

زیست تخریب پلیمرهای پلی یورتان توسط قارچها

Biodegradation of Polyurethanes by Fungi

روحاکسری کرمانشاهی، مجید میرمحمد صادقی، مینو ذوالنوریان

دانشگاهاصفهان، جهاد سازندگی تهران

چکیده

در این تحقیق زیست تخریب پلی یورتان، نوع الاستومر پلی اتری به وسیله هشت گونه قارچ که قبلاً تخریب یافته و نیز از جایگاههای مختلف نظیر هوای محل ساخت و نگهداری این پلیمر جداسازی شده بود، مورد مطالعه قرار گرفت.

این قارچها شامل گونه‌های اسپرژیلوس، هنی سلیم، کلادوسپوریم، فوزاریم، آلترناریا و مخمر بودند.

برای بررسی اثر هر یک از قارچها، پلیمر سالم به مدت شش ماه در تاریکی و در دمای 30°C تحت تاثیر هر یک از قارچها در اتو نگهداری شد. سپس، رشد قارچ روی پلیمر و تغییرات ساختاری پلیمر مورد بررسی قرار گرفت. برای مطالعه تغییرات ساختاری از روش ATR-IR استفاده شد.

نتایج نشان می‌دهد که تغییرات ساختار بستگی به نوع قارچها و شرایط محیطی اعمال شده در آزمایش دارد.

واژه‌های کلیدی: زیست تخریب، پلی یورتان، IR - ATR، کشت، قارچ

Key Words: biodegradation, polyurethane, ATR - IR, cultivation, fungi

مقدمه

میکروارگانیزمی هیدرولیز می‌شود. معمولاً پلیمرهای آلیفاتیک (خطی) حساستر از انواع آروماتیک‌اند [۱]. پلی یورتان از جمله پلیمرهایی است که مورد حمله میکروارگانیزمها قرار می‌گیرد. پلی یورتانها مجموعه جدیدی از پلیمرهای بسیار مهم‌اند که طی سه سال گذشته مصرف آنها در صنایع گوناگون به سرعت افزایش یافته است [۲]. این پلیمرها با گروه شیمیایی -NH-CO-O- شناسایی می‌شوند. در ساختار این پلیمرها عوامل استری، اتری و آمیدی وجود دارد. به طور کلی، مواد اولیه‌ای که در تشکیل انواع الاستومرهای پلی یورتان به کار می‌رود شامل دی‌ایزوسیاناتها، پلی‌الها، دیولهای با زنجیر طولانی و دی‌آمینها می‌باشند. همچنین، برای افزایش سرعت واکنش به میزان معین و مناسب

زیست تخریب پلیمرها شامل واکنشهایی است که در اثر تهاجم موجودات زنده مانند: قارچها، باکتریها، حشرات و کرمها روی می‌دهد. این اصطلاح معمولاً به فسادهایی محدود می‌شود، که توسط میکروارگانیزمها صورت می‌گیرد، ولی وقتی تخریبهای ناشی از موجودات زنده را کلاً در نظر بگیریم عبارت زیست تباهی (biodegradation) به کار برده می‌شود.

مطالعه واکنشهای زیست تخریبی پلیمرها از آن جهت اهمیت دارد که بیوندهای قابل هیدرولیز شدن در این پلیمرها توسط آنزیمهای

از كاتاليزورها استفاده مى شود [3].

تحقيقات نشان مى دهد كه برخلاف بيشتر پلاستيكها، پلى يورتانها مكررا تحت تاثير مستقيم ميكروارگانيسمها قرار مى گيرند. در سال 1968 دارباى و كاپلان حساسيت پلى يورتانها را نسبت به قارچها مشخص كردند [4]. و در سال 1984 پاتيرانا وسيل تخريب پلى يورتان را به وسيله بعضى از قارچها نشان دادند [5 و 6]. مطالعات نشان مى دهد كه انواع پلى يورتان پلى استرى در مقايسه با انواع پلى اترى نسبت به حمله زيست شناختى حساسترند [1]. با توجه به كاربرد فراوان اين دسته از پليمرها در صنايع مختلف اتومبيل سازى، نظامى، رنگ، چسب و پوشش و همچنين لوازم پزشكى و منزل بايد انواع تخريبهائى كه در اين مواد صورت مى گيرد و علت آنها شناسايى شود تا بدین وسيله از تغيير و فاسد شدن آنها جلوگیری به عمل آيد.

تجربى

مواد

مواد مورد استفاده شامل سه نوع محيط كشت (cultivation) اختصاصى قارچها به نامهاى مالت آگار (MEA) و (mycological pepton, P.L.A) (Lab.Lemco Agar)، كه محيط كشتهائى غنى مى باشند، و همچنين مينيم آگار (minimum Agar) بود كه محيط كشتى فقيرتر جهت رشد قارچها محسوب مى شود. ماده فرمالين (2%) نيز براى استريل كردن پليمر آلوده به قارچ مورد استفاده قرار گرفت. پلى يورتان به كار برده شده در اين تحقيق الاستومر پلى اتر يورتان بود. يورتان مزبور در 50°C پخت شده و در آن دى اکتيل فتالات به عنوان روان كننده و نمك پركلرات به عنوان اكسيد كننده نيز به كار رفته بود. نمونه مورد آزمون از بخش تحقيقات جهاد سازندگى تهران به دست آمد. قارچهاى به كار رفته شامل گونه هاى پنى سيليم (Penicillium)، آسپرژيلوس (Aspergillus)، فوزاريم (Fusarium)، كلادوسپوريم (Cladosporium)، مخمر (Yeast) و آلترناريا (Alternaria) در طرحى ديگر از پليمرهاى تخريب يافته و نيز فضائى محل نگهدارى اين پليمرها جداسازى و شناسايى شد. فعاليت آنزيمى آنها نيز مورد بررسى قرار گرفت [7].

روشها

در نخستين قسمت از نظر ميكروبيولوژيكي رشد قارچهاى مزبور روى پليمر پلى يورتان به كار رفته به روش زير بررسى شد:
ابتدا قارچهاى جدا شده از پليمر تخريب يافته و فضائى محل نگهدارى آنها روى قطعاتى (1cm x 1cm) از پليمر پلى يورتان كه سطح آنها توسط بخارات فرمالين به مدت سه ساعت استريل و شسته شده بود، قرار گرفت. آن گاه، اين قطعات در ظرفهاى مخصوص

(plate) حاوى محيط كشت عصاره مالت آگار يا محيطى كه فاقد مواد غذايى آلئى و داراى املاح نمكى آگاردار بود قرار گرفتند. ظروف به مدت 4 هفته در دماى 25°C تا 30°C اتوكذارى (incubation) شدند. پس از طى اين مدت، در مورد هر يك از قارچها كه قدرت استفاده از پليمر را در شرايط آزمون داشتند، رشدى در سطح ظرف آشكار شد كه نتايج به دست آمده در جدول 1 نشان داده شده است.

جدول 1 - نتايج ارزشيابى رشد قارچ روى محيط مالت آگار (MEA) و محيط حاوى املاح نمكى آگاردار (min agar)

قارچ	مدت زمان اتوكذارى (روز)	
	25°C تا 30°C	% ميزان رشد در محيط
	MEA	min agar
آسپرژيلوس نيچر	7	25
	14	50
	21	90
آسپرژيلوس فلاووس	7	20
	14	40
	21	90
گونه هاى از آسپرژيلوس	7	20
	14	50
	21	90
پنى سيليم	7	20
	14	40
	21	75
آلترناريا	7	20
	14	50
	21	75
كلادوسپوريم	7	10
	14	25
	21	50
فوزاريم	7	30
	14	50
	21	75
مخمر	7	10
	14	25
	21	50

به کارگیری دو نوع محیط در این روش به دلایل زیر است:

- ۱- اندازه گیری قدرت تولید کلنی (colony) روی محیط کشت عصاره مالت آگار برای تعیین اثر قارچ کنشی احتمالی پلیمر پلی یورتان.
- ۲- قابلیت استفاده از نمکهای معدنی آگاردار در محیط مینیم آگار.

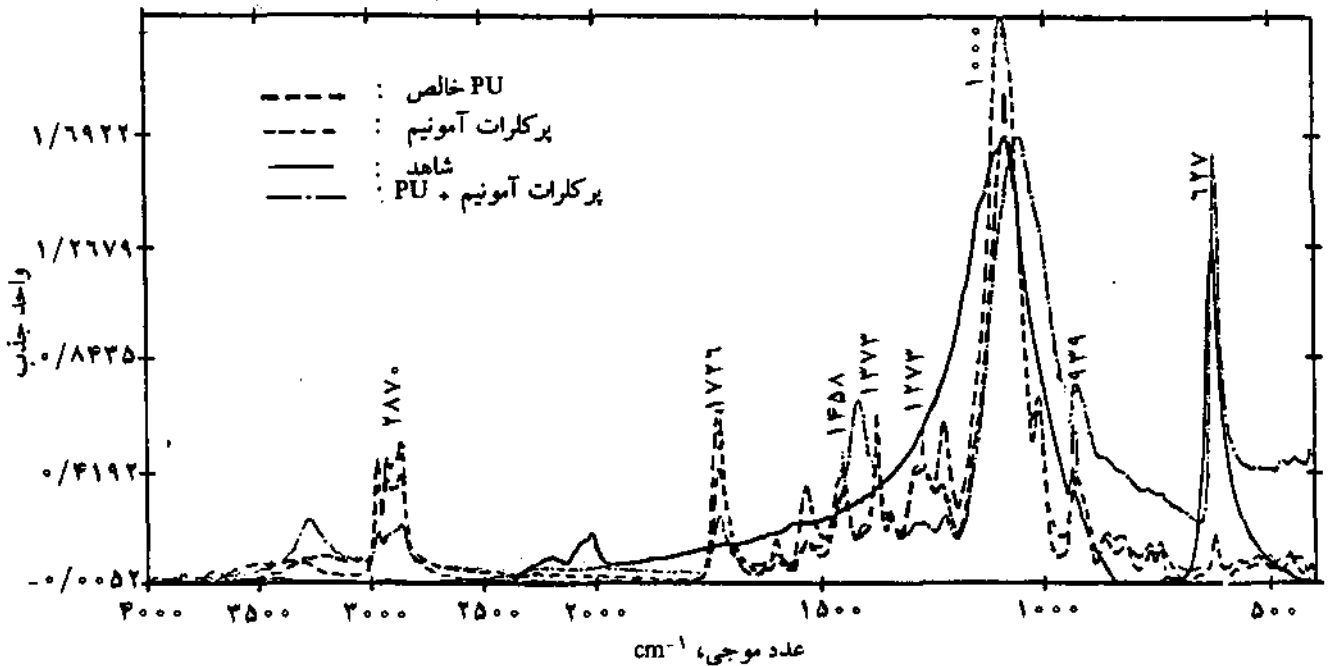
بحث و نتایج

ساختار پلیمر شش ماه بود، از این رو در پایان هر ماه برای تعیین میزان این تغییرات یک نمونه پلیمر مورد ارزیابی قرار گرفت. برای حذف قارچ از سطح پلیمر مورد آزمایش بعد از طی مدت زمان ضروری و به دست آوردن طیفهای IR، نمونه‌ها طبق روش مرجع ۵ استریل شدند.

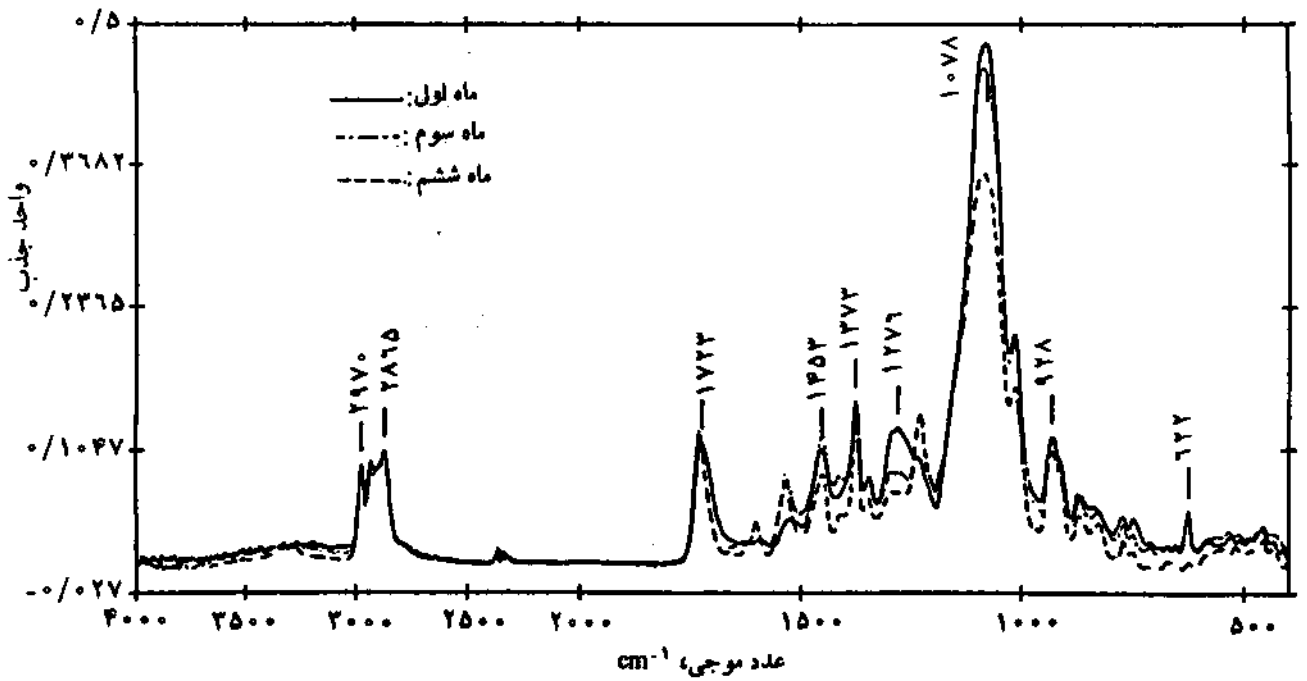
در قسمت دوم برای بررسی تغییرات انجام شده در ساختار شیمیایی نمونه‌های پلی اتری پلیمر پلی یورتان از روش باز تابندگی کلی تضعیف شده، (Attenuated Total Reflection) ATR با به کار بردن یک طیف سنج زیر قرمز IR استفاده شد [۸]. در این مرحله چون هر قارچ به تنهایی مورد آزمایش قرار گرفت، برای استریل کردن سطح اولیه پلیمر و جلوگیری از آلودگیهای ثانویه سطح آن به ترتیب زیر استریل شد. ابتدا قطعات پلیمر به اندازه $2\text{cm} \times 2\text{cm} \times 0.5\text{mm}$ بریده و سپس با فرمالین به مدت سه ساعت استریل شد [۹]. ۲ گرم از این قطعات به ظرفهایی به قطر ۱۰ سانتیمتر با مقدار محیط کشت کافی منتقل شد. آزمایش روی هر نمونه قارچ سه بار تکرار شد و تعداد پلیمرها در هر آزمایش ۶ قطعه بود زیرا در هر ماه یک قطعه از آنها جهت تهیه IR مورد استفاده قرار می‌گرفت و چون مدت مورد نظر شش ماه بود در نتیجه در هر آزمایش ۶ قطعه به کار گرفته شد تا شرایط برای همه آنها یکسان باشد. ظرفهای مخصوص کشت به وسیله 0.5 میلی لیتر از سوپانسیون اسپور قارچهای مورد آزمایش جهت تجدید کشت تلقیح شده، و به مدت ۶ ماه در دمای 25°C تا 30°C اتوگذاری شد. با توجه به اینکه مدت زمان در نظر گرفته شده برای اندازه گیری تغییرات در

در جدول ۱ رشد قارچها در محیط کشت مالت آگار حاوی پلیمر و محیط کشت با املاح نمکی آگاردار که دارای پلیمر به عنوان تنها منبع کربن بود ارزیابی و مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهد که از قارچهای یاد شده در شرایط آزمایش گونه‌های اسپرزیلوس (شامل اسپرزیلوس نیجر، اسپرزیلوس فلاووس و گونه‌ای از اسپرزیلوس) بیشترین درصد رشد را در محیط کشت مالت آگار حاوی پلیمر دارد. یعنی بعد از ۷، ۱۴ و ۲۱ روز اتوگذاری مرتباً به میزان رشد آنها افزوده می‌شود. به طوری که بعد از ۲۱ روز میزان رشد آنها به ۹۰ درصد می‌رسد. گروه دوم از نظر رشد شامل قارچهای پنی سیلیم، آلترناریا و فوزاریم است که در محیط مالت آگار بعد از ۲۱ روز میزان رشد آنها به ۷۵ درصد می‌رسد و پس از این دو گروه، دو قارچ کلادوسپوریم و مخمر قرار دارند که بعد از ۲۱ روز میزان رشد آنها روی محیط کشت مالت آگار ۵۰ درصد است.

در محیط کشت مینیم آگار حاوی پلیمر نیز درصد رشد قارچها متفاوت است و بیشترین میزان رشد مربوط به گونه‌ای از قارچ



شکل ۱- پرکلرات آمونیم، پلی یورتان خالص، نمونه پلی اتری پلی یورتان و شاهد

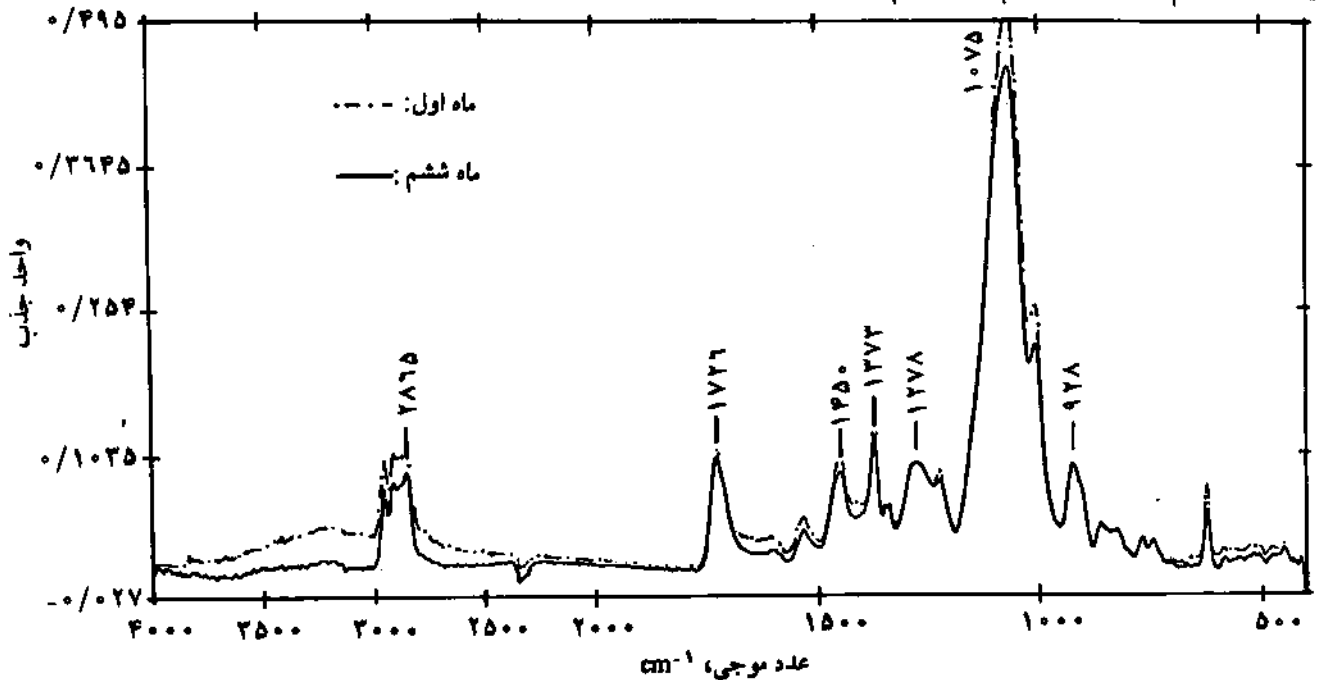


شکل ۲- فوزاریم که بیشترین تغییرات را در ناحیه 1100 cm^{-1} در محیط PLA دارد.

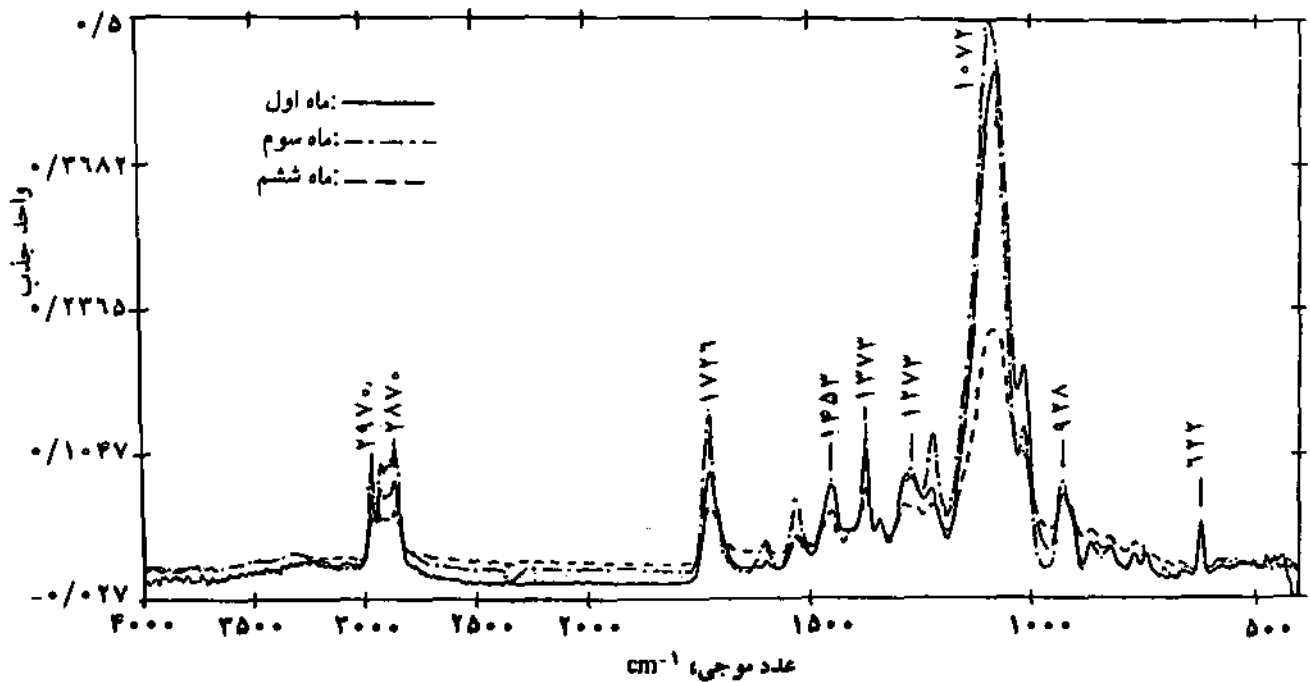
یکم افزایش می‌یابد. ولی، قارچهای آلترناریا و کلادوسپوریم و مخمر از روز چهاردهم به بعد میزان رشدشان تغییری نمی‌کند. با توجه به تغییرات رشد قارچهای یاد شده در شرایط آزمایش و دو نوع محیط کشت متفاوت مشخص می‌شود که این قارچها بر حسب نوع و محیط کشت در کل قدرت تولید کلنی روی پلیمر پلی یورتان و مواد افزودنی همراه آن

آسپرژیلوس است که بعد از سه هفته اتوگذاری (۲۱ روز) رشد آن به ۶۰ درصد می‌رسد.

طبق جدول ۱ سایر قارچها نیز رشد می‌کنند، به طوری که درصد رشد آسپرژیلوس نیجر و پنی سیلیوم و فوزاریم به ترتیب در محیط کشت مینیمم آگار از روز هفتم تا چهاردهم و در نهایت بیست و



شکل ۳- گونه آسپرژیلوس که کمترین تغییرات را در ناحیه 1100 cm^{-1} در محیط PLA دارد.



شکل ۴- گونه آلترناریا که بیشترین تغییرات را در ناحیه 1100 cm^{-1} در محیط min agar دارد.

در تخریب اتصال $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ داشته‌اند. شدت نوار جذبی در مورد قارچ فوزاریم در ناحیه 1100 cm^{-1} - 1000 cm^{-1} پس از شش ماه حدود ۴۴ درصد کاهش یافته است. در صورتی که میزان تغییرات جذبی در این ناحیه در مورد قارچ اسپریژیلوس جزئی است (شکل‌های ۲ و ۳). در محیط مینیم دو قارچ آلترناریا و مخمر به ترتیب بیشترین و کمترین اثر را در تخریب این اتصال نشان می‌دهند. کاهش شدت جذب حدود ۳۵ درصد نوار جذبی واقع در ناحیه 1100 cm^{-1} - 1000 cm^{-1} در مورد قارچ آلترناریا پس از شش ماه این اثر را به خوبی نمایان می‌سازد (شکل‌های ۴ و ۵).

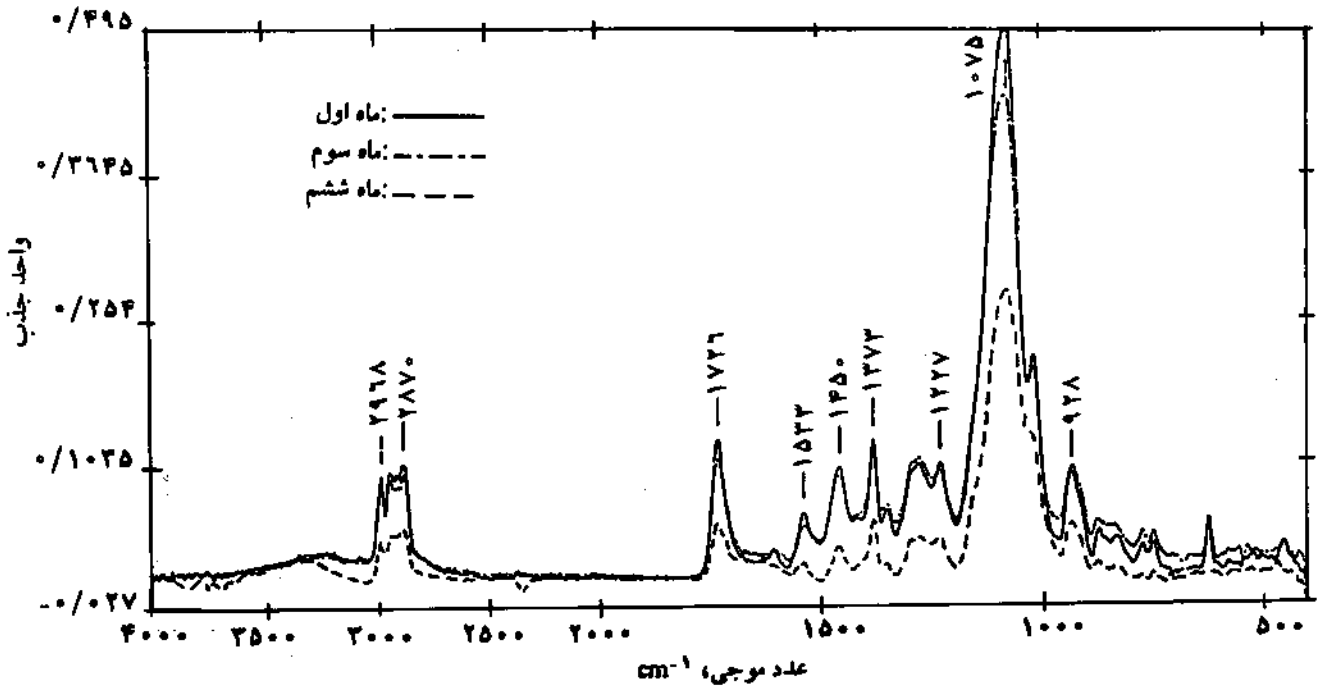
نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش مشخص می‌شود که پلیمر پلی یورتان مورد استفاده تعدادی از قارچها قرار می‌گیرد و بعضی از پیوندهای آن شکسته می‌شود که تغییر و تخریب پلیمر را به دنبال دارد. در ضمن این تغییرات بسته به نوع محیط کشت و شرایط آزمایش و نیز نوع قارچ مورد آزمایش متفاوت است. با استفاده از این نتایج و ادامه کار می‌توان مکانیسم تخریب را به دست آورد و بدین ترتیب از زیست تخریب این پلیمر جلوگیری به عمل آورد و در نتیجه آن را به مدت طولانی تری نگهداری کرد.

دارند و نیز می‌توانند این مواد را مورد استفاده قرار دهند. با توجه به اینکه طیف IR پلی یورتان نوارهای جذبی مهمی در نواحی 1720 cm^{-1} - 1730 cm^{-1} (ارتعاشات کششی عامل C=O)، 1000 cm^{-1} - 1100 cm^{-1} (ارتعاشات کششی عامل C-O) و 2800 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-H) نشان می‌دهد، بررسی نوارهای جذبی در این نواحی و نیز سایر نواحی طیف که از اهمیت کمتری برخوردارند اطلاعات قابل توجهی در مورد میزان تخریب پلیمرها توسط قارچها در اختیار می‌گذارد.

اشاره می‌شود که در نمونه مورد آزمایش مقداری ClO^- به پلیمر افزوده شده است که این ترکیب نیز دو نوار جذبی مهم در نواحی 1000 cm^{-1} - 1100 cm^{-1} و 610 cm^{-1} - 630 cm^{-1} نشان می‌دهد. ولی، از آنجا که تقریباً تمامی ClO^- پس از شستشوی نمونه با آب مقطر و استریل کردن آن از بین می‌رود (این نکته را می‌توان با بررسی طیف شاهد در شکل ۱ به خوبی دریافت) تغییرات جذبی در ناحیه 1000 cm^{-1} - 1100 cm^{-1} عمدتاً به شکست پیوند $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ پلیمر مربوط می‌شود. نوار مربوط به ارتعاشات کششی C-H در ناحیه 2800 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} به عنوان مرجع به کار گرفته شده‌اند.

با توجه به مطالب فوق و بررسی طیفها در ناحیه 1000 cm^{-1} - 1100 cm^{-1} مشخص می‌شود که در محیط PLA دو قارچ فوزاریم و گونه‌هایی از اسپریژیلوس به ترتیب بیشترین و کمترین اثر را



شكل 5-گونه مخمر كه كمترين تغييرات را در ناحيه 1100 cm^{-1} در محيط min agar دارد.

6 Pathirana R.A. and Seal K.J., "Studies on Polyurethane Deterioration Fungi", part (3), Physico-Mechanical and Weight Changes During Fungal Deterioration, *Inter.Biodeter.*, **21**, 1, 41-49, 1985.

7- ذوالنورىان، مينو، كسرى كرمانشاهى، روحا، جدا سازى و شناسايى قارچهاى عامل تخريب كننده پليمر پلى يورتان، دانشگاه اصفهان، 1371.

8 Flpe Z., "Decomposition of Polyurethane in a Garbage Landfill Leakage Water and by Soil Microorganism", *Europ.J. of Appl.Microb. and Biotech.*, **5**, 225-231, 1978.

9 Pathirana R.A. and Seal K.J., "Studies of Polyurethane Deteriorating Fungi, part (4)", *Inter.Biodeter.*, **21**, 2, 123-125, 1985.

مراجع

1-Tibor Keien, "Biodegradation", Chap.8: Polymer Degradation, 152-156, 1983.

2- مجله علوم و تكنولوجى پليمر، سال اول، شماره دوم، صفحه 4، بهمن 1367.

3- باريكائى، مهدى، پلى يورتانها، مجله علوم و تكنولوجى پليمر، سال اول، شماره اول، آبان ماه 1367.

4 Darby R.T. and Kaplan. A.M., "Fungalsusceptibility of Polyurethanes", *Appl.Microb.*, **16**, 6, 900-905, 1968.

5 Pathirana R.A. and Seal K.J., "Studies on Polyurethane Deterioration Fungi", part (1), *Inter. Biodeter.*, **20**, 3, 163-168, 1984.

از پاورقى صفحه 252

آثار دى تيوكارباماتها بر انسان

تماس دايم با دى تيوكارباماتها تغييرات عملكردى در ميستم خونى و عصبى ايجاد مى كند. تماس دى تيوكارباماتها با پوست موجب آماس آن مى شود و بعضى از اين تركيبات حساسيت ايجاد مى كنند. شواهدى وجود دارد كه متوسط بروز انحرافات كروموزومى در لنفوسيتهاى كارگرانى كه در معرض دى تيوكارباماتها بوده اند افزايش يافته است. مطالعات همه گير شناختى در مورد كارگرانى كه در معرض دى تيوكارباماتها يا ETU بوده اند هيچ افزايشى در بروز تومورهاى تيروئيدى نشان نداده است. ولى، در اين بررسى، تعداد نسبتا كمى از كارگران مبتلا شده اند.

IPRTC Bulletin, Vol.10, No.1, March 1990