

Разложение поли(ϵ -капролактона) в лабораторных условиях при выдержке на воздухе и в почве

© 2022. Е. С. Широкова, к. х. н., доцент,
Е. В. Товстик, к. б. н., с. н. с., доцент,
А. В. Сазанов, к. б. н., руководитель центра компетенций, доцент,
Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: usr06779@vyatsu.ru

В работе представлены результаты оценки деструкции плёнок из поли(ϵ -капролактона) (ПКЛ) – одного из представителей сложных полиэфиров, используемых для производства гибкой упаковки, а также полиэтилена высокого давления (ПЭ), служившего в качестве образца сравнения. Опыт проводили в лабораторных условиях (одностороннее боковое освещение помещения; температура 20 ± 2 °C) при выдержке образцов в почве и на воздухе в течение 12 месяцев. Изменения, произошедшие в полимерных материалах, оценивали по внешнему виду образцов, потере их абсолютной массы, данным ИК-спектроскопии и термогравиметрии. По численности микромицетов в почве, в которой выдерживали образцы полимеров, косвенно судили об их способности к биоразложению. Обезопасности продуктов деструкции судили по результатам контактного биотестирования почвы с использованием редиса сорта Жара, проведённого по аттестованным методикам с учётом международных стандартов. Способность полимерных материалов к биодegradации под действием микромицетов подтверждали в тесте на грибостойкость. В качестве тест-культуры использовали штамм мицелиального гриба *Fusarium proliferatum* AC. Дegradация в почве за исследованный промежуток времени была характерна только для образцов плёнок из ПКЛ. При этом фитотоксического влияния продуктов деструкции ПКЛ в почве не установлено. Признаки протекания процесса окисления ПЭ отмечены на 3-й месяц его выдержки на воздухе. В почве ПЭ проявлял стойкость к degradation. По результатам работы сделано заключение о необходимости создания специальных условий утилизации для ПКЛ, несмотря на его биоразлагаемость, доказанную в лабораторных экспериментах.

Ключевые слова: поли(ϵ -капролактон), полиэтилен, почва, воздух, биоразложение, численность микромицетов, грибостойкость, *Fusarium proliferatum* AC.

Degradation of poly(ϵ -caprolactone) under laboratory conditions during exposure to air and soil

© 2022. E. S. Shirokova ORCID: 0000-0001-5735-3489[†]
E. V. Tovstik ORCID: 0000-0003-1861-6076[‡]
A. V. Sazanov ORCID: 0000-0002-6934-3330[§]
Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: usr06779@vyatsu.ru

Various aliphatic polyesters are used to provide biodegradable compostable packaging materials. They are a group of materials with a wide range of thermal, mechanical and biodegradability properties that can be easily adapted to a specific application. However, when using such materials for packaging solutions, their release into the environment after the end of the product's service life is not excluded. In this regard, the assessment of changes occurring with polymeric material in soil and in air is of interest.

The paper presents the results of assessing the degradation of films made from poly(ϵ -caprolactone) (PCL), one of the representatives of polyesters used for the production of flexible packaging, as well as high-density polyethylene (HDPE), which served as a reference sample. The experiment was carried out in laboratory conditions (natural light; temperature 20 ± 2 °C) with exposure of the samples in the soil and in the air for 12 months. The changes in the polymer materials assessed by the appearance of the samples, the loss of their absolute mass, as well as IR spectroscopy and thermogravimetry data. The number of micromycetes in the soil in which the polymer samples were kept was indirectly judged to be biodegradable. The safety of degradation products was judged by the results of contact biotesting of soil using radish (variety Zhara), carried out according to certified methods, taking into account international standards. The ability of polymeric materials to biodegrade under the action of micromycetes was confirmed in a fungus resistance test.

A strain of mycelial fungus *Fusarium proliferatum* AC was a test culture. Degradation in the soil over the studied period was typical only for samples of PCL films. At the same time, the phytotoxic effect of PCL degradation products in the soil was not established. Signs of HDPE oxidation were indicated on the 3rd month of its air incubation. HDPE showed resistance to degradation in the soil. Based on the results of the work, a conclusion was made about the need to create special conditions for the disposal of PCL, despite its biodegradability proven in laboratory experiments.

Keywords: poly(ϵ -caprolactone), polyethylene, soil, air, biodegradation, fungus resistance, *Fusarium proliferatum* AC.

Полимерные материалы используются практически во всех отраслях промышленности по всему миру. Большинство из них представляют собой материалы, не способные к биодegradации, что ведёт к увеличению объёмов накапливаемых полимерных отходов. Особенно это касается использования полимеров для производства упаковочных материалов. К настоящему времени многие компании сталкиваются с проблемой обращения с полимерными отходами. Единственным решением, которое окажется эффективным в долгосрочной перспективе, является использование полимерных материалов с регулируемой способностью к разложению, в том числе биоразлагаемых компостируемых полимеров.

Для создания биоразлагаемых компостируемых упаковочных материалов находят применение алифатические сложные полиэфиры, которые представляют собой группу материалов с широким диапазоном термических, механических свойств, способности к биоразложению, которые могут быть легко адаптированы для конкретного применения [1, 2].

Так, для производства гибкой упаковки наиболее привлекателен поли(ϵ -капролактон) (ПКЛ). Данный полимер широко используется как для производства экологически безопасной упаковки, так и в биомедицинских целях. Его получают полимеризацией с раскрытием цикла ϵ -капролактона [3].

Поли(ϵ -капролактон) характеризуется низкой температурой плавления (59–64 °C), низкой вязкостью расплава, хорошей растворимостью, а также отличной совместимостью с другими полимерами [4].

Вопросам деградации ПКЛ посвящено значительное количество работ, которые систематизированы в обзоре [5], имеется ряд работ, посвящённых деградации ПКЛ в процессе компостирования, с помощью изолированных культур грибов, а также в активном иле и др. [6, 7].

Однако при использовании ПКЛ для производства упаковочных материалов не исключается его попадание в окружающую среду после завершения срока эксплуатации изделия.

Цель работы – оценка разложения поли(ϵ -капролактона) в лабораторных условиях при выдержке на воздухе и в почве с помощью физико-химических методов анализа, а также возможного влияния продуктов деструкции на микробиологические свойства почвы и её фитотоксичность.

Объекты и методы исследования

В настоящей работе в лабораторных условиях (одностороннее боковое естественное освещение помещения; температура 20 ± 2 °C) оценивали изменения, происходящие с полимерными материалами при выдержке в почве и на воздухе в открытых контейнерах.

Для эксперимента использовали поли(ϵ -капролактон) eSUN600C производства Shenzhen Esun Industrial Co. (Shenzhen, China). Образцы для исследований представляли собой плёнки толщиной $1,45 \pm 0,10$ мм. Их получение осуществляли самостоятельно путём прокатки предварительно разогретого полимера. В качестве образца сравнения использовали выпускаемую промышленностью плёнку на основе полиэтилена высокого давления (ПЭ) (толщина $0,07 \pm 0,01$ мм), который не относится к биоразлагаемым полимерным материалам.

Для проведения исследований моделировали условия, приближённые к естественным условиям среды, характерным для физико-географических особенностей Кировской области: использовали преобладающий тип почвы – дерново-подзолистый. Основные свойства почвы были следующими: $pH_{\text{сол.}}$ 4,2; $pH_{\text{водн.}}$ 5,3; содержание органического вещества и подвижного фосфора 1,6% и 21 мг/кг соответственно.

Предварительно взвешенные с точностью до 0,0001 г образцы плёнок размером 20×20 мм размещали в стеклянных ёмкостях объёмом 100 см³, наполненных почвой, на срок до 12-и месяцев. Выдержку полимерных материалов в почве осуществляли при постоянном увлажнении дистиллированной водой на уровне 60% от полной влагоёмкости. Массу почвы, используемой в испытаниях, определяли из расчёта 1 г почвы на 1 см² поверхности

образца. Все эксперименты проводили в двухкратной повторности.

Через заданные промежутки времени (3, 6, 9, 12 месяцев) образцы полимерных материалов извлекали из соответствующей среды. В случае выдержки в почве плёнки дополнительно промывали дистиллированной водой и выдерживали при температуре 20 ± 2 °C до постоянной массы.

В пробах почвы, отобранных после выдержки в них плёнок, оценивали численность микромицетов. Выбор численности микромицетов в качестве показателя биодegradации обусловлен тем, что данная физиологическая группа микроорганизмов (МО) играет важную роль в деструкции природных полимеров в почве. Для микробиологического анализа составляли объединённую пробу почвы с соблюдением правил асептики. Далее готовили серию почвенных разведений с последующим посевом их на плотную питательную среду Чапека (сахароза – 30; NaNO_3 – 3; KH_2PO_4 – 4; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5; KCl – 0,5; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,01; агар-агар – 20 г/дм³) [8]. Инкубацию посевов осуществляли в термостате при 27 °C. Учёт численности микромицетов производили на седьмые сутки роста после посева. Дополнительно чашки просматривали на 10-е сутки для учёта медленно растущих видов.

Для оценки изменений, произошедших в полимерном материале, использовали визуальный контроль, методы гравиметрии, ИК-Фурье-спектроскопии и термического анализа.

Оценку изменения массы образцов проводили с использованием весов ВЛ-242В НПП «Госметр» (Россия). Изменение массы (Δm , %) оценивали по следующей формуле:

$$\Delta m(\%) = 100\% + \frac{(m_t - m_{\text{нач.}}) \cdot 100\%}{m_{\text{нач.}}}$$

где $m_{\text{нач.}}$ и m_t – масса образца начальная и по истечению заданного промежутка времени соответственно, г.

Идентификацию функциональных групп в химической структуре полимерных материалов проводили с помощью ИК-Фурье-спектрометра «Инфралюм ФТ-801» (Россия).

Для оценки температурных характеристик использовали синхронный термогравиметрический и дифференциальный анализатор (ТГ/ДТА) DTG-60 фирмы Shimadzu (Япония). Измерение проводили в атмосфере воздуха (150 см³/мин) на образцах (для образцов из ПЭ масса составляла $2,2 \pm 0,3$ мг, из ПКЛ –

$11,5 \pm 1,5$ мг), размещаемых в платиновом тигле; оксид алюминия использовался в качестве стандарта. Образец нагревали со скоростью 10 °C/мин от комнатной температуры до 550 °C. Оценивали температуру, соответствующую убыли массы в 10%.

Способность полимерных материалов к биодegradации под действием микромицетов подтверждали в тесте на грибостойкость. Для опыта использовали штамм мицелиального гриба *Fusarium proliferatum* AC (Genbank Accession number MT280199), ранее выделенный из почвы [9]. Для подготовки изолята готовили агаризированную питательную среду Чапека в чашках Петри. На поверхность среды засеивали споровую суспензию *F. proliferatum* AC и выращивали в термостате при температуре 27 °C в течение пяти суток. Из газона выросших на поверхности плотной питательной среды колоний с помощью сверла вырезали агаровые блочки диаметром 6 мм и помещали в колбы Эрленмейера с жидкой питательной средой Чапека. В качестве контроля использовали среду без *F. proliferatum* AC. В колбы с соблюдением правил асептики вносили предварительно обработанные 70% этиловым спиртом образцы плёнок. Культивирование образцов осуществляли на шейкере при 160 об./мин 8/16 ч в течение 1 месяца. По истечении времени оценивали грибостойкость плёнок по появлению на их поверхности микроколоний, видимых невооружённым глазом, и развитию мицелия гриба (биомасса) в питательной среде. В случае его интенсивного роста делали заключение об отсутствии грибостойкости у образцов.

Исследование токсичности проб почвы, отобранных после выдержки в них полимерных материалов, проводили с помощью контактного биотестирования по аттестованным методикам с учётом международных стандартов ИСО 11269-1; 11269-2 [10, 11]. В качестве тест-объектов использовали характеризующиеся небольшим запасом питательных веществ семена редиса сорта Жара. Проверяемой тест-функцией служила максимальная высота побегов и длина корней, всхожесть семян, а также биомасса проростков в контрольных и опытных пробах. Все опыты проводили в трёхкратной повторности, количество семян в повторности – 30 шт. Для характеристики класса токсичности почвы рассчитывали индекс токсичности (ИТФ), равный сумме отношений значений регистрируемых функций в опыте и контроле, делённой на количество проверяемых тест-функций. Для интерпре-

тации полученных результатов использовали шкалу, приведённую в работе [12].

Статистическую обработку результатов всех измерений проводили согласно ГОСТ Р 8.736-2011.

Результаты и обсуждение

Известно, что скорость биodeградации полимеров в почве определяется многочисленными факторами. Среди них активность микробного комплекса почвы, неотъемлемым компонентом которого являются микромицеты [13]. Данные МО наряду с бактериями в настоящее время всё чаще упоминаются как потенциальные деструкторы полимеров [14]. Особенностью микромицетов как деструкторов является наличие гиф мицелия, быстрый рост которых зачастую приводит к механическому разрушению полимеров. Кроме того, для микромицетов характерно наличие мощного ферментативного аппарата, действие которого способно вызывать поверхностную эрозию полимеров [15, 16].

Микробиологический анализ проб почвы, которые были отобраны после выдержки в них полимерных плёнок, позволил установить разницу в численности микромицетов. Она зависела как от срока выдержки полимерного материала в почве, так и от его состава (рис. 1).

Значимые отличия от контроля отмечали для ПКЛ. В этом случае, независимо от срока наблюдений, численность микромицетов в

почве была на порядок выше, чем в контроле, и составляла сотни тыс. КОЕ/г. Следует отметить, что за период наблюдений численность микромицетов в почве, в которой выдерживалась плёнка из ПКЛ, достоверно увеличилась в два раза, что могло быть связано с наличием в среде дополнительного источника питания для них. Подобной закономерности в варианте опыта с ПЭ не было зафиксировано.

Очевидное микробиологическое воздействие на плёнки из ПКЛ после выдержки их в почве фиксировали и по изменению внешнего вида образцов. На поверхности плёнок отмечали появление желтоватых, тёмно-коричневых, а также серых пятен, косвенно свидетельствующих о колонизации образцов почвенными МО. Причём с увеличением срока выдержки плёнки из ПКЛ в почве степень поражения её поверхности увеличивалась.

Для образцов плёнок из ПЭ после выдержки их в почве, а также образцов из ПКЛ и ПЭ после выдержки на воздухе при комнатной температуре существенных изменений их внешнего вида не зафиксировано.

Для отслеживания изменений, происходящих с полимерными материалами при выдержке их в почве и на воздухе, производили определение массы образцов на разных сроках наблюдения. Отмечали существенную потерю веса образцов из ПКЛ, выдержанных в почве, что свидетельствует об их деградации (рис. 2а). Как и для других полиэфиров,

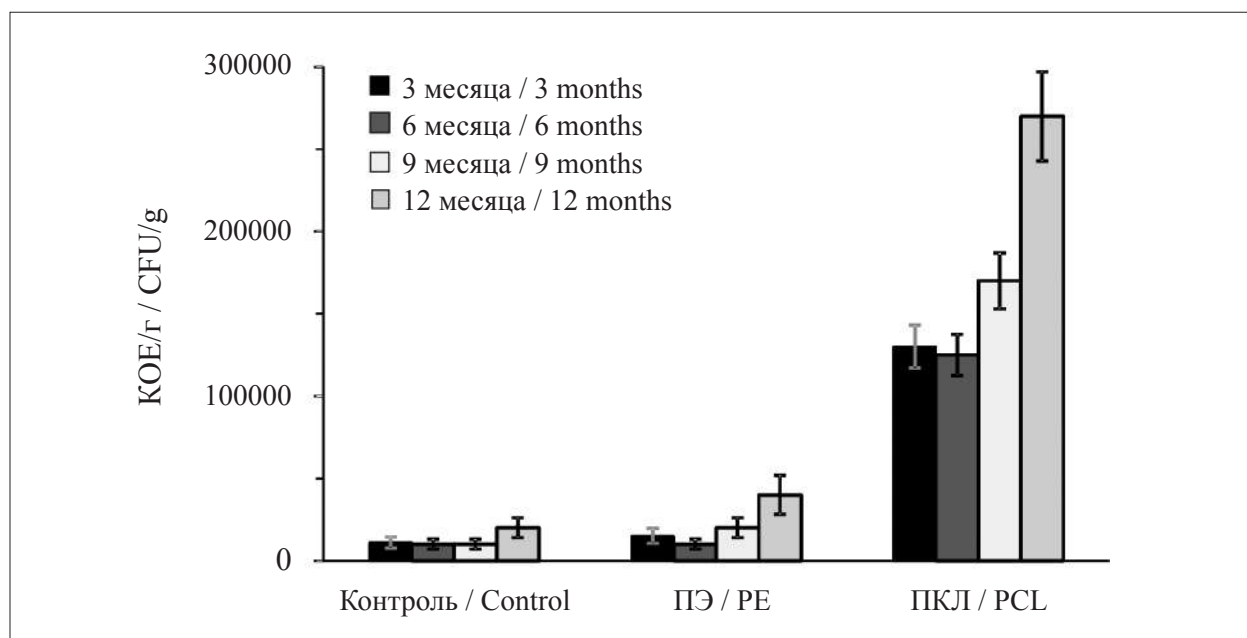


Рис. 1. Численность микромицетов в пробах почвы, отобранных после выдержки в них полимеров
Fig. 1. The number of micromycetes in soil samples taken after exposure to polymers

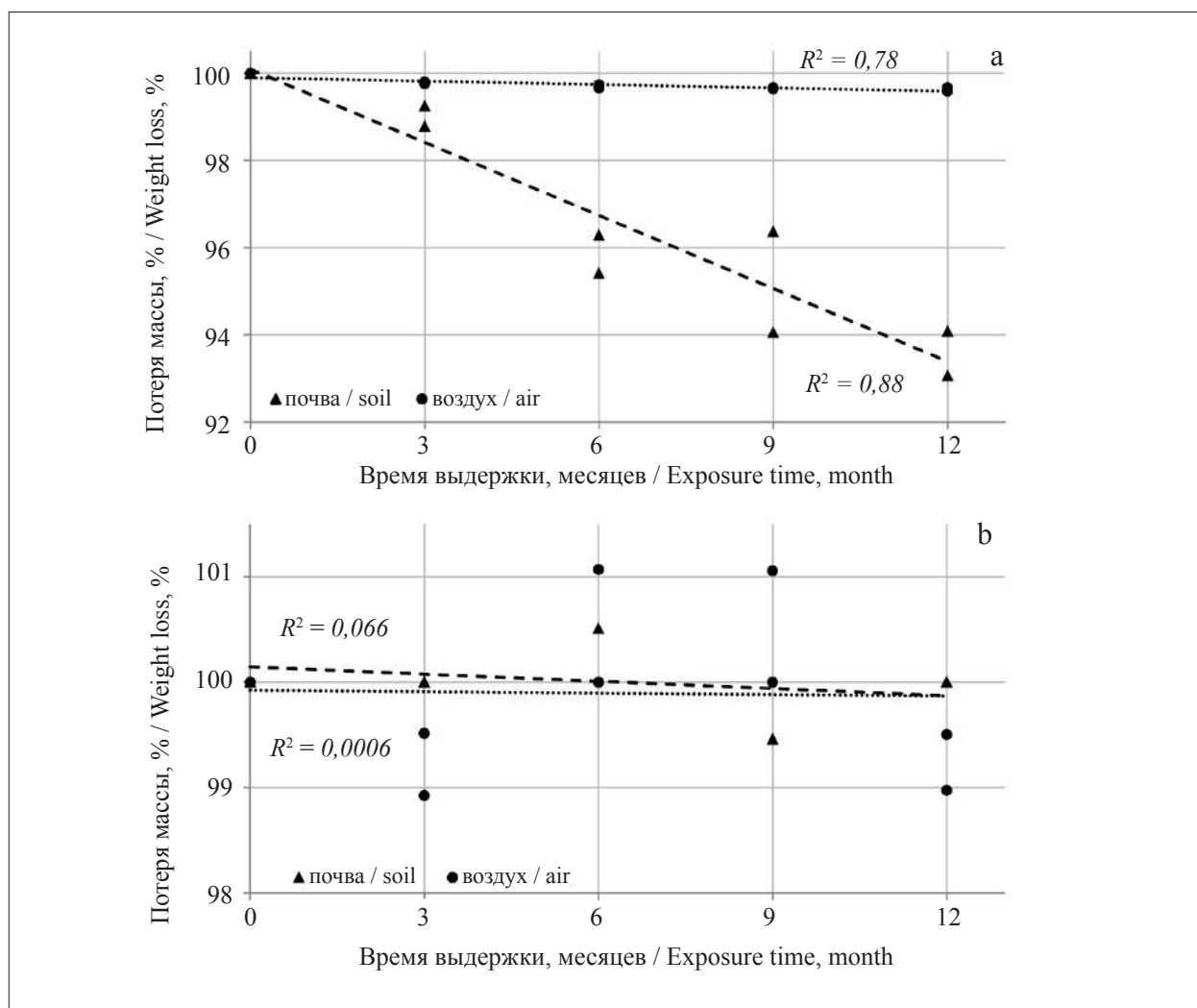


Рис. 2. Изменение массы образцов в лабораторных условиях при выдерживании их в почве и на воздухе (на график нанесены все значения, полученные в ходе измерений): а – ПКЛ; б – ПЭ
Fig. 2. Weight loss of polymer samples after exposure in soil and air: а – PCL; б – PE

для ПКЛ основным механизмом деградации является гидролиз сложноэфирных связей. Механизм гидролитического разложения алифатических полиэфиров протекает в три фазы, которые включают инкубационный период (поглощение воды), индукционный период (уменьшение молекулярной массы) и период эрозии полимера (потеря массы образца), как указано в [7].

При выдержке на воздухе образцов из ПКЛ значительных изменений в массе не отмечалось (рис. 2а). Для плёнок из ПЭ не выявлено достоверных изменений в массе (рис. 2б).

Для оценки структурных изменений в полимерных материалах предполагалось использовать метод ИК-Фурье-спектроскопии. Однако ввиду колонизации плёнок из ПКЛ почвенными МО, получить качественные спектры для них не удалось.

ИК-спектры образцов из ПЭ после выдержки их в различных средах представлены на рисунке 3 (для наглядности продемонстрированы ИК-спектры только после 12-ти месячной выдержки).

Как можно видеть, существенные изменения отмечаются только для образца из ПЭ, находившегося на воздухе: появляется пик в области 1740–1720 cm^{-1} , соответствующий валентным колебаниям связи С=О [18, 19], что может свидетельствовать о протекании процесса окисления. Данный пик, но с меньшей интенсивностью, наблюдался для образцов, выдержанных на воздухе уже в течение 3-х месяцев.

Для оценки изменений, происходящих с полимерными материалами, использовали изменение показателя T_{10} – температуры убыли 10% массы, полученного по результатам термogravиметрического анализа.

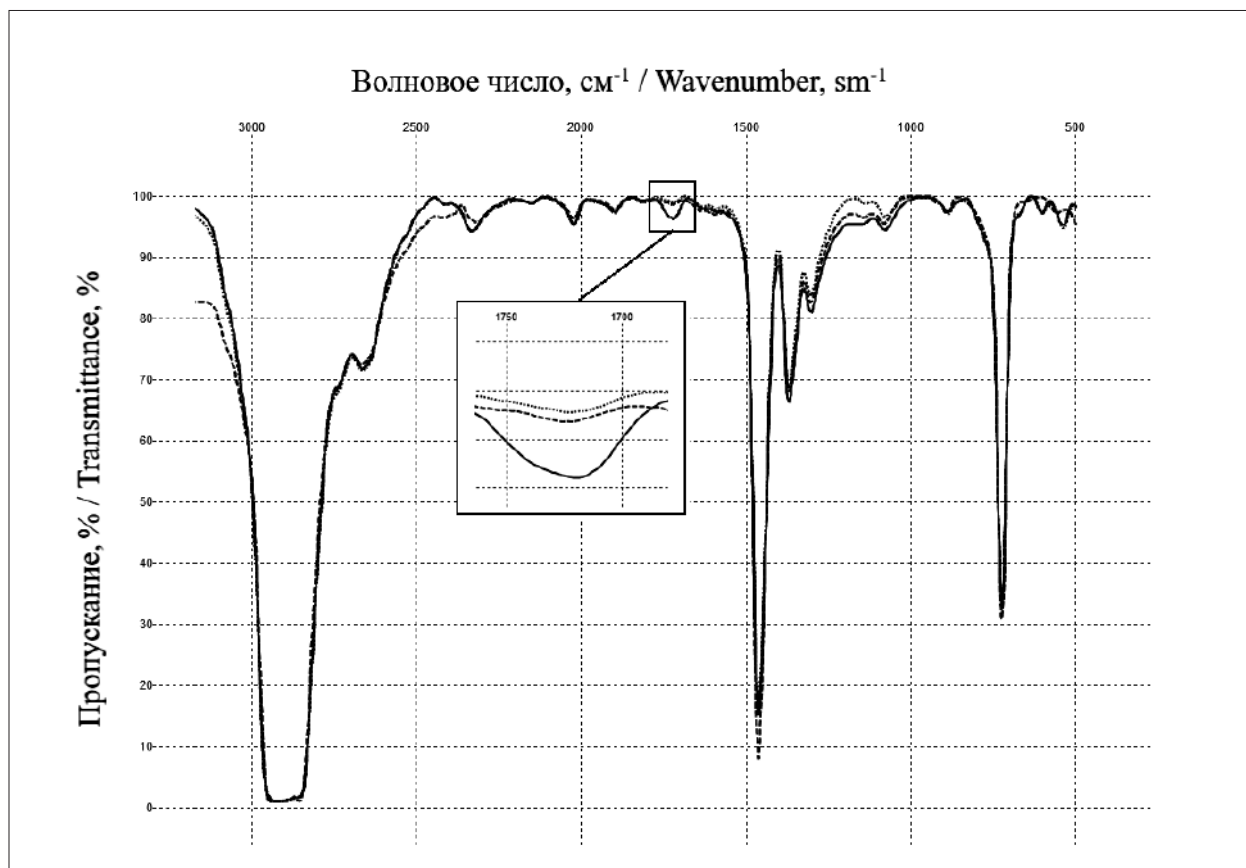


Рис. 3. ИК-спектры образцов из ПЭ после выдержки их в почве (....) и на воздухе (—) на сроке 12 месяцев по сравнению с исходным образцом (---)
Fig 3. IR-spectrum of polymer samples (PE) after exposure in soil (....) and air (—) for 12 months compared with the original sample (---)

Таблица 1 / Table 1

Температуры убыли 10% массы для образцов из ПКЛ и ПЭ, находившихся в почве и на воздухе в течение различного времени
 Temperature of 10% weight loss for PCL and PE samples exposure in soil and air for various times

Образец Sample	Продолжительность выдержки в среде, месяцы Time of exposure, month				
	0	3	6	9	12
Почва / Soil					
ПКЛ / PCL	349,80	339,94	341,07	337,18	335,04
ПЭ / PE	312,08	313,00	314,37	312,76	313,64
Воздух / Air					
ПКЛ / PCL	349,80	344,95	340,19	338,12	337,73
ПЭ / PE	312,08	305,16	303,13	302,89	301,07

Примечание: разрешение сигнала при анализе 0,1 мкг.
 Note: Analysis signal resolution 0.1 μg.

Результаты анализа представлены в таблице 1.

Как можно видеть, для образцов из ПКЛ, выдержанных как в почве, так и на воздухе, с увеличением продолжительности выдержки значения показателя T_{10} снижаются, что косвенно может свидетельствовать об уменьшении молекулярной массы образцов.

Для образцов из ПЭ с увеличением времени выдержки на воздухе значение показателя T_{10} также снижается. Данный факт согласуется с выявленным ранее с помощью ИК-спектроскопии протеканием процесса окисления.

Для образцов из ПЭ, выдержанных в почве, существенных изменений в значениях

Таблица 2 / Table 2

Индекс токсичности почвы / Toxicity index of soil

Образец Sample	Продолжительность выдержки в почве, месяцы Time of exposure in the soil, month			
	3	6	9	12
ПКЛ / PCL	0,96	1,06	0,88	1,08
ПЭ / PE	0,96	1,05	0,93	1,09

показателя T_{10} не установлено. Данный факт, наряду с отсутствием достоверных изменений в массе образцов ПЭ при выдержке их в почве, может свидетельствовать о стойкости ПЭ в указанной среде.

Исследование грибостойкости полимерных плёнок подтвердило нестойкость ПКЛ к разрушению микромицетами. Следует отметить, что незначительный прирост биомассы гриба в среде с ПЭ всё-таки наблюдали. Несмотря на это, при визуальном осмотре внешние изменения плёнок из ПЭ отсутствовали. В случае с ПКЛ плёнка пожелтела и частично расслоилась.

Важным аспектом при исследовании деградации полимеров в почве является её токсикологическая оценка с целью определения безопасности продуктов деструкции для окружающей среды. Фитотестирование почвы, в которых выдерживались полимеры, позволило сделать заключение об отсутствии существенного влияния данного фактора (ИТФ = 0,91–1,10) за исследуемый период времени на развитие тест-культуры (табл. 2).

Исключение составили пробы почвы, в которых находился ПКЛ в течение 9 месяцев. В этом случае регистрировали более низкое значение показателя ИТФ (0,88). Однако уровень влияния исследуемого фактора на развитие растений в этом случае оценивался как низкий (ИТФ = 0,71–0,90).

Заключение

Для образцов из ПКЛ отмечают изменения как при выдержке на воздухе, так и в почве. Они сопровождаются снижением молекулярной массы, что косвенно подтверждено данными термогравиметрии. При выдержке на воздухе значительной потери массы образцов не отмечалось (менее 1% за 12 месяцев), в отличие от выдержки в почве (более 6% за 12 месяцев). Полученные результаты согласуются с данными, представленными в литературе. На поверхности образцов из ПКЛ, выдерживаемых в почве, визуализировали появление пятен, что свидетельствовало о колонизации материала почвенными микро-

организмами. На биodeградацию ПКЛ в почве указывала и большая по сравнению с ПЭ численность микромицетов. Её рост, предположительно, связан с наличием в среде источника питания, возникающего в результате деградации ПКЛ. При этом показано, что продукты деградации ПКЛ на данном сроке наблюдений не фитотоксичны.

Для образцов из ПЭ, взятых в качестве образцов сравнения для ПКЛ, достоверные изменения выявлены только при выдержке на воздухе: отмечали признаки протекания окислительного процесса. При выдержке в почве фиксировали устойчивость к деградации ПЭ на всём сроке наблюдений.

Таким образом, несмотря на подтверждённую способность ПКЛ к деградации в почве и на воздухе нельзя ожидать, что поведение полимера в окружающей среде будет аналогично лабораторным условиям. В естественной среде действует большое количество факторов (интенсивность солнечного света, температура, наличие кислорода, микробиологический состав почвы и др.), способных ускорить процесс его разложения.

References

1. Sanjay A.M., Sharma K.A. Handbook of applied biopolymer technology: Synthesis, degradation and applications. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2011. 482 p.
2. Ikada Y., Tsuji H. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications // *Macromolecular Rapid Communications*. 2000. V. 21. No. 3. P. 117–132. doi: 10.1002/(SICI)1521-3927(20000201)21:3<117::AID-MARC117>3.0.CO;2-X
3. Woodruff M.A., Hutmacher D.W. The return of a forgotten polymer – Polycaprolactone in the 21st century // *Progress in Polymer Science*. 2010. V. 35. No. 10. P. 1217–1256. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002
4. Rudnik E. Compostable polymer materials. Second Edition. Elsevier, 2019. 410 p. doi: 10.1016/C2012-0-07075-5
5. Bartnikowski M., Dargaville T.R., Ivanovski S., Hutmacher D.W. Degradation mechanisms of polycaprolactone in the context of chemistry, geometry and environment // *Progress in Polymer Science*. 2019. V. 96. P. 1–20. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2019.05.004

6. Ponjavic M., Nikolic M.S., Runic J.N., Jeremic S., Stevanovic S., Djonlagic J. Degradation behaviour of PCL/PEO/PCL and PCL/PEO block copolymers under controlled hydrolytic, enzymatic and composting conditions // *Polymer Testing*. 2017. V. 57. P. 67–77. doi: 10.1016/j.polymertesting.2016.11.018
7. Degradable aliphatic polyesters. *Advances in polymer science* / Ed. A.C. Albertsson. Berlin, Heidelberg: Springer, 2002. 188 p.
8. Tepper E.Z., Shilnikova V.K., Pereverzeva G.I. Workshop on microbiology. Moskva: Drofa, 2005. 256 p. (in Russian).
9. Petukhov D.V., Tovstik E.V., Bakulina A.V., Sazanova M.L., Burkov A.A. Soil *Streptomyces* sp. strain 2K1: phylogenetic position, effect on *Fusarium proliferatum* growth // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 2. P. 111–116 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-111-116
10. ISO 11269-1. Soil quality – Determination of the effects of pollutants on soil flora – Part 1: Method for the measurement of inhibition of root growth. 16 p.
11. ISO 11269-2. Soil quality – Determination of the effects of pollutants on soil flora – Part 2: Effects of chemicals on the emergence and growth of higher plants. 19 p.
12. Kabirov R.R., Sagitova A.R., Sukhanova N.V. Development and use of a ulticomponent test system for assessing the toxicity of the soil cover of an urban area // *Ekologiya*. 1997. No. 6. P. 45–48 (in Russian).
13. Chinaglia S., Tosin M., Degli-Innocenti F. Biodegradation rate of biodegradable plastics at molecular level // *Polymer Degradation and Stability*. 2018. V. 147. P. 237–244. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.12.011
14. Gambarini V., Pantos O., Kingsbury J.M., Weaver L., Handley K.M., Lear G. Phylogenetic distribution of plastic-degrading microorganisms // *ASM Journals mSystems*. 2021. V. 6. No. 1. Article No. e01112-20. doi: 10.1128/mSystems.01112-20
15. Göpferich A. Mechanisms of polymer degradation and erosion // *Biomaterials*. 1996. V. 17. No. 2. P. 103–114. doi: 10.1016/0142-9612(96)85755-3
16. Oha J.Y., Oh Y.R., Kim D.M., Eom G.T., Song J.K. Screening and efficient production of engineered lipase B from *Candida antarctica* for eco-friendly recycling of waste polycaprolactone // *Polymer Degradation and Stability*. 2022. V. 195. Article No. 109807. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109807
17. Brown D., Floyd A., Sainsbury M. *Organic spectroscopy*. Moskva: Mir, 1992. 300 p. (in Russian).
18. Pretsch E., Bulmann F., Affolter K. *Structure determination of organic compounds*. Moskva: Mir, 2006. 438 p. (in Russian).