

Hozzájárulások a gázvezetékeknél használt polietilén mikrobiológiai rongálódásának tanulmányozásához

Contribution to Study of Microbiological Degradation of Polyethylene from the Gas Pipelines

Contribuții la studiul degradării microbiologice a polietilenei utilizate la realizarea țevelor de distribuție a gazelor naturale

LINGVAY Mónika¹, SZATMÁRI Ilona², BUTOI Nicoleta³, MARINESCU Virgil³

¹Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki Kar, Kolozsvár, Arany János u. 11 sz.,
www.chem.ubbcluj.ro; monika_lingvay@yahoo.com

²Orbán Balázs Gimnázium, Székelykeresztúr, www.obg.ro; szatmari@obg.ro

³INC DIE ICPE-CA, Bucureşti, Splaiul Unirii, nr. 313; www.icpe-ca.ro; office@icpe-ca.ro

ABSTRACT

The degradation of polyethylene of the gas pipelines due to molds from soil was evaluated with specific microbiological methods, optical microscopy and thermal analysis (TG, DTG, DTA). Our studies showed that moulds have a destructive effect on the high density polyethylene samples. The thermal analysis methods showed that the PE samples' oxygen affinity increase under the influence of mold, with which it produces solid peroxides.

Keywords: PE gas pipeline, mold, microbiological degradation, thermal analysis, peroxides.

ÖSSZEFOGLALÓ

A gázvezetékeknél használt polietilén mikrobiológiai rongálódásait vizsgáltuk specifikus mikrobiológiai módszerekkel, optikus mikroszkópiával és termikus analízissel (TG, DTG, DTA). Vizsgálataink kimutatták, hogy a megvizsgált próbák anyaga nagysűrűségű PE, melyen a penészgombák által okozott rongálódások kimutathatók. A termikus analízis módszereivel megállapítottuk, hogy a penészgombák hatására, a megvizsgált PE próbák oxigénnel szembeni affinitása megnő, mellyel szilárd halmazállapotú peroxidokat képeznek.

Kulcsszavak: PE gázcső, penészgombák, mikrobiológiai rongálódások, termikus analízis, peroxidok.

1. BEVEZETŐ

Az utóbbi évtizedekben egyre több polietilént (PE) használnak a talajba fektetett városi hálózatok kivitelezésénél (gázcsövek, vízcsövek, energiakábelek védőköpenye stb.). Mindezek mechanikai (talajmozgások, rezgések stb.), vegyi (a talaj nedvessége, sótartalma, petróleumszármazékok stb.) és mikrobiológiai (a talajban jelenlevő baktériumok, penészgombák stb.) hatásoknak vannak kitéve [6], [10].

A nagy moltömegű PE mikrobiológiai stresszel szembeni ellenállóképessége aránylag nagy. Ahhoz, hogy a PE mikrobiológiailag rongálódhasson, első lépésként le kell, hogy bomoljon kisebb moltömegű termékekre. Ez az első lépés főleg a sejteken kívüli enzimek hatásának tulajdonítható, de végbemehet a környezeti tényezők hatására is (nedvesség, oxigén jelenléte, ionizáló és nem ionizáló sugárzások stb.). Két elvi rongálódási mechanizmust mutattak ki a PE-nél: hidro-biorongálódás (ami főleg a keményítő jelenlétében megy végbe) és oxo-biorongálódás (oxidáló tényezők hatására) [1].

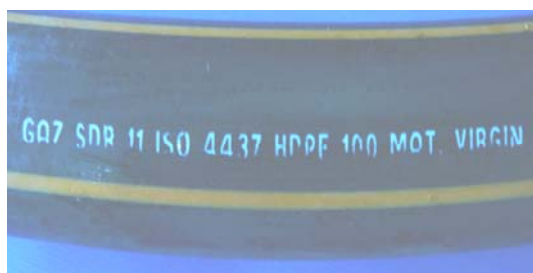
A PE mikrobiológiai rongálódásait többen tanulmányozták [1, 6-9, 13] és arra az egyhangú következtetésre jutottak, hogy a rongálódások méretét az adott PE jellemzői (molekulatömeg, keresztkötések száma, stb.) és a környezeti tényezők határozzák meg. J. Gaunt, F. Mao és S.K. Ong [4], [5], [11] tanulmányozták a PE petróleumszármazékok által okozott rongálódásait.

Ezekre való tekintettel, *dolgozatunk célja* tanulmányozni a gázcsövek gyártásánál használt PE rongálódásait a talajban élő penészgombák jelenlétében.

2. KÍSÉRLETI RÉSZ

2.1. Anyag és módszer

Kísérleteinket az 1. ábrán bemutatott gázcsőből készített, lemez és forgács alakú próbákon végeztük. A próbákat szabványos mikrobiológiai procedúra szerint [14], [15] tettük ki a penészgombák hatásának ($30 \pm 2^\circ\text{C}$ és állandó relatív nedvességtartalom $\text{RH} = 90 \pm 2\%$) – mind tápkarbond nem tartalmazó ([12] – **A** módszer) Czapek Dox táptalajon (2g NaNO_3 ; 0.7g KH_2PO_4 ; 0.3g K_2HPO_4 ; 0.5g KCl ; 0.5g $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$; 0.01g FeSO_4 ; 20g agar-agar; 1000 mL desztillált víz), mind karbond (szacharóz – 30g/L) tartalmazó ([12] – **B** módszer) Czapek Dox táptalajon. Az alkalmazott inokulum, a szabványokban polimerekre javasolt penészgombákat tartalmazott: *Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Paecilomyces varioti*, *Trichoderma viride*, *Chaetomium globosum*, *Aspergillus terreus*, *Penicillium ochrochloron* és *Scopulariopsis brevicaulis* [14], [15].

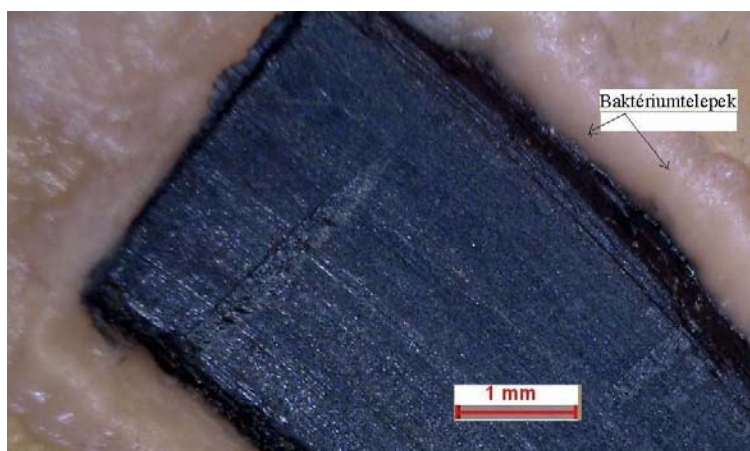


1. ábra
A megvizsgált gázcső

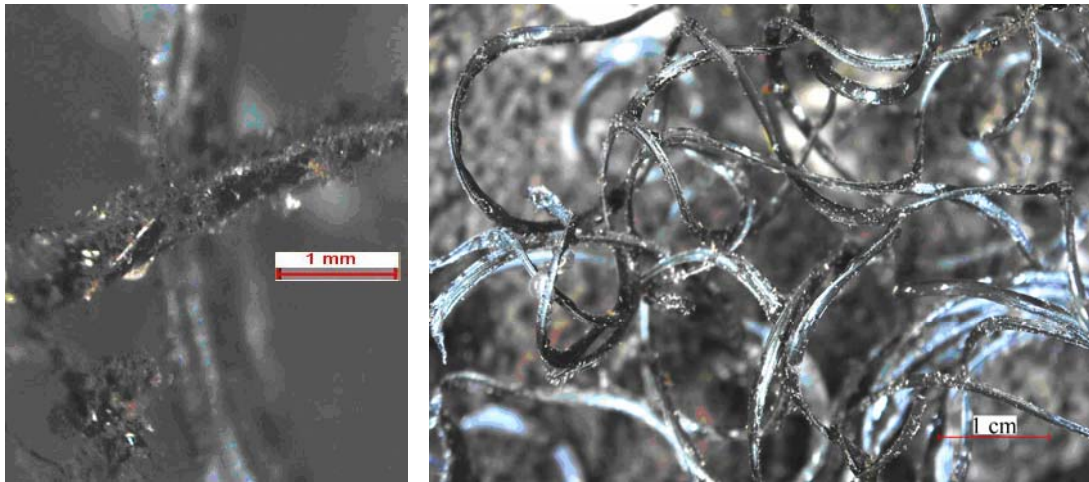
A mikrobiológiai kezelés előtt és után, a PE próbákat a termikus analízis módszereivel (TG-DTA-DSC) [2] vizsgáltuk meg. A felhasznált berendezés: STA 409PC (Netzsch Geratebau GMBH – Németország) és a hozzátartozó specializált softwer. A próbák melegítési sebessége $2,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ volt. Melegítés közben, a próbákhoz 20 mL/perc oxigén volt adagolva.

2.2. Kísérleti eredmények

Az 1. ábrán bemutatott gázcsőből készített próbákön 3 napi mikrobiológiai kezelés után baktériumtelepek jelentek meg (főleg a lemezpróbák szélén) – 2. ábra. 14 napi kezelés után a forgácspróbákön főleg *Aspergillus niger* és *Aspergillus terreus* telepek fejlődtek ki (3. ábra), viszont a lemezpróbákön már 7 napi kezelés után (4. ábra) fehér, hálós *Penicillium sp.* és barnás *Paecilomyces sp.* telepek jelentek meg. A próbák penészgombák általi fedettségi osztályozása az 1. táblázatban van megadva.

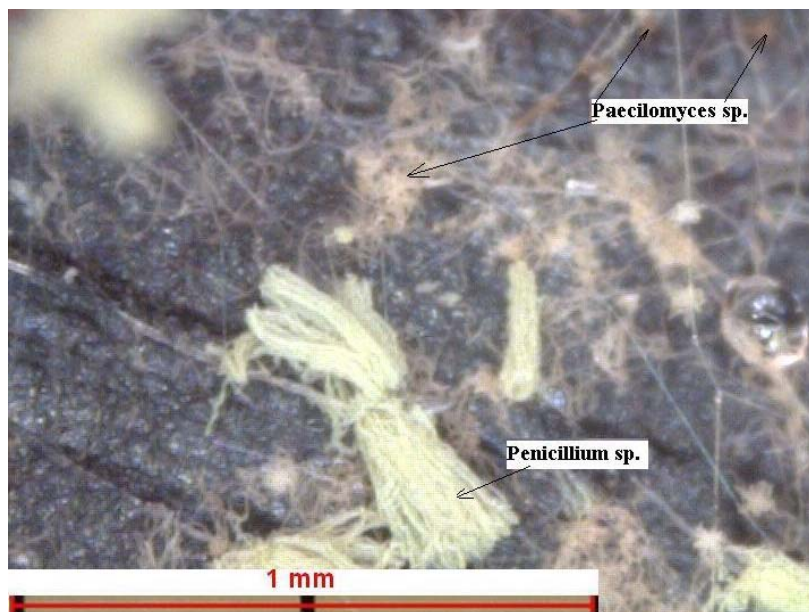


2. ábra
Baktériumtelepek – 3 napi „B” kezelés után



3. ábra

Aspergillus niger és *Aspergillus terreus* telepek 14 napi „A módszeres” kezelés után



4. ábra

Hálós *Penicillium sp.* és *Paecilomyces sp.* telepek (7 napi kezelés – B módszer).

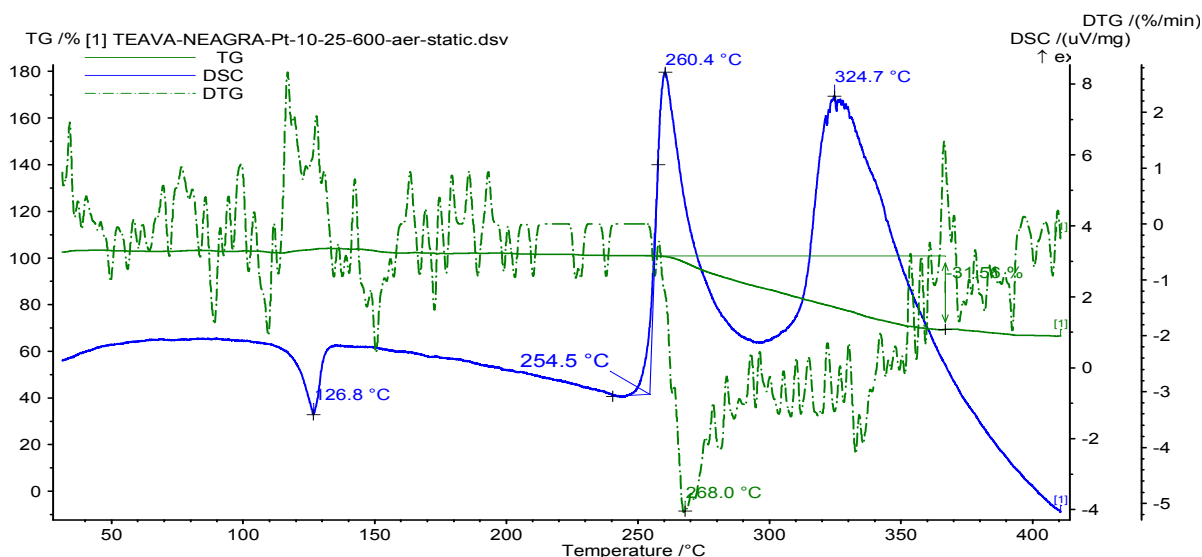
1. Táblázat. A megvizsgált PE gázcső próbák penészgombák általi fedettsége 14 napos kezelés után, valamint a PE penészgombákkal szembeni ellenállóképességének az osztályozása [14], [15].

A gázcső PE próba formája	(A) Módszer: Osztályzatok: 0÷3	(B) Módszer: Osztályzatok: 0÷5
forgács	1÷2	5
lemez	0÷1	3÷4

Az 1. Táblázatban alkalmazott osztályzatok a [14], [15] szerint: 0 = nincsenek penészgomba-telepek (tökéletes ellenállóképesség); 1 – csak mikroszkóppal látható penészgomba-telepek; 2 – szabad szemmel látható penészgomba telepek, a felület 1÷25%-án; 3 – szabad szemmel látható penészgomba telepek, a felület 26÷50%-án; 4 – szabad szemmel látható penészgomba-telepek, a felület 51÷75%-án; 5 – szabad szemmel látható penészgomba-telepek, a felület több mint 75%-án.

A 2., 3. és 4. ábrákból, valamint az 1. Táblázatból megállapítható, hogy a gázcsövek gyártásánál használt PE penészgombákkal szembeni ellenállóképessége korlátozott, sőt, a mechanikailag feldolgozott/rongált felületeken és a tápkarbont tartalmazó közegekben (szacharóz - de lehet keményítő is [1], [7], [12]) az ellenállóképesség kimondottan gyenge (5 osztályzat).

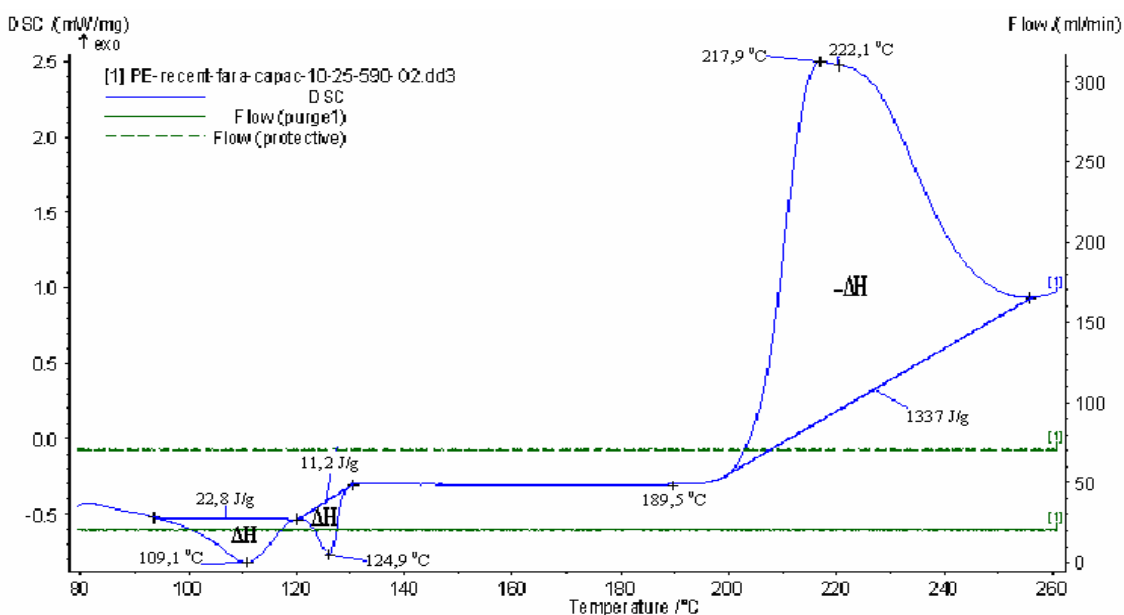
A mikrobiológiai kezelésnek nem alávetett gázcső PE próba termikus diagramja az 5. ábrán látható. A DSC diagramból megállapítható, hogy a próba anyaga egy homogén szerkezetű (csak egy komponens/frakciót tartalmaz), nagy molekulatömegű PE (nagy sűrűségű PE), melynek az olvadáspontja $T_{olv}=126,8^{\circ}\text{C}$. Folyamatos melegítés folyamán $T_k=254,5^{\circ}\text{C}$ -on egy tömegnövekedéssel járó, exoterm oxidációs reakció indul be (szilárd halmazállapotú peroxidok képződnek [3]), melynek sebessége $T_{max1}=260,4^{\circ}\text{C}$ -on maximális. Ez a reakció meghatározza a PE stabilitását. Ezt követi egy második tömegnövekedéssel járó, exoterm folyamat, melynek sebessége $T_{max2}=324,7^{\circ}\text{C}$ -on maximális. Tovább melegítve, a PE gyakorlatilag elég, miközben gáz halmazállapotú égéstermékek keletkeznek, tömegcsökkentést eredményezve.



5. ábra

A mikrobiológiai kezelésnek nem alávetett gázcső PE próba termikus diagramja

A 14 napos mikrobiológiai kezelésnek (B módszer) alávetett gázcső PE próba termikus diagramja a 6. ábrán látható. A DSC diagramból megállapítható, hogy a próba heterogén szerkezetű, két komponenst tartalmaz, melyeknek az olvadáspontjai $T_{olv1}=109,1^{\circ}\text{C}$ és $T_{olv2}=124,9^{\circ}\text{C}$. Tehát, a mikrobiológiai kezelés folyamán, a nagy PE molekula ($T_{olv}=126,8^{\circ}\text{C}$) lebomlott két – egy aránylag nagy molekulatömegű ($T_{olv2}=124,9^{\circ}\text{C}$) és egy aránylag kis molekulatömegű ($T_{olv1}=109,1^{\circ}\text{C}$) komponensre.



6. ábra

A mikrobiológiai kezelésnek (B módszer) alávetett gázcső PE próba termikus diagramja

Az 5. és a 6 ábra összehasonlításából kitűnik, hogy az első termooxidációs folyamatra jellemző hőmérsékletértékek (az oxidáció kezdete $T_k = 189,5^\circ\text{C}$ és az első oxidációs maximum $T_{max1} = 217,9^\circ\text{C}$) sokkal alacsonyabbak mint a mikrobiológiailag nem kezelt PE esetében ($\Delta T_k = 254,5 - 189,5 = 65^\circ\text{C}$, illetve $\Delta T_{max1} = 260,4 - 217,9 = 42,5^\circ\text{C}$). Ez azt jelenti, hogy a mikrobiológiailag kezelt PE oxigénnel szembeni affinitása (oxidálhatósága) sokkal nagyobb, mint a mikrobiológiailag nem kezelté. Mindez megegyezik, és összhangban van M. Borghei és társai által leírtakkal [1].

3. KÖVETKEZTETÉSEK

Szabványosított mikrobiológiai meghatározásainkból megállapítható, hogy a gázvezetékeknél használt polietilén penészgombákkal szembeni ellenállóképessége korlátozott, sőt, tápkarbont tartalmazó talajokban (szacharóz - de lehet keményítő is) az ellenállóképesség kimondottan gyenge.

A termikus analízissel elvégzett meghatározásainkból megállapítható, hogy a gázvezetékeknél használt polietilén homogén szerkezetű és nagy molekulatömegű (nagsűrűségű) PE ($T_{olv} = 126,8^\circ\text{C}$), amelynek a szerkezete a penészgombák hatására (14 napos kezelés B módszerrel) heterogénné válik (két különböző olvadáspontú – $109,1^\circ\text{C}$ és $124,9^\circ\text{C}$ – frakció jelenik meg), és az oxigénnel szembeni affinitása (oxidálhatósága) számottevően megnő.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] M. BORGHEI, A. KARBASSI, S. KHORAMNEJADIAN, A. OROMIEHIE, A. H. JAVID, Microbial biodegradable potato starch based low density polyethylene, *African Journal of Biotechnology* 2010, Vol. 9(26), pp. 4075-4080.
- [2] P. BUDRUGEAC, A. COMĂNESCU, I. LINGVAY, Investigations by Thermal Analysis Methods Concerning the Degradations of Polyethylene Insulations from the Underground Metallic Pipes, *URB-CORR 2007*, Cluj-Napoca – Romania, June 20 – 23, 2007, pp.133-137
- [3] P. BUDRUGEAC, I. LINGVAY, ALINA COMĂNESCU, O. CIOGESCU, Characterization of cables insulating materials by the thermal analysis methods . 1 – Polyethylene structural changes during manufacturing medium tension cable process, *Analele Universității din Oradea – fascicula Chimie*, 2008, Vol. XV, pp.119-122.
- [4] J. GAUNT, F. MAO, S.K. ONG, Performance of plastic pipes and pipe gaskets in hydrocarbon contamination field experience and laboratory studies, *AWWA ACE Conference*, June 11 – 14, 2006, San Antonio, TX.
- [5] J. GAUNT, S.K. ONG, Water utility experience with plastic pipes and gaskets in hydrocarbon-contaminated soils, *ACE'05*, June, 2005, San Francisco, CA.
- [6] RAVI S. GORUR, A Novel Approach for Prioritizing Maintenance of Underground Cables, Final Project Report, Power Systems Engineering Research Center, Arizona State University, (October 2006), PSERC Publication 06-40.
- [7] KIRAN KUMARI, R. C AANAD, NEERU NARULA, *Microbial degradation of polyethylene (PE)*, The South Pacific Journal of Natural Science 2009 Vol. 27 No. 1 pp. 66-70
- [8] S. LABUZEK, B. NOWAK, Biodegradation of an aged composite of polyethylene with a synthetic polyester - *Polymery*, 2006, 51(1), pp. 27-32.
- [9] S. LABUZEK, B. NOWAK, J. PAJAK, Synthetic modified polyethylene polymers and their biodegradation, *Biotechnologia*, 2003, vol. 4, pp. 110-123.
- [10] I. LINGVAY, Good and Bad Practices in Corrosion Risk Management of Gas Distribution Networks, *Proceedings book of URB-CORR 2008*, Băile Felix, Romania, June 25 – 27, 2008, pp.59-70.
- [11] F. MAO, J. GAUNT, AND S.K. ONG, Permeation of petroleum-based aromatic compounds through polyethylene pipes under simulated field conditions, *AWWA ACE Conference*, June 11 – 14, 2006, San Antonio, TX.
- [12] NANDA SONIL, SMITI SNIGDHA SAHU, JAYANTHI ABRAHAM, Studies on the biodegradation of natural and synthetic polyethylene by *Pseudomonas* spp, *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* June 2010, Vol. 14 (2), pp. 57-60.
- [13] J. PAJAK, B. NOWAK, S.LABUZEK, Biodegradation of polyethylene film in the presence of fungi and in soil, *Biotechnologia*, 2003, vol. 4, pp. 214-227.
- [14] *** IEC 68-2-10 (1988) *Basic Environmental Testing Procedures. Part 2: Tests – Test J and guidance: Mould growth.*
- [15] *** SR EN ISO846/2000- *Materiale plastice – Evaluarea acțiunii microorganismelor*