукурудзи. Рівень фітотоксичного впливу шламу на проростання сої та ячменю перебував у межах допустимого та не перевищив 3,33 %. Дослідження міграції наявних у шламі важких металів та їхнє накопичення в процесі росту й розвитку рослин показало їхній незначний вміст незалежно від вмісту шламу. Лише вміст свинцю був вищим ніж у контрольних 2,13 рази та 1,83 разів ніж в «умовно чистому ґрунті». Визначення фітотоксичності даного виду шламу на процес проростання та вегетаційні зміни рослин варто проводити на найбільш чутливих культурах – крес-салат і гірчиця. Дослідження міграції наявних у шламі важких металів та їхнє накопичення у процесі росту рослин показало наявність зв'язаних форм важких металів міді, нікелю, кадмію та цинку – міграції яких не встановлено. Однак, виявлено рухливі форми свинцю, що мігрує з шламу та накопичується у рослинах.

Ключові слова: оцінка токсичності, біотест, фітотоксичність, полімерні відходи, фітотест.

Вступ.

Приблизно 370 млн тонн пластику було спожито у 2019 році, а загальний обсяг збору пластикових відходів не перевищує 50 % від загального споживання. Однак, лише менше третини зібраних пластикових відходів переробляється, тоді як дві третини потрапляє на звалища, сміттєспалювальні заводи та на рекуперацію енергії. На упаковку припадає понад 40 % загального споживання пластмас і становить понад 55 % загальних глобальних відходів пластику; менше 15 % відходів пластикової упаковки, що утворилися, збирається для переробки. [1]. З гігієнічної точки зору динаміка росту споживання полімерів у 5,23 % щорічно вражає, оскільки полімерні матеріали, розкладаючись на звалищах і полігонах забруднюють довкілля продуктами різного ступеня небезпеки [2, 3].

Оцінці відходів полімерів у контексті їхньої біологічної небезпеки приділяється недостатньо уваги, як в Україні так і у світі. Широко вивчено аспект пожежної небезпеки полімерів, які використовують у будівництві [4]. Активно вивчається питання їх безпеки для здоров'я людини під час використання в харчовій промисловості [5-7]. Є певні публікації, які розкривають питання токсичності продуктів горіння полімерів, їхньої деградації в процесі захоронення [4,7]. До цього часу питання біологічної безпеки продуктів переробки полімерних матеріалів і вивчення їхнього впливу на біологічні організми залишається не до кінця вивченим. У зв'язку з цим, вивчення потенційної небезпеки відходів переробки полімерів із врахуванням процесів їхньої трансформації є однією з актуальних

проблем, як наукового, так і прикладного аспекту.

Біотестування дає змогу оцінити складні взаємозв'язки між ґрунтом, забруднювачем і живими організмами та встановити наявність впливу на екосистеми забруднюючих речовин концентрації яких можуть перебувати поза межами чутливості методів визначення та склад яких неможливо встановити [8,9].

Мета – оцінка рівня фітоксичності відходів механічної переробки полімерів, які вилучено з твердих побутових відходів за допомогою рослин-індикаторів.

Об'єкт і методи дослідження.

Об'єкти досліджень – насіння крес-салату (*Lepidium sativum* L.), гірчиці (*Sinapis alba* L.), пшениці (*Triticum aestivum*), кукурудзи (*Zea mays* L.), сої (*Glycine* L.), ячменю (*Hordeum vulgare* L.) та шлам від переробки сумішей полімерів - частинки полімерів різного складу та кількості разом із залишками паперових етикеток.

Оцінку рівня фітотоксичного впливу шламу від механічної переробки сумішей полімерів на вищі рослини провели вегетаційними методами згідно з методиками, викладеними в ISO: 17402-2008, 17126-2005a, 11269-1:2012a, 11269-2:2012b [10-18]. Рівні забруднення досліджуваних зразків оцінювали за ISO 16198 [13,14].

У підготовлені зразки:

- контрольний субстрат – промитий пісок гранулометричного складу: 10 % частинок, більших від 0,6 мм, 80 % між 0,2 мм та 0,6 мм і 10 % – менших за 0,2 мм;
- ростовий субстрат (суміш контрольного субстрату зі шламом) із винесенням досліджуваного шла-

му в кількості: 10 г/кг; 100 г/кг; 500 гр/кг, 1000 мг/кг;

- «чистий» шлам від переробки сумішей полімерних відходів, висівали насіння в кількості 30 шт. та пророщували за відповідних умов упродовж від 3 до 5 діб (залежно від виду рослин). Після пророщування, підраховували кількість проростків у контрольних і дослідних зразках і вираховували відсоток зниження кількості пророслого насіння в дослідних групах у порівнянні з контрольними.

Дослідження вмісту важких металів (Pb, Cu, Cd, Zn, Ni) провели атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі типу КАС-120.1 відповідно до МВВ 081/12-0009-01 (сполук Pb), МВВ 081/12-0117-03 (Ni), МВВ 081/12-0012-01 (Cr), МВВ 081/12-0013-01 (Zn) [15-18].

Статистична обробка даних виконана оцінкою за t-критерію Ст'юдента на програмному забезпеченні StatSoft STATISTICA 10.0.1011.0.

Результати дослідження та їх обговорення.

Оцінка фітотоксичності проводилася за встановленням різниці між рослинами в дослідних та контрольних зразках. Так, якщо різниця не перевищувала 10 %, то такий зразок вважався екологічно чистим. Зниження числа проростків від 10 % до 30 % свідчило про слабку фітотоксичність. Різниця від 30 % до 50 % вказувала на середній, а різниця вища за 50 % – на високий (недопустимий) ступінь фітотоксичності.

За результатами досліджень встановлено, що в зразках із крес-салатом, гірчицею та кукурудзою зафіксовано 100 відсоткове проростання насіння в

усіх досліджуваних зразках незалежно від умісту шламу (рис. 1 а, б, в).

Зниження кількості паростків рослин виявлено в зразках із пшеницею в усіх зразках, включно контрольним, що ставить під сумнів якості використаного насіння та в зразках із соєю на «чистому» шламі (рис. 1 д, е). Неоднозначних результатів отримано фіто тестуванням ячменю, схожість якого була нижчою лише в контрольних зразках та в зразках із 100 г/кг шламу в рослинному субстраті.

З аналізу фітотоксичності шламу механічної переробки сумішей полімерної вторинної сировини за проростками різних сільськогосподарських культур встановлено, що для крес-салату, гірчиці, кукурудзи досліджений шлам не виявив негативного впливу на процес проростання (табл. 1).

Щодо фітотоксичної дії шламу на проростання сої та ячменю, то її рівень перебував у межах допустимого (< 10 %) і не перевищив 3,33 %. Характеризуються своєю неоднозначністю результати отримані під час встановлення фітотоксичного ефекту на пшениці. У проведених дослідях із пшеницею рівень фітотоксичності не вийшов за межі допустимого і склав 6,67 %, але гальмування проростання насіння було в усіх контрольних зразках та в зразку з мінімальним вмістом шламу, що може ставити під сумнів якості використаного для дослідів насіння (табл. 1).

Наступним кроком було встановлення фітотоксичності шламу за величиною зміни довжини стебла та коренів досліджуваних видів рослин (табл. 2).

Аналізом результатів досліджень встановлено, що фітотоксичної дії шламу не виявлено в процесі вирощування кукурудзи, пшениці, ячме-

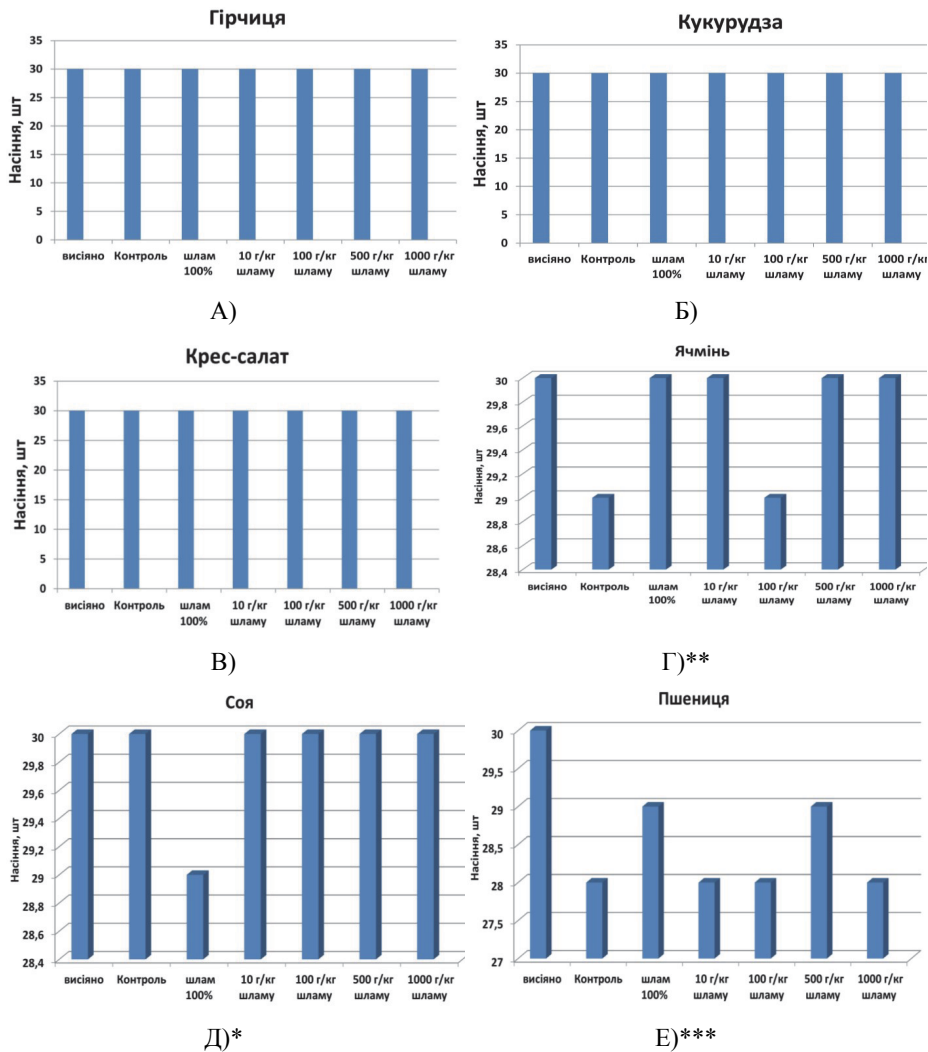


Рис. 1. Вплив шламу механічної переробки полімерної вторинної сировини на схожість насіння різних сільськогосподарських культур
(тут і далі достовірність відмінностей між контролем і дослідженням
* – $p < 0,01$, ** – $p < 0,001$, *** $p < 0,0001$)

ню та сої. Навпаки внесення шламу до контрольного ростового субстрату сприяло стимулюванню росту та розвитку вище зазначених культур від 1,17 % до 218,7 % у порівнянні із контрольними групами (табл. 2).

Під час дослідження фітотоксич-

ного впливу, спричиненого зміною концентрації доданого шламу на довжину коренів і стебел крес-салату та гірчиці, виявлено середню (крес-салат) та слабку (гірчиця) фіто токсичність лише в зразках, вирощених на 100 % шламі. У зразках, вирощених

Таблиця 1. Визначення фітотоксичності шламу механічної переробки сумішей полімерної вторинної сировини за проростками різних сільськогосподарських культур

Назва зразка	Середнє значення про- рослого насіння	Різниця кількості пророслого насіння по- рівняно з контролем, %	Оцінка фітотоксич- ності	Середнє значення про- рослого насіння	Різниця кількості пророслого насіння по- рівняно з контролем, %	Оцінка фітотоксич- ності
	Крес-салат, гірчиця, кукурудза			Пшениця***		
Контрольний	30	-	-	28	6,67	-
«Чистий» шлам	30	-	відсутня	29	3,33	допустима
10 г/кг шламу	30	-	відсутня	28	6,67	допустима
100 г/кг шламу	30	-	відсутня	28	6,67	допустима
500 г/кг шламу	30	-	відсутня	29	3,33	допустима
1000 г/кг шламу	30	-	відсутня	28	6,67	допустима
Назва зразка	Соя *			Ячмінь **		
Контрольний	30	-	-	29	3,33	
«Чистий» шлам	29	6,67	допустима	30	-	відсутня
10 г/кг шламу	30	-	відсутня	30	-	відсутня
100 г/кг шламу	30	-	відсутня	29	3,33	допустима
500 г/кг шламу	30	-	відсутня	30	-	відсутня
1000 г/кг шламу	30	-	відсутня	30	-	відсутня

на «чистому» шламі, виявлено гальмування вегетаційних показників даних культур від -12,9 % до -42,9 % у порівнянні з контрольною групою. В усіх інших зразках внесення шламу до рослинних субстратів лише стимулювало ріст та розвиток рослин до +43,1 % (табл. 2).

Для дослідження міграції наявних у досліджуваному шламі важких металів та їхнє накопичення в процесі росту рослин у рослинних організмах провели аналіз рослинного матеріалу (усереднена проба), вирощеного в лабораторних умовах на шламі й

контрольному субстраті, та умовно чистому ґрунті з Галицького національного парку Галицького району Івано-Франківської області (рис. 2). Дослідження міграції наявних у ростових субстратах важких металів та їхнє накопичення в процесі росту й розвитку рослин у рослинних організмах показало на незначний вміст важких металів у рослинному матеріалі (усереднена проба) вирощеному в лабораторних умовах у всіх досліджених зразках із різним вмістом шламу в рази меншим за ГДК досліджених важких металів у ґрунті.

Таблиця 2. Визначення фітотоксичності шламу механічної переробки сумішей полімерної вторинної сировини за зміною довжини стебла та кореня різних видів сільськогосподарських культур

Назва зразка	Довжина стебла			Довжина кореня			Довжина стебла			Довжина кореня		
	Середнє значення	Зміна довжини, %	Оцінка фітотоксичності	Середнє значення	Зміна довжини, %	Оцінка фітотоксичності	Середнє значення	Зміна довжини, %	Оцінка фітотоксичності	Середнє значення	Зміна довжини, %	Оцінка фітотоксичності
	Крес-салат**/Гірчиця*						Пшениця**/Кукурудза**					
Контрольний	4,07/5,78	-/-	-/-	2,4/3,83	-/-	-/-	8,02/8,75	-/-	-	6,26/11,4	-/-	-/-
«Чистий» шлам	2,7/5,03	-33,6/-12,9	середн./слабка	1,37/2,7	-42,9/-29,5	середн./слабка	8,59/9,77	+7,11/+11,66	доп-уст./доп-уст.	6,96/16,2	+11,2/+42,74	доп-уст./доп-уст.
10 г/кг шламу	4,54/6,28	+11,7/+8,62	доп-уст./доп-уст.	3,31/4,74	+34,8/+23,8	доп-уст./доп-уст.	10,0/9,32	+24,7/+6,53	доп-уст./доп-уст.	8,59/11,5	+37,2/+1,17	доп-уст./доп-уст.
100 г/кг шламу	5,22/6,62	+14,6	доп-уст./доп-уст.	2,91/5,04	+21,3/+31,7	доп-уст./доп-уст.	9,74/9,38	+21,4/+7,22	доп-уст./доп-уст.	8,31/11,7	+32,8/+2,51	доп-уст./доп-уст.
500 г/кг шламу	4,86/7,48	+29,4	доп-уст./доп-уст.	2,62/5,89	+9,27/+53,7	доп-уст./доп-уст.	9,51/9,48	+18,6/+8,34	доп-уст./доп-уст.	7,93/11,6	+26,7/+1,73	доп-уст./доп-уст.
1000 г/кг шламу	4,43/8,27	+8,93/+43,1	доп-уст./доп-уст.	2,56/6,53	+6,67/+70,5	доп-уст./доп-уст.	9,13/9,6	+13,8/+9,71	доп-уст./доп-уст.	7,02/11,4	+12,1/+0,53	доп-уст./доп-уст.
Назва зразка	Соя*						Ячмінь*					
Контрольний	1,23		-	14,75	-		7,86	-		5,83	-	-
«Чистий» шлам	2,43	+97,6	доп-уст.	14,9	+0,95	доп-уст.	9,58	+21,9	доп-уст.	6,54	+12,2	доп-уст.
10 г/кг шламу	1,69	+37,6	доп-уст.	15,9	+7,83	доп-уст.	11,2	+42,1	доп-уст.	6,46	+10,8	доп-уст.
100 г/кг шламу	2,26	+83,4	доп-уст.	16,1	+9,46	доп-уст.	12,3	+56,7	доп-уст.	6,79	+16,4	доп-уст.
500 г/кг шламу	3,16	+157,3	доп-уст.	15,8	+6,92	доп-уст.	13,6	+72,6	доп-уст.	7,28	+24,9	доп-уст.
1000 г/кг шламу	3,92	+218,7	доп-уст.	15,0	+1,76	доп-уст.	12,7	+61,2	доп-уст.	8,24	+41,3	доп-уст.

Зокрема, уміст міді, нікелю, кадмію й цинку в пробі – рослинний матеріал, вирощений на шламі був нижчим,

ніж уміст важких металів у пробах – «умовно чистий ґрунт» і контрольний субстрат. Лише вміст свинцю був дещо

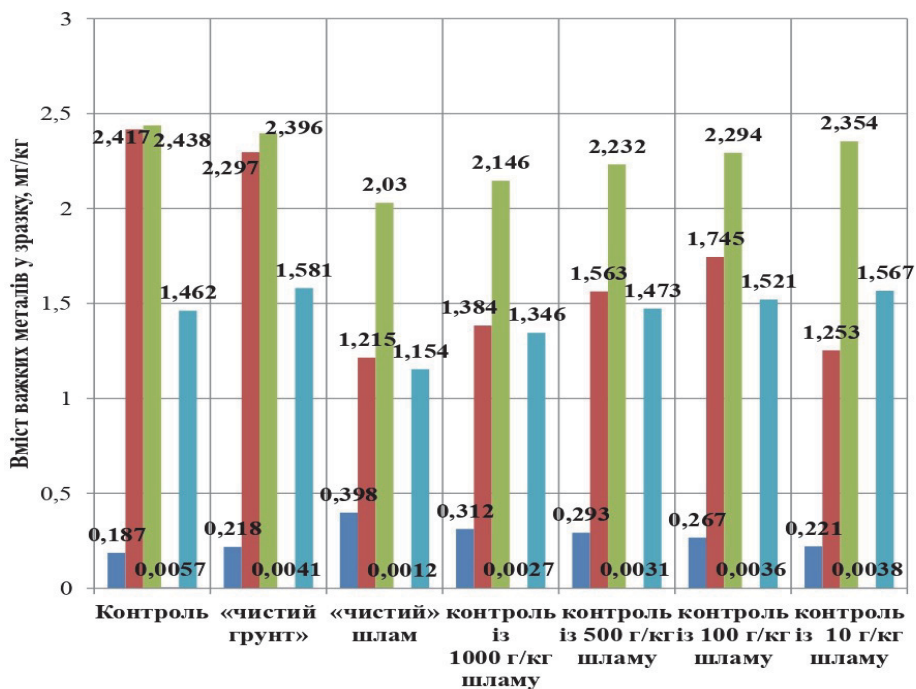


Рис. 2. Вміст важких металів в усередненій пробі рослинного матеріалу, вирощеного під час проведення лабораторних досліджень на фітотоксичність шламу механічної переробки сумішей полімерної вторинної сировини

вищим у порівнянні з контрольними зразками – відповідно 1,83 рази та 2,13 разів у порівнянні з контрольним та «умовно чистим ґрунтом».

Висновки.

Аналізу результатів фітотоксичної дії на проростання досліджених рослин показав, що досліджений шлам не виявляє негативного впливу на процес проростання крес-салату, гірчиці, кукурудзи. Рівень фітотоксичного впливу шламу на проростання сої та ячменю перебував у межах допустимого.

Проведеними дослідженнями з оцінки фітотоксичної дії шламу, отриманого в процесі механічної переробки вторинної змішаної полімерної сировини,

вилученої з твердих побутових відходів, встановлено, що визначення фітотоксичності даного виду шламу на процес проростання та вегетаційні зміни рослин варто проводити на найбільш чутливих культурах – крес-салат і гірчиця. Досліджені культури сої, кукурудзи, пшениці та ячменю не були чутливими до фітотоксичного впливу шламу переробки полімерної вторинної сировини.

Дослідження міграції наявних у ростових субстратах важких металів та їх нагромадження в процесі росту й розвитку рослин у рослинних організмах показало наявність зв'язаних форм важких металів міді, нікелю, кадмію та цинку – міграції яких не встановлено. Однак, виявлено рухливі форми свинцю, що легко мігрує

з ґрунтових субстратів у рослини та накопичується у їхніх організмах.

Перспективи подальших досліджень. Заплановано проведення досліджень з оцінки впливу дослідженого шламу на представників гідробіоти.

Література

1. Convergence and Collaboration to Usher Circular Economy in the Plastics and Composites Industry. (Globe newswire) (2021). New York. Frost & Sullivan. 117 p. Available at: https://www.reportlinker.com/p06037575/?utm_source=GNW
2. Koch C, Sures B. (2019). Degradation of brominated polymeric flame retardants and effects of generated decomposition products, *Hemosphere*. 227.329-333. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.052>.<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653519307003>.
3. Krawiec P, Warguła Ł, Małozieć D, Kaczmarzyk P, Dziechciarz A, Czarnecka-Komorowska D. (2020). The Toxicological Testing and Thermal Decomposition of Drive and Transport Belts Made of Thermoplastic Multilayer Polymer Materials. 12.2232. <https://doi.org/10.3390/polym12102232>
4. Kandola B, Boudenne A, Kiekens P. (2016). Toxic Combustion Product Yields as a Function of Equivalence Ratio and Flame Retardants in Under-Ventilated Fires: Bench-Large-Scale Comparisons. *Polymers*. 8(9).330. <https://doi.org/10.3390/polym8090330>
5. Pecquet A, McAvoy D, Pittinger C, Stanton K. *Polymers* (2019). Used in US Household Cleaning Products: Assessment of Data Availability for Ecological Risk Assessment. *Integr Environ Assess Manag*.15(4):621-632. doi: 10.1002/ieam.4150.
6. The ECETOC Conceptual Framework for Polymer Risk Assessment (CF4Polymers) Technical Report. Brussels. ISSN-2079-1526-133-1. (2019). 133-1(1). Available at: <https://www.ecetoc.org/wp-content/uploads/2019/06/ECETOC-TR133-CF4Polymers.pdf>
7. Henry B, Carlin J. Hammerschmidt J, et al. (2018). A critical review of the application of polymer of low concern and regulatory criteria to fluoropolymers. *Critical Review. Integrated Environmental Assessment and Management*. 14(3).316-334. <https://doi.org/10.1002/ieam.4035>
8. Lyubenova M, Boteva S. (2016). Toxicology - New Aspects to This Scientific Conundrum. *Biotests in Ecotoxicology: Current Practice and Problems*. InTech, October. 243 p. doi: 10.5772/62600
9. Methneni N, Morales-González J, Jaziri A, Mansour H, Fernandez-Serrano M. (2021). Persistent organic and inorganic pollutants in the effluents from the textile dyeing industries: Ecotoxicology appraisal via a battery of biotests. *Environmental Research*. 196 (1).1109-56. doi.org/10.1016/j.envres.2021.110956.
10. ISO 17402 - 2008 - Soil quality - Requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials. Available at: <https://www.iso.org/standard/38349.html>
11. ISO 17126 -2005a - Soil quality - Determination of the effects of pollutants on soil flora - Screening test for emergence of lettuce seedlings (*Lactuca sativa* L.). Available at: <https://www.iso.org/standard/31214.html>
12. ISO 11269-1:2012a - Soil quality - Determination of the effects of pollutants on soil flora - Part 1: Method for the measurement of inhibition of root growth. Available at: <https://www.iso.org/standard/51388.html>
13. ISO 11269-2:2012b - Soil quality - Determination of the effects of pollutants on soil flora - Part 2: Effects of contaminated soil on the emergence and early growth of higher plants. Available at: <https://www.iso.org/standard/51382.html>
14. ISO 16198 - Soil quality - Plant-based test to assess the environmental bioavailability of

- trace elements to plants. <https://www.iso.org/standard/55834.html>
15. MM 081/12-0009-01 Soils. Method of performing measurements of lead by atomic absorption spectrophotometry (2.0-100 mg/kg) (in Ukrainian). Available at: http://online.budstandart.com/ru/catalog/doc-page?id_doc=76348
 16. MM 081/12-0117-03 Soils. Methods of measuring the mass fraction of mobile forms of nickel and cobalt by atomic absorption method) (in Ukrainian). Available at: http://online.budstandart.com/ru/catalog/doc-page.html?id_doc=90869
 17. MM 081/12-0012-01 Soils. Method of performing chromium measurements by atomic absorption spectrophotometry) (0.5-100 m/kg) (in Ukrainian). Available at: http://online.budstandart.com/ru/catalog/doc-page.html?id_doc=76345
 18. MM 081/12-0013-01 Soils. Method of performing zinc measurements by atomic absorption spectrophotometry (5-1000 mg/kg) (in Ukrainian). Available at: http://online.budstandart.com/ru/catalog/doc-page.html?id_doc=76346

O. S. Malyshevska (2021). DETERMINATION OF PHYTOTOXICITY OF WASTES OF MECHANICAL PROCESSING OF POLYMER MIXTURES WITH THEIR MECHANICAL ACTIVATION. BIOLOGICAL SYSTEMS: THEORY AND INNOVATION, 12(1): 57-65.
<http://journals.nubip.edu.ua/index.php/Biologiya/editor/submission/15111>.
<https://doi.org/10.31548/biologiya2021.01.006>.

Abstract. *Biotesting to assess the complex relationships between soil, contaminants and living organisms and to determine the impact on ecosystems of pollutants whose concentrations may be beyond the sensitivity of the methods of determination and the composition of which cannot be determined. The aim is to establish the level of phytotoxicity of wastes of mechanical processing of polymer mixtures, which are extracted from solid household waste with the help of indicator plants. Methods. Evaluation of phytotoxic effects was performed by vegetation methods according to ISO: 17402-2008, 17126-2005a, 11269-1: 2012a, 11269-2: 2012b. Contamination levels of the test samples were assessed according to ISO 16198. Objects of research: watercress seeds, mustard, wheat, corn, soybeans, barley and sludge from the processing of polymer mixtures composed of polymer particles of different composition and quantity, along with the remnants of paper labels. Studies of the content of heavy metals (Pb, Cu, Cd, Zn, Ni) were performed by atomic absorption method on a spectrophotometer type CAS-120.1 in accordance with generally accepted methods. Results. The studied sludge does not negatively affect the process of germination of watercress, mustard, corn. The level of phytotoxic effect of sludge on the germination of soybeans and barley was within acceptable limits and did not exceed 3.33%. The study of migration of heavy metals present in the sludge and their accumulation during the growth and development of plants showed their insignificant content regardless of the sludge content. Only the lead content was higher than in the control 2.13 times and 1.83 times higher than in "relatively clean soil". Conclusions. Determination of phytotoxicity of this type of sludge on the process of germination and vegetation changes of plants should be carried out on the most sensitive crops - watercress and mustard. A study of the migration of heavy metals present in the sludge and their accumulation during plant growth showed the presence of bound forms of heavy metals copper, nickel, cadmium and zinc - the migration of which has not been established. However, mobile forms of lead that migrate from the sludge and accumulate in plants have been identified.*

Keywords: *toxicity assessment, bioassay, phytotoxicity, polymer waste, phytotest.*