

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРООКСИДАНТА НА ВЫДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ ОКСОДЕСТРУКТИРУЕМОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

В.И. Корчагин, А.М Суркова, Л.Н. Студеникина, А.В. Протасов

Владимир Иванович Корчагин, Алена Михайловна Суркова*, Любовь Николаевна Студеникина, Артем Викторович Протасов

Кафедра промышленной экологии и оборудования химических и нефтехимических производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр. Революции, 14, Воронеж, Российская Федерация, 394036

E-mail: kvi-vgta@rambler.ru, SurkovaVGUIT@yandex.ru*, lubov-churkina@yandex.ru, pav-vgta86@mail.ru

В статье рассматриваются способы оксодеструкции полиэтилена, модифицированного прооксидантами различной природы, с учетом экотоксикологических аспектов. Представлена сравнительная оценка индексов деструкции полиэтилена под воздействием кислорода воздуха при ускоренном термическом старении и в естественных условиях. Выявлено, что индекс деструкции повышается в ряду «железо < медь < кобальт». Определено количество формальдегида в газо-воздушной вытяжке оксоразлагаемого полиэтилена, модифицированного стеаратами железа, кобальта и меди, при ускоренной термоокислительной деградации. Степень выделения формальдегида увеличивается в ряду «медь < железо < кобальт», что указывает на различные периоды индукции процесса деградации, инициирующиеся прооксидантами, а также на наличие побочных процессов, оказывающих влияние на глубину деструктивных процессов. Установлено, что полиэтиленовая пленка, модифицированная стеаратом кобальта, способствует повышению выделений формальдегида, при этом содержание формальдегида в газовой фазе составляет 0,065 мг/м³ (из расчета на 1 г образца), это превышает ПДК_{м.р} в 1,3 раза. Содержание выделений формальдегида в газовой фазе снижается в 3,25 раза при использовании стеарата железа. Спрогнозированы индивидуальные канцерогенные риски ICR для оксоразлагаемых пленок на основе стеаратов железа, меди и кобальта, равные $6,593 \cdot 10^{-5}$, $5,595 \cdot 10^{-5}$ и $2,864 \cdot 10^{-4}$ соответственно. Сравнительный анализ прооксидантов позволяет сделать вывод, что использование стеаратов железа и меди способствует более медленной деструкции полиэтилена и снижает его экотоксикологическую опасность, использование прооксидантов на основе кобальта способствует более быстрой и глубокой деструкции, но сопровождается повышенным выделением формальдегида при оксодеградации модифицированного полиэтилена. Представляет интерес дальнейшее исследование комплексных прооксидантов на основе железа со следовыми количествами кобальта как высокоэффективных и экобезопасных модификаторов полиолефинов, способствующих их ускоренной оксодеградации в окружающей среде, а также разработка технических решений по снижению риска в случае применения стеарата кобальта как эффективного прооксиданта.

Ключевые слова: модификация, полиэтилен, формальдегид, деструкция, токсичность, прооксидант, канцерогенный риск

INFLUENCE OF PROOXIDANT NATURE ON EVOLUTION OF FORMALDEHYDE FROM OXO-DEGRADABLE POLYETHYLENE

V.I. Korchagin, A.M. Surkova, L.N. Studenikina, A.V. Protasov

Vladimir I. Korchagin, Alena M. Surkova*, Lubov N. Studenikina, Artem V. Protasov

The Department of Industrial Ecology and Equipment for the Chemical and Petrochemical industries, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution ave., 14, Voronezh, 394036, Russia
E-mail: kvi-vgta@rambler.ru, SurkovaVGUIT@yandex.ru*, lubov-churkina@yandex.ru, pav-vgta86@mail.ru

In the article, methods of oxo-destruction of polyethylene modified with pro-oxidants of various nature are considered taking into account ecotoxicological aspects. A comparative evaluation of the indexes of degradation of polyethylene under the influence of air oxygen under accelerated thermal aging and under natural conditions is presented. It was revealed that the degradation index rises in the series "iron <copper <cobalt". The amount of formaldehyde in the gas-air extraction of oxo-degradable polyethylene modified with iron, cobalt and copper stearate is determined with accelerated thermal-oxidative degradation. The degree of isolation of formaldehyde increases in the series "copper <iron <cobalt", which indicates different periods of induction of the degradation process initiated by prooxidates, as well as the presence of side processes that affect the depth of destructive processes. It has been established that a polyethylene film modified with cobalt stearate contributes to the increase in formaldehyde emissions, while the formaldehyde content in the gas phase is 0.065 mg / m³ (per 1 g of sample), which exceeds MAC m.o.t by 1.3 times. The content of formaldehyde precipitates in the gas phase is reduced by 3.25 times, with the use of ferrous stearate. Individual carcinogenic risks (ICR) for oxo-degradable films based on iron, copper and cobalt stearates are predicted to equal $6.593 \cdot 10^{-5}$, $5.595 \cdot 10^{-5}$ $2.864 \cdot 10^{-4}$, respectively. A comparative analysis of prooxidants allows us to conclude that the use of iron and copper stearates contributes to a slower degradation of polyethylene and reduces its ecotoxicological hazard, the use of cobalt based pro-oxidants contributes to a faster and deeper destruction, but is accompanied by increased release of formaldehyde in the oxodegradation of modified polyethylene. Of interest is the further study of complex prooxidants on the basis of iron with trace amounts of cobalt as highly effective and environmentally friendly modifiers of polyolefins, contributing to their accelerated oxidation in the environment, as well as the development of technical solutions to reduce the risk in the case of cobalt stearate as an effective prooxidant.

Key words: modification, polyethylene, formaldehyde, destruction, toxicity, prooxidant, carcinogenic risk

Для цитирования:

Корчагин В.И., Суркова А.М., Студеникина Л.Н., Протасов А.В. Влияние природы прооксиданта на выделение формальдегида из оксодеструктурируемого полиэтилена. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 2. С. 101–107

For citation:

Korchagin V.I., Surkova A.M., Studenikina L.N., Protasov A.V. Influence of prooxidant nature on evolution of formaldehyde from oxo-degradable polyethylene. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 2. P. 101–107

ВВЕДЕНИЕ

Синтетические полимеры получили широкое применение в различных областях, благодаря прочности, простоте, удобству использования, относительной дешевизне. Более 90% полимеров используется в упаковочном сегменте и после использования попадают на полигоны ТБО. Ежегодно в России образуется около 40 млн. тонн ТБО, из которых только 35% пригодны для переработки,

при этом в настоящее время утилизируется всего около 10% образующегося мусора, остальное вывозится на свалки, кроме того, прогнозируется увеличение объемов полимерных отходов в РФ к 2025 г. до 7 млн. тонн. [1].

Увеличение объемов образования отходов коррелирует с темпами роста производства и потребления синтетических полимеров и приводит к

повышению негативного воздействия на окружающую среду. В настоящее время существует несколько способов придания пластмассам способности к ускоренной деструкции в окружающей среде, например, модификация природных полимеров, синтез деструктурируемых полимеров методами биотехнологии, компаундирование синтетических и природных полимеров [2]. Однако такие полимеры имеют довольно высокую себестоимость и не получают массового распространения. Альтернативным решением является модификация синтетических полимеров прооксидантами.

Для получения оксоразлагаемых полимеров широко используется метод введения в полимерную матрицу металлов переменной валентности. В работе [3] исследована динамика термоокислительной деструкции модифицированного полиэтилена в зависимости от природы прооксиданта, установлен ряд преферентности в виде «кобальт > марганец > железо», а также отмечено, что активация оксоразложения происходит в момент перехода степени окисления металла. В работе [4] отмечено, что соединения кобальта могут быть использованы в качестве прооксиданта в полиэтиленовых пленках с ограниченным и контролируемым содержанием и не токсичны при низких концентрациях. В работе [5] освещены результаты наполнения полиэтиленовой матрицы следовыми количествами кобальта, доказана инициация оксоразложения полиэтилена, но при этом авторы отмечают, что необходимо исследовать макро- и микротоксичность полученных полимерных материалов.

При исследовании газообразных продуктов термоокислительного разложения полиэтилена наиболее часто были обнаружены непредельные углеводороды, формальдегид, ацетальдегид, уксусная, пропионовая и другие органические кислоты, окись этилена и окись углерода. Причем органические кислоты, окись и двуокись углерода являются продуктами вторичных реакций термоокислительной деструкции. Установлено [6], что превентивным продуктом деструкции модифицированного прооксидантами полиэтилена является формальдегид. В работе [7] отмечено, что в первую очередь необходимо контролировать в воздухе наличие формальдегида, как наиболее токсичного продукта деструкции полиолефинов.

Таким образом, целью работы является количественное определение формальдегида в воздушной вытяжке оксоразлагаемого полиэтилена в зависимости от природы прооксидантов для прогнозирования индивидуальных канцерогенных рисков.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования использовали пленки оксоразлагаемого полиэтилена марки ПВД 158030-020, модифицированные прооксидантами различной природы: стеаратами железа (образец №2), стеаратами меди (образец № 3), стеаратами кобальта (образец № 4), в качестве объекта сравнения использовали чистый полиэтилен марки ПВД 158030-020 (образец № 1). Содержание прооксидантов в модифицированной полиэтиленовой пленке составляло 1,0% (масс.). Исследуемые пленки имели толщину 30 – 40 мкм. Исследование изменений структуры матрицы полиэтилена проводилось методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-анализатора «ИнфРАЛЮМ ФТ-08». Количественное определение формальдегида в воздушной вытяжке выполнялось в соответствии с «Методикой выполнения измерений массовой концентрации формальдегида в пробах промышленных выбросов в атмосферу фотометрическим методом с ацетилацетоном ПНД Ф 13.1.41-03 (ФР.1.31.2007.03825)», при использовании ГОСТ 33747-2016 «Оксо-биоразлагаемая упаковка», а также по «Руководству по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду Р 2.1.10.1920-04" (утв. гл. гос. сан. врачом РФ 05.03.2004) утвержденным расчетным методом. Для ускорения деструктивных процессов и имитации размещения отходов оксоразлагаемого полиэтилена на полигонах ТБО использовали метод термического старения. Для этого образцы помещали в термостат с принудительной конвекцией при температуре 70 °С на 96 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе модификации синтетических полимеров прооксидантами на основе металлов переменной валентности затрагивается проблема исследования новых материалов с функциональными группами, которые способствуют интенсификации деструкции, что способствует выделению веществ в газовую фазу, а их различные химические превращения в ходе своего жизненного цикла актуализируют проблему определения токсичности полученных полимеров.

Наличие прооксидантов в полиэтилене запускает окислительные процессы через определенный период воздействия внешних факторов, который называется периодом индукции. Прооксиданты на основе стеарата железа обладают меньшим индукционным периодом, по сравнению с стеаратом кальция [8]. Это отличие объясняется спо-

способностью металлов переменной валентности менять степень окисления в процессе нахождения в полимерной матрице. В работе [9] – на рис. 1 приведен механизм инициации и развития обрыва полимерной цепи, в частности при использовании стеарата железа.

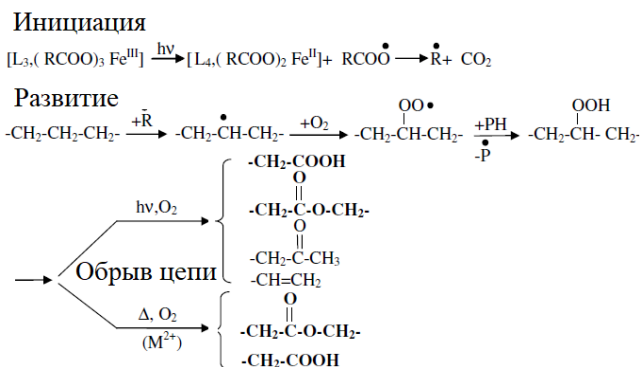


Рис. 1. Упрощенная схема радикального механизма деградации полиэтилена под воздействием прооксидантов
 Fig. 1. Simplified scheme of the radical mechanism of degradation of polyethylene under the influence of prooxidants

Первым признаком зарождения окислительных процессов служит область деструктивных процессов в полиэтилене – полосы поглощения 1600 – 1800 см⁻¹, особенно 1700 – 1720 см⁻¹, отвечающие за колебания карбонильных групп. Пленки подвергали воздействию атмосферного воздуха в естественных условиях в течение 18 мес. Интенсивность поглощения ИК спектров исследованных образцов приведена в табл. 1.

Образцы различаются индексами деструкции, что свидетельствует о различных механизмах оксоразложения, протекающих внутри полимерной матрицы. Для образцов, модифицированных стеаратами железа, меди и кобальта карбонильный индекс (CI) рассчитывали по отношению интенсивности конволюции в области 1700 – 1720 см⁻¹, соответствующей кетонной группе, которая является стандартным пиком при исследовании формальдегида и других кислородосодержащих групп со связью С=О, и 1465 – 1470 см⁻¹, соответствующей СН₂-группе полимерной матрицы [10]. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 1, на всех ИК-спектрограммах наблюдается пик в области 1390 см⁻¹, являющийся стандартным пиком формальдегида [11], но с различной интенсивностью: 0,25; 0,41; 0,73; 0,60 для образцов 1-4 соответственно. Колебания в области 2800 – 3100 см⁻¹ отвечают за валентные колебания группы С-Н формальдегида [12] и составляют для образцов 1-4: 2,95; 3,5; 3,4; 2,83 соответственно. Необходимо отметить, что в

данной области участвуют молекулы и полимерной цепи, поэтому идентификация соединений сложна и требует дополнительных исследований.

У пленок, модифицированных стеаратами меди и кобальта, наблюдаются колебания в области 2870 – 2845 см⁻¹, что указывает на увеличение интенсивности колебаний валентных С-Н групп. В образцах, модифицированных стеаратами железа и кобальта, наблюдаются незначительные колебания в области 3380 – 3450 см⁻¹, что соответствует ОН-группе [13].

Таблица 1

Отнесение полос поглощения ИК спектров пленок, модифицированных различными прооксидантами: № 1 – ПВД марки 158-03-02, № 2 – ПВД марки 158-03-02+стеараты Fe, № 3- ПВД марки 158-03-02+стеараты Cu № 4- ПВД марки 158-03-02+стеараты Co
 Table 1. Assignment of absorption bands of IR spectra of films modified by various prooxidants: N 1 - LDPE grade 158-03-02, N 2 - LDPE grade 158-03-02 + Stearate Fe, N 3- LDPE grade 158-03-02 + Stearate Cu, N 4- LDPE grade 158-03-02 + Stearate Co

Отнесение полос поглощения, см ⁻¹	Интенсивность полос поглощения ИК спектров			
	1	2	3	4
1380 – 1390	0,25	0,41	0,73	0,6
1465 – 1470	1,41	1,80	2,80	2,40
1600 – 1800	0	0,21	0,60	1,30
2800 – 3100	2,95	3,50	3,40	2,83
2870 – 2845	2,78	2,90	3,20	2,80
3380 – 3450	0	0,30	0,18	0,40

Таблица 2

Результаты расчета индексов деструкции и индивидуальных канцерогенных рисков оксоразлагаемого полиэтилена
 Table 2. The results of calculation of destruction index and ICR in the production of oxo-degradable polyethylene

№ образца	Индекс деструкции, CI	Среднесуточное поступление канцерогена, I, мг/(кг·сут)	Индивидуальный канцерогенный риск, г (ICR)
1	0	5,129·10 ⁻⁴	2,359·10 ⁻⁵
2	0,111	1,433·10 ⁻³	6,593·10 ⁻⁵
3	0,214	1,216·10 ⁻³	5,595·10 ⁻⁵
4	0,500	6,223·10 ⁻³	2,864·10 ⁻⁴

В пленке, модифицированной стеаратом кобальта, обнаружен отчетливый пик с интенсивностью 0,4 в области 1411 см⁻¹, отвечающий при одновременном появлении с областью 2870 – 2845 см⁻¹, за группу -СН₂-СО- [12], что свидетельствует о более глубоких деструктивных процессах, происходящих в данном образце, а также о появлении нескольких

продуктов окисления, относящихся к группе спиртов, монокетонов и кислот [14].

При исследовании газовой фазы, выделяющейся при деструкции образцов полиэтиленовой пленки, наполненной прооксидантами в виде стеаратов металлов переменной валентности, выявлено, что количество выделений формальдегида увеличивается в ряду «медь < железо < кобальт». Установлено, что на первой стадии окисления лучше всего инициирует процесс деструкции кобальт, т.к. выделения формальдегида регистрируются на порядок выше по сравнению с медью и железом. Данные анализа содержания формальдегида в воздушной вытяжке оксоразлагаемого полиэтилена под воздействием теплового старения приведены в табл. 3. Содержание формальдегида в воздушной вытяжке оксодеструктурируемых пленок при термическом старении в среде кислорода воздуха, пересчитанное на 1 г массы пленки и 1 м³ объема воздуха, приведенного к нормальным условиям, в зависимости от температуры нагрева представлено на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что значения концентрации формальдегида в газо-воздушной вытяжке при стандартных условиях и тепловом старении (96 ч) находятся в пределах ПДК_{м.р.}, исключая образец с содержанием стеарата кобальта. Это может косвенно доказывать различную величину периодов индукции используемых прооксидантов. Поведение пленки, модифицированной стеаратами меди и железа, показало относительную стабильность при воздействии температуры, что также согласуется с результатами работы [3].

Необходимо отметить более выраженную стабильность пленок, модифицированных стеаратом железа, при температуре 20 – 40 °С. Прооксиданты на основе кобальта в среде кислорода воздуха способствуют более интенсивному выделению формальдегида, что свидетельствует о более выраженной инициации распада полимерной цепи.

Постоянное вдыхание канцерогена вызывает риски возникновения различных заболеваний. Формальдегид обладает аллергенным, мутагенным, и экотоксикологическим эффектом [15, 16]. В исследовании [17] доказано, что формальдегид обладает канцерогенным эффектом и вызывает неблагоприятные репродуктивные эффекты, главным образом у мужчин.

Индивидуальный канцерогенный риск r (ICR) вычисляют, используя методику расчета [18], при этом фактор канцерогенного потенциала для формальдегида равен $0,046 \text{ мг}/(\text{кг}\cdot\text{сут})^{-1}$, среднесуточ-

ное поступление канцерогена с воздухом, отнесенное к 1 кг массы тела человека, рассчитывается по формуле, включающей интенсивность дыхания взрослого человека и периоды усреднения.

Таблица 3
Содержание формальдегида в воздушной вытяжке оксоразлагаемого полиэтилена при термическом воздействии ($t = 70 \text{ }^\circ\text{C}$)

Table 3. The formaldehyde content in the air extraction of oxo-degradable polyethylene at thermal exposure ($t = 70 \text{ }^\circ\text{C}$)

№	Содержание формальдегида в вытяжке, б, мкг		Концентрация формальдегида в образце ($m = 20 \text{ г}$), C_i , мг/м ³		C_i / ПДК _{м.р.}	
	Время воздействия температуры, ч					
	0	96	0	96	0	96
1	0,92	1,22	0,05	0,11	0,07	0,1
2	0,92	6,52	0,05	0,41	0,07	0,4
3	2,02	3,23	0,11	0,28	0,16	0,3
4	11,82	12,22	0,66	1,31	0,94	1,3

Результаты расчетов индивидуальных канцерогенных рисков для персонала предприятий-производителей оксоразлагаемого полиэтилена при несоблюдении условий хранения (например, длительное тепловое воздействие на продукт), приведены в табл. 2.

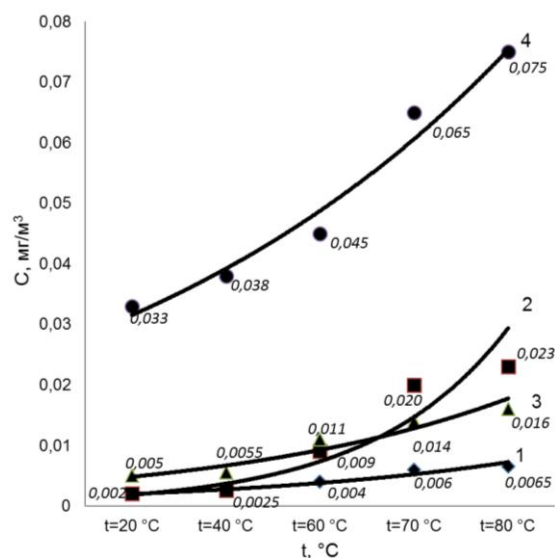


Рис. 2. Зависимость содержания формальдегида в воздушной вытяжке оксодеструктурируемого полиэтилена от температуры: № 1 ♦ - ПВД марки 158-03-02, № 2 ■ - ПВД марки 158-03-02+стеараты Fe, № 3 ▲ - ПВД марки 158-03-02+стеараты Cu № 4 ● - ПВД марки 158-03-02+стеараты Co

Fig. 2. Dependence of the formaldehyde content in air extraction of oxo-degradable polyethylene during thermal-oxidative degradation: N 1 ♦ - LDPE grade 158-03-02, N 2 ■ - LDPE grade 158-03-02 + Stearate Fe, N 3 ▲ - LDPE grade 158-03-02 + Stearate Cu N 4 ● - LDPE grade 158-03-02 + Stearate Co

Известно [19, 20], что верхний предел допустимого индивидуального канцерогенного риска принимается равным 10^{-4} , а риск в пределах $10^{-4} < r < 10^{-3}$ приемлем только для профессиональных групп. Образцам полиэтиленовой пленки, содержащим стеараты железа и стеараты меди, соответствует допустимый уровень индивидуального канцерогенного риска по формальдегиду. Образцам же, содержащим стеараты кобальта, соответствует риск в интервале $10^{-4} < r < 10^{-3}$, что неприемлемо для населения в целом и требует разработки технических решений по снижению риска.

ВЫВОДЫ

Выявлено, что индекс деструкции оксоразлагаемого полиэтилена, модифицированного стеаратами железа, меди и кобальта, при ускоренном термическом старении и в естественных условиях повышается в ряду «железо < медь < кобальт», количество формальдегида в газо-воздушной вытяжке при термоокислительной деструкции модифицированного полиэтилена увеличивается в ряду «медь < железо < кобальт». Установлено, что модификация полиэтиленовой пленки стеаратом кобальта способствует повышению выделений формальдегида, при этом содержание формальдегида в газовой фазе составляет 0,065 мг/м³ (из расчета на

1 г образца), это превышает ПДК_{м.р} в 1,3 раза. Содержание выделений формальдегида в газовой фазе снижается в 3,25 раза при использовании стearата железа. Спрогнозированы индивидуальные канцерогенные риски ICR для оксодеструктурированных пленок на основе стеаратов железа, меди и кобальта, равные соответственно $6,593 \cdot 10^{-5}$, $5,595 \cdot 10^{-5}$ и $2,864 \cdot 10^{-4}$. Сравнительный анализ прооксидантов позволяет сделать вывод, что использование стеаратов железа и меди способствует более медленной деструкции полиэтилена и снижает его экотоксикологическую опасность, использование прооксидантов на основе кобальта способствует более быстрой и глубокой деструкции, но сопровождается повышенным выделением формальдегида при оксодеградации модифицированного полиэтилена. Таким образом, представляет интерес дальнейшее исследование комплексных прооксидантов на основе железа со следовыми количествами кобальта как высокоэффективных и экобезопасных модификаторов полиолефинов, способствующих их ускоренной оксодеградации в окружающей среде, а также дальнейшая разработка технических решений по снижению риска в случае применения стеарата кобальта как эффективного прооксиданта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Любешкина Е.Г. Вторичная переработка полимерной упаковки в России и за рубежом. *Полимер. материалы*. 2012. № 3. С. 4-17.
2. Syed Ali Ashter. 2 - Overview of Biodegradable Polymers. Introduction to bioplastics engineering. In: Introduction to Bioplastics Engineering. Elsevier Inc. 2016. 286 p. DOI: 10.1016/B978-0-323-39396-6.00002-6.
3. Roy P.K., Surekha P., Raman R. Rajagopal C. Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behavior of LDPE. *Polym. Degrad. and Stab.* 2009. V. 94. N 7. P. 1033-1039. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2009.04.025.
4. Fontanella S., Bonhomme S., Koutny M., Husarova L., Brusson J.M., Courdavault J.P., Pitteri S., Samuel G., Pichon G., Lemaire J., Delort A.M. Comparison of the biodegradability of various polyethylene films containing pro-oxidant additives. *Polym. Degrad. and Stab.* 2010. V. 95. N 6. P. 1011-1021. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2010.03.009.
5. Roy P.K., Titus S., Surekha P., Tulsi E., Deshmukh C., Rajagopal C. Degradation of abiotically aged LDPE films containing pro-oxidant by bacterial consortium. *Polym. Degrad. and Stab.* 2008. V. 93. N 10. P. 1917-1922. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2008.07.016.
6. Корчагин В.И., Ерофеева Н.В., Протасов А.В., Мельнова М.С. Биодegradация модифицированных прооксидантами полиэтиленовых пленок. *Экол. и пром. России*. 2018. Т. 22. Вып. 1. С. 14-19. DOI:10.18412/1816-0395-2018-1-14-19.

REFERENCES

1. Lyubeshkina E.G. Recycling of polymer packaging in Russia and abroad. *Polymer. Materialy*. 2012. N 3. P. 4-17 (in Russian).
2. Syed Ali Ashter. 2 - Overview of biodegradable polymers. Introduction to bioplastics engineering. In: Introduction to Bioplastics Engineering. Elsevier Inc. 2016. 286 p. DOI: 10.1016/B978-0-323-39396-6.00002-6.
3. Roy P.K., Surekha P., Raman R. Rajagopal C. Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behavior of LDPE. *Polym. Degrad. Stab.* 2009. V. 94. N 7. P. 1033-1039. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2009.04.025.
4. Fontanella S., Bonhomme S., Koutny M., Husarova L., Brusson J.M., Courdavault J.P., Pitteri S., Samuel G., Pichon G., Lemaire J., Delort A.M. Comparison of the biodegradability of various polyethylene films containing pro-oxidant additives. *Polym. Degrad. Stab.* 2010. V. 95. N 6. P. 1011-1021. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2010.03.009.
5. Roy P.K., Titus S., Surekha P., Tulsi E., Deshmukh C., Rajagopal C. Degradation of abiotically aged LDPE films containing pro-oxidant by bacterial consortium. *Polym. Degrad. Stab.* 2008. V. 93. N 10. P. 1917-1922. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2008.07.016.
6. Korchagin V.I., Erofeeva N.V., Protasov A.V., Melnova M.S. Biodegradation of pro-oxidant-modified polyethylene films. *Ekol. Prom. Rossii*. 2018. V. 22. N 1. P. 14-19 (in Russian). DOI:10.18412/1816-0395-2018-1-14-19.

7. МУ 3141-84. «Контроль воздуха на предприятиях по переработке пластмасс (полиолефинов, полистиролов и фенопластов». М: Тип. здравоохран. СССР. 1985. 152 с.
8. **Abrusci C., Pablos J.L., Corrales T., López-Marín J., Marín I., Catalin F.** Biodegradation of photo-degraded mulching films based on polyethylenes and stearates of calcium and iron as prooxidant additives. *Internat. Biodeterioration & Biodegrad.* 2011. V. 65. N 3. P. 451-459. DOI: 10.1016/j.ibiod.2010.10.012.
9. **Koutny M., Lemaire J., Delort A.M.** Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. *Chemosphere.* 2006. V. 64. N 8. P. 1243-1252. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.12.060.
10. **Корчагин В.И., Суркова А.М., Протасов А.В., Гапеев А.А., Губин А.С., Ерофеева Н.В.** Термоокислительная деструкция полиэтилена, модифицированного железосодержащим прооксидантом. *Фунд. иссл.* 2018. № 1. С. 12-17. DOI: 10.17513/fr.42041.
11. **Ogorodnikov S.K.** Формальдегид. Л.: Химия. 1984. 280 с.
12. **Набиев Ш.Ш., Ставровский Д.Б., Палкина Л.А., Збарский В.Л., Юдин Н.В., Голубева Е.Н., Вакс В.Л., Домрачева Е.Г., Собакинская Е.А., Черняева М.Б.** Спектрохимические особенности некоторых бризантных взрывчатых веществ в парообразном состоянии. *Оптика атм. и океана.* 2013. Т. 26. № 4. С. 273-285. DOI: 10.7868/S0207401X13050099.
13. **Татаринцева Е.А., Карпенко А.В., Лемаев В.А., Долбня И.В., Ольшанская Л.Н.** Модификация термопластов как способ получения сорбционных материалов для очистки сточных вод. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 1. С. 88-91.
14. **Corti A., Muniyasamy S., Vitali M., Imame Syed H., Chiellini E.** Oxidation and biodegradation of polyethylene films containing pro-oxidant additives: Synergistic effects of sunlight exposure, thermal aging and fungal biodegradation. *Polym. Degrad. and Stab.* 2010. V. 95. N 6. P. 1106-1114. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.018.
15. **Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.** Определение строения органических соединений. М.: Мир. БИНОМ. Лаборатория знаний. 2012. 438 с.
16. **Abdollahi M., Hosseini A.** Formaldehyde. In: Encyclopedia of Toxicology. Elsevier Inc. 2014. 352 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00388-2.
17. **Duong A., Steinmausa C., McHale C. M., Vaughan C. P., Zhang L.** Reproductive and developmental toxicity of formaldehyde: A systematic review. *Mutat. Res.* 2011. V. 728. N 3. P. 118-138. DOI: 10.1016/j.mrrev.2011.07.003.
18. **Santana F.O., Campos V.P., Cruz L.P.S., Luz S.R.** Formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Salvador-Ba, Brazil, using passive sampling. *Microch. J.* 2017. V. 134. P. 78-86. DOI: 10.1016/j.microc.2017.04.032.
19. P 2.1.10.1920-04 "Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. М.: Федер. центр Госсанэпиднадзора Минздрава России. 2004. 143 с. <http://www.gostrf.com/normadata/1/4293853/4293853015.pdf>
20. **Медведева С.А.** Экологический риск. Общие понятия, методы оценки. *XXI век. Техносф. безоп.* 2016. № 1. С. 67-81.
7. MU 3141-84. "Air control in plastic processing plants (polyolefins, polystyrenes and phenolists. M: Tip. Zdravoochr. 1985. 152 p. (in Russian).
8. **Abrusci C., Pablos J.L., Corrales T., López-Marín J., Marín I., Catalin F.** Biodegradation of photo-degraded mulching films based on polyethylenes and stearates of calcium and iron as prooxidant additives. *Internat. Biodeterioration Biodegrad.* 2011. V. 65. N 3. P. 451-459. DOI: 10.1016/j.ibiod.2010.10.012.
9. **Koutny M., Lemaire J., Delort A.M.** Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. *Chemosphere.* 2006. V. 64. N 8. P. 1243-1252. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.12.060.
10. **Korchagin V.I., Surkova A.M., Protasov A.V., Gapeev A.A., Gubin A.S., Erofeeva N.V.** Thermoxidating destruction of polyethylene under the influence of the iron-containing prooxidant. *Fund. Issl.* 2018. N 1. P. 12-17 (in Russian). DOI: 10.17513/fr.42041.
11. **Ogorodnikov S.K.** Formaldehyde. L.: Khimiya. 1984. 280 p. (in Russian).
12. **Nabiev Sh.Sh., Stavrovsky D.B., Palkina L.A., Zbarsky V.L., Yudin N.V., Golubeva E.N., Vaks V.L., Domracheva E.G., Sobakinskaya E.A., Chernyaeva M.B.** Spectrochemical features of some high explosive substances in the vaporous state. *Optika Atm. Okeana.* 2013. V. 26. N 4. P. 273-285 (in Russian). DOI: 10.7868/S0207401X13050099.
13. **Tatarintseva EA, Karpenko A.V., Lemayev V.A., Dolbnya I.V., Olshanskaya L.N.** Modification of thermoplastics as a method for obtaining sorption materials for wastewater treatment. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol.* 2014. V. 57. N 1. P. 88-91 (in Russian).
14. **Corti A., Muniyasamy S., Vitali M., Imame Syed H., Chiellini E.** Oxidation and biodegradation of polyethylene films containing pro-oxidant additives: Synergistic effects of sunlight exposure, thermal aging and fungal biodegradation. *Polym. Degrad. Stab.* 2010. V. 95. N 6. P. 1106-1114. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.018.
15. **Prech E., Byulmann F., Affolter K.** Determination of the structure of organic compounds. M.: Mir.Binom. Labor. Znaniy. 2012. 438 p. (in Russian).
16. **Abdollahi M., Hosseini A.** Formaldehyde. In: Encyclopedia of Toxicology. Elsevier Inc. 2014. 352 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00388-2.
17. **Duong A., Steinmausa C., McHale C. M., Vaughan C. P., Zhang L.** Reproductive and developmental toxicity of formaldehyde: A systematic review. *Mutat. Res.* 2011. V. 728. N 3. P. 118-138. DOI: 10.1016/j.mrrev.2011.07.003.
18. **Santana F.O., Campos V.P., Cruz L.P.S., Luz S.R.** Formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Salvador-Ba, Brazil, using passive sampling. *Microch. J.* 2017. V. 134. P. 78-86. DOI: 10.1016/j.microc.2017.04.032.
19. P 2.1.10.1920-04 Human health risk assessment from environmental chemicals. M.: Fed. Center for St. San. Epidem. Superv. of the Russia. Min. of Health. 2004. 143 p. (in Russian) <http://www.gostrf.com/normadata/1/4293853/4293853015.pdf>
20. **Medvedeva S.A.** Ecological risk. General concepts, assessment methods. *XXI vek. Tekhnosf. Bezop.* 2016. N 1. P. 67-81 (in Russian).

Поступила в редакцию 12.03.2018

Принята к опубликованию 03.12.2018

Received 12.02.2018

Accepted 03.12.2018