

## БИОРАЗЛОЖЕНИЕ В ПОЧВЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И КРАХМАЛА

В.С. Овсянникова, М.С. Фуфаева, Е. Ким, Л.К. Алтунина

Варвара Сергеевна Овсянникова (ORCID 0000-0001-8681-8900)\*, Мария Сергеевна Фуфаева (ORCID 0000-0003-4252-7786), Екатерина Ким (ORCID 0009-0002-8994-9310)

Лаборатория коллоидной химии нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения СО РАН, Академический пр., 4, Томск, Российская Федерация, 634055

E-mail: varja@inbox.ru\*, maria81@ipc.tsc.ru, katya2808.44@gmail.com

Любовь Константиновна Алтунина (ORCID 0000-0001-9502-1864)

Лаборатория коллоидной химии нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения СО РАН, Академический пр., 4, Томск, Российская Федерация, 634055

Кафедра высокомолекулярных соединений и нефтехимии, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: alk@ipc.tsc.ru

*В работе предложено получение новых биоразлагаемых полимерных материалов на основе синтетического поливинилового спирта и растительных крахмалов. Вязкоупругие криогели каучукоподобной консистенции получали после цикла замораживания - размораживания трехкомпонентных растворов, содержащих поливиниловый спирт, крахмал и воду. Особый интерес к использованию криогелей обусловлен их экологической безопасностью, наличием упругих свойств и простым способом их получения. При исследовании упругих свойств криогелей отмечено увеличение модуля упругости трехкомпонентных криогелей по отношению к двухкомпонентным. Введение наполнителя (почвы) в матрицу формируемого криогеля приводит к дополнительному увеличению модуля упругости с 5 кПа до 280 кПа. Установлено, что при хранении трехкомпонентных криогелей в воде происходит уменьшение их массы вследствие вымывания из многокомпонентного криогеля продуктов биоразложения крахмала. Показано частичное разложение естественной почвенной микрофлорой полученных полимерных материалов: за 14 сут сухая остаточная масса полимера в почве составила 19,6-59,0% от исходной для криогелей с кукурузным крахмалом, 12,5-57,0% - с картофельным, снижаясь при увеличении содержания крахмала. Роль почвенной микрофлоры в деструкции криогелей подтверждается ростом численности сначала амилोलитической, а затем аммонифицирующей групп микроорганизмов, что сопровождается изменением pH почвы. Отмечено визуальное изменение материалов после контакта с почвой: истончение слоя, появление пор, снижение механической прочности. Появление в почве продуктов деструкции криогелей снизило всхожесть семян белой горчицы на 2-12% относительно контроля. Криоструктурирование почвы (закрепление верхнего почвенного слоя) двухкомпонентными криогелями ПВС или картофельного крахмала, а также трехкомпонентным криогелем (ПВС – крахмал – вода) повысило фитопродуктивность: сухая надземная масса той же горчицы была выше на 3,2-9,4% относительно контроля.*

**Ключевые слова:** криогель, поливиниловый спирт, крахмал, модуль упругости, биоразложение, почвенная микрофлора, фитотоксичность, фитопродуктивность

### Для цитирования:

Овсянникова В.С., Фуфаева М.С., Ким Е., Алтунина Л.К. Биоразложение в почве материалов на основе криогелей поливинилового спирта и крахмала. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 126–134. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.6t.

**For citation:**

Ovsyannikova V.S., Fufaeva M.S., Kim E., Altunina L.K. Biodegradation in soil of polymeric materials based on polyvinyl alcohol and starch cryogels. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 126–134. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.6t.

## BIODEGRADATION IN SOIL OF POLYMERIC MATERIALS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL AND STARCH CRYOGELS

V.S. Ovsyannikova, M.S. Fufaeva, E. Kim, L.K. Altunina

Varvara S. Ovsyannikova (ORCID 0000-0001-8681-8900)\*, Mariya S. Fufaeva (ORCID 0000-0003-4252-7786), Yekaterina Kim (ORCID 0000-4444-5555-7777)

Laboratory of Petroleum Colloidal Chemistry, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the RAS, Akademicheskii ave., 4, Tomsk, 634050, Russia  
E-mail: varja@inbox.ru\*, maria81@ipc.tsc.ru

Lyubov K. Altunina (ORCID 0000-0001-9502-1864)

Laboratory of Petroleum Colloidal Chemistry, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the RAS, Akademicheskii ave., 4, Tomsk, 634050, Russia  
Tomsk State University, Faculty of Chemistry, Department of Macromolecular Compounds and Petrochemistry, Lenin ave., 36, Tomsk, 634050, Russia  
E-mail: varja@inbox.ru

*The manufacturing of new biodegradable polymeric materials based on synthetic polyvinyl alcohol and vegetable starches is proposed. Rubber-like viscoelastic cryogels were prepared after a cycle of freezing-thawing of three-component solutions containing polyvinyl alcohol, starch and water. Particular interest in the use of cryogels is due to their elastic properties, environmental safety, and a simple way to prepare them. When studying the elastic properties of cryogels, an increase in the elasticity modulus of three-component cryogels against two-component cryogels was observed. The introduction of a filler (soil) into the matrix of the formed cryogel resulted in an additional increase in the elastic modulus from 5 kPa to 280 kPa. It has been found out that when three-component cryogels are stored in water, their mass decreases due to the washing out of starch biodegradation products from the multicomponent cryogel. Partial decomposition of the resulted polymeric materials by the natural soil microflora was as follows: for 14 days, the dry residual weight of the polymer in the soil was 19,6-59% of the initial one for cryogels with corn starch. For cryogels with potato starch, it decreased with increasing starch content to 12,5-57% of the initial weight. The role of soil microflora in the destruction of cryogels is confirmed by an increase in the count of first amylolytic and then ammonifying groups of microorganisms, which is accompanied by a change in a soil pH. After contact with the soil, the following changes in materials were visually observed: thinning of the layer, appearance of pores, and a decrease in mechanical strength. The appearance of cryogel degradation products in the soil reduced the germination of white mustard seeds by 2-12% as compared with the control. Cryostructuring of the soil (fixation of the upper soil layer) with two-component (PVA/water or potato starch/water) and three-component (PVA/starch/water) cryogels increased phytoproductivity: the dry weight of top of the same mustard was higher by 3.2-9.4% as compared with the control.*

**Key words:** cryogel, polyvinyl alcohol, starch, elastic modulus, biodegradation, soil microflora, phytotoxicity, phytoproductivity

### ВВЕДЕНИЕ

Освоение нефтегазовых месторождений, строительство дорог, разработка карьеров и другие

техногенные воздействия в арктической зоне вызывают солифлюкацию, термоэрозию, термокараст, ветровую и водную эрозии. Такие явления порой могут приводить к уничтожению почвенного и рас-

тительного покрова на больших площадях, появлению оползней, просадочных озер, пучению почвы и т.д. [1]. Для решения проблемы закрепления сыпучих грунтов и защиты почв от эрозии применяются, среди прочего, химические методы – использование полимерных связующих для формирования защитного покрытия в верхнем почвенном слое либо связывания частиц в структуры по всему объему (битумов, латекса, полиакриламида, поливинилового спирта (ПВС) и др.) [2, 3]. В ИХН СО РАН разработан метод укрепления почв с помощью криогелей на основе ПВС [4]. Для улучшения свойств защитного покрытия (пористости, проницаемости для воздуха и воды) предложено использовать сочетание синтетического ПВС и растительного крахмала. Крахмалы – это природные полимеры, полисахариды, синтезируемые растениями в качестве запасующих энергию соединений, во внешней среде окисляются амилолитической микрофлорой.

На основе ПВС и крахмала уже известно получение жестких полимерных материалов после сушки жидких растворов [5]. В качестве пластификаторов используют глицерин [6]. В качестве наполнителей добавляют торф, мел, древесную муку и др. [7, 8].

Исследовано формирование вязкоупругих материалов из смеси ПВС и модифицированных крахмалов в присутствии сшивающих агентов [9-11].

В работе [12] исследованы механические и сорбционные свойства композитов, состоящих из картофельного крахмала, ПВС и торфа для изготовления емкостей для выращивания растений.

Получение прочных композиционных полимерных материалов с использованием вспомогательных веществ, которые могли бы разлагаться под действием микроорганизмов, является актуальной задачей [13].

Известно [14], что криогели способны формировать водные растворы и крахмала, и ПВС. Поэтому научный и практический интерес представляет получение и исследование свойств трехкомпонентных криогелей на основе водных смесей этих полимеров.

Данная работа посвящена получению композитных материалов на основе криогелей и исследование процесса их биоразложения в почве.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Водные растворы некоторых полимеров после замораживания при температуре ниже 0 °С и последующего оттаивания в области положитель-

ных температур переходят из вязкотекучего состояния в упругое полимерное тело – криогель. К таким полимерам относится синтетический поливиниловый спирт и природный полисахарид крахмал [15].

В данной работе образцы криогелей получали на основе водного раствора ПВС с молекулярной массой  $M \sim 60 \cdot 10^3$ , который содержит в полимерной цепи не более 1% остаточных ацетатных групп, и водные растворы картофельного и кукурузного крахмалов.

Для формирования криогеля раствор ПВС заливали в цилиндрические ячейки и замораживали при температуре минус 20 °С, а размораживали при температуре плюс 20 °С. Многокомпонентные криогели получали введением в водный раствор ПВС, при тщательном перемешивании, небольшими порциями водного раствора крахмала в разных соотношениях, затем проводили цикл замораживания – оттаивания. Криогели, наполненные почвой, формировали после смешивания частиц почвы и раствора полимера с последующим проведением цикла замораживания – оттаивания.

Сформированным эластичным образцам криогелей на лабораторной установке, теоретической основой которой является реологическая модель Максвелла [16], быстро задавали деформацию сжатия ( $\gamma$ ) и измеряли упругое напряжение ( $\sigma$ ), возникающее в материале. Далее по формуле Гука  $E = \sigma/\gamma$  рассчитывали мгновенный модуль упругости ( $E$ , кПа).

Температуру плавления ( $T_{пл.}$ , °С) криогелей измеряли на приборе STUART Metling Point Apparatus SMP 30 (Cole-Parmer Ltd, Великобритания).

Изменение массы криогелей при хранении на воздухе или в воде определяли гравиметрическим методом при 20 °С в течение нескольких сут.

Биоразложение образцов криогелей на основе ПВС и крахмалов исследовали в условиях лабораторного почвенного теста [17]. Почву гомогенизировали, просеивали и увлажняли до 20%, затем раскладывали по 60 г в чашки Петри. Предварительно взвешенный образец криогеля помещали в чашку, равномерно закрывая его слоем почвы. Инкубировали при 30 °С в течение 14 сут под крышками.

Варианты закладки опыта (№):

(0) холостой опыт, почва без добавок;

(1) криогель ПВС (5%), контроль;

(2) четырехкомпонентный криогель на основе растворов ПВС (5%), кукурузного крахмала (5%), картофельного крахмала (5%), при их объемном соотношении 1:1:1;

(3.1) трехкомпонентный криогель на основе растворов ПВС (5%) и кукурузного крахмала (5%), при их объемном соотношении 3:1;

(3.2) трехкомпонентный криогель на основе растворов ПВС (5%) и кукурузного крахмала (5%), при их объемном соотношении 1:1;

(3.3) трехкомпонентный криогель на основе растворов ПВС (5%) и кукурузного крахмала (5%), при их объемном соотношении 1:2;

(3.4) трехкомпонентный состав на основе растворов ПВС (5%) и кукурузного крахмала (5%), при их объемном соотношении 1:3;

(4.1) трехкомпонентный криогель на основе растворов ПВС (5%) и картофельного крахмала (5%), при их объемном соотношении 3:1;

(4.2) трехкомпонентный криогель на основе растворов ПВС (5%) и картофельного крахмала (5%), при их объемном соотношении 1:1;

(4.3) трехкомпонентный криогель на основе растворов ПВС (5%) и картофельного крахмала (5%), при их объемном соотношении 1:2;

(4.4) трехкомпонентный состав на основе растворов ПВС (5%) и картофельного крахмала (5%), при их объемном соотношении 1:3.

Взвешивание образцов, определение влажности почвы, численности микрофлоры и рН почвенной взвеси проводили на 3, 7 и 14 сут опыта. Для этого образец отмывали от почвы – сначала стерильным физраствором, затем дистиллированной водой, подсушивали и взвешивали.

Для определения численности микрофлоры использовали взвесь почвы в стерильном физрастворе, полученную смывом с образца. Посев проводили из разведений таких взвесей, пересчет содержания микрофлоры на 1 г сухой почвы вели после определения веса смывной с образца почвы. Определяли численность двух групп почвенной микрофлоры: амилотической, использующей крахмал как источник углерода и энергии, а азот получающей из минеральных компонентов – на крахмало-аммиачном агаре (КАА), и аммонифицирующей, разлагающей азотсодержащее органическое вещество – на мясопептонном агаре (МПА) [18].

Влажность почвы определяли весовым методом. Для определения рН из 1 г воздушно-сухой почвы готовили вытяжку в 25 мл дистиллированной воды. Вытяжку фильтровали через бумажный фильтр, затем измеряли рН на И-160МИ с хлорсеребряным электродом.

После эксперимента определяли фитотоксичность почв. Для этого почву каждого варианта отдельно измельчали, закладывали опыт с семе-

нами белой горчицы, увлажняли до равной влажности. Через 3 сут подсчитывали число проростков и вычисляли процент всхожести [19].

Дополнительно определяли влияние криогелей на основе ПВС и картофельного крахмала на фитопродуктивность. В контейнеры с почвой площадью 0,02 м<sup>2</sup> засевали по 2 г семян белой горчицы, наносили раствор полимера из расчета 3,75 л/м<sup>2</sup> (по 75 мл на контейнер). В контрольный вариант вносили соответствующий объем дистиллированной воды. Опыт закладывали в 4 вариантах: контроль, 5% раствор ПВС, 5% раствор картофельного крахмала, смесь растворов ПВС и картофельного крахмала в равных долях. Контейнеры с почвой замораживали при минус 6 °С, затем размораживали и инкубировали при комнатной температуре и постоянной влажности. Через 10 сут от начала опыта надземную массу полностью срезали, высушивали при 85 °С и взвешивали [20].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После цикла замораживания – оттаивания текучих растворов, содержащих ПВС (5% мас.) и крахмал (картофельный или кукурузный) в разной концентрации получили упругие криогели. Крахмал, добавленный в двухкомпонентную систему (ПВС и вода), увеличивает упругость криогелей (рис. 1). С увеличением концентрации крахмала в криогеле модуль упругости увеличивается. Трехкомпонентные криогели с картофельным крахмалом в составе имеют большую упругость по сравнению с кукурузным крахмалом.

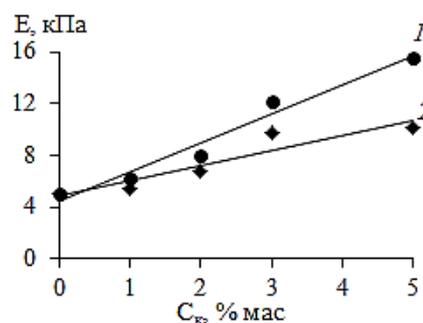


Рис. 1. Зависимость модуля упругости криогелей на основе ПВС (5%) от концентрации введенного крахмала (C<sub>к</sub>):

1 – картофельный; 2 – кукурузный

Fig. 1. Dependence of the elastic modulus of cryogels based on PVA (5%) on the concentration of introduced starch (C<sub>s</sub>): 1 – potato starch, 2 – corn starch

Введение почвы в полимерный раствор в качестве наполнителя способствует увеличению модуля упругости криогеля примерно на порядок (табл. 1).

Таблица 1

Модуль упругости (E) и температура плавления (T<sub>пл</sub>) криогелей на основе ПВС, картофельного (КК<sub>1</sub>) и кукурузного (КК<sub>2</sub>) крахмалов

Table 1. Elastic modulus (E) and melting point (T<sub>m</sub>) of cryogels based on PVA, potato (PS1), and corn (PS2) starches

Компонент	Содержание, % мас.	E, кПа	T <sub>пл</sub> , °C
КК <sub>1</sub>	5,0	165,0	60
Почва	66,0		
Вода	29,0		
КК <sub>2</sub>	5,0	151,1	50
Почва	66,0		
Вода	29,0		
ПВС	2,5	280,0	65
КК <sub>1</sub>	2,5		
Почва	66,0		
Вода	29,0	220,0	55
ПВС	2,5		
КК <sub>2</sub>	2,5		
Почва	66,0	297,0	60
Вода	29,0		
ПВС	0,18		
КК <sub>1</sub>	0,18		
КК <sub>2</sub>	0,18		
Почва	73,8	25,7	
Вода	25,7		

Наполненные криогели, полученные из растворов полимеров разной химической природы, но одинаковой концентрации, имеют близкие температуры плавления – около 60 °С. Теплофизические и упругие свойства криогелей, хорошая адгезия полимеров (ПВС и крахмала) к частицам наполнителя (грунта), делают такие криоструктураторы перспективным материалом для борьбы с ветровой эрозией почв. На примере трехкомпонентных криогелей с ПВС и картофельным крахмалом исследовано изменение массы при хранении на воздухе и в воде при комнатной температуре (рис. 2).

Через 3 сут молекулы воды, находящейся в матрицах криогелей, диффундируют на поверхность и испаряются, поэтому вес оставшихся образцов становится практически постоянным (рис. 2, а). Следовательно, после дегидратации криогелей в сухом остатке, который из эластичного образца становятся жестким материалом, остаются ПВС и/или крахмал.

Масса двухкомпонентного криогеля на основе ПВС в воде остается постоянной (рис. 2, б). Это свидетельствует о нерастворимости криогелей, пространственный каркас которых состоит из синтетического полимера ПВС. Масса двухкомпонентного криогеля, полученного только из водного

раствора крахмала, уменьшается за неделю примерно на 10%, а при дальнейшем пребывании крахмального криогеля в воде происходит его полное разрушение. Уменьшение массы трехкомпонентных криогелей (рис. 2, б, кривые 2 и 3) при хранении в воде обусловлено биодеструкцией микроорганизмами полимерных цепей крахмала до низкомолекулярных водорастворимых фрагментов. Вымывание их из структуры трехкомпонентного криогеля дает пористый, но нерастворимый каркас из молекул ПВС, который не будет препятствовать прорастанию растений сквозь криогелевый слой в почве.

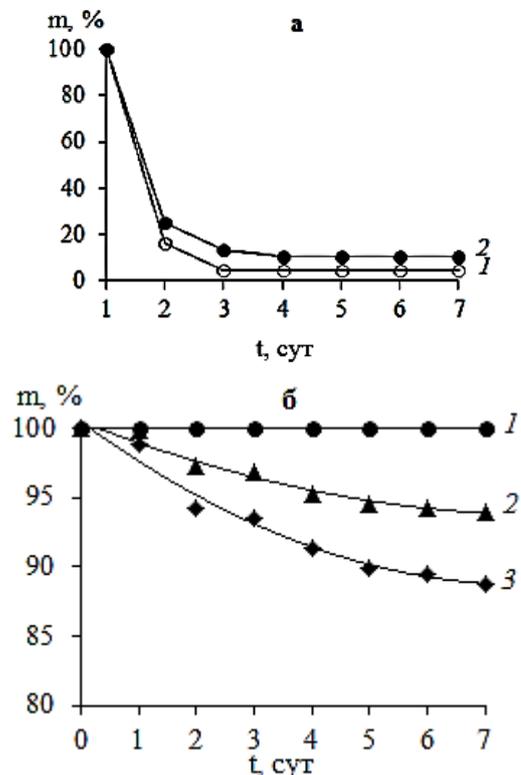


Рис. 2. Изменение массы криогелей при  $t=20^{\circ}\text{C}$  при хранении: (а) на воздухе: 1 – крахмал 5%; 2 – ПВС 5%, крахмал 5% (б) в воде: 1 – ПВС 5,0%; 2 – ПВС 5% и крахмал 5%; 3 – крахмал 5,0%

Fig. 2. Changes in the weight of cryogels during storage  $t = 20^{\circ}\text{C}$ : (а) in air: 1 – starch 5%; 2 – PVA 5%, starch 5% (б) in water: 1 – PVA 5.0%; 2 – PVA 5% and starch 5%; 3 – starch 5.0%

Из исследованных в условиях почвенного теста составов на основе ПВС и двух крахмалов – кукурузного и картофельного – криогель сформировался при всех соотношениях компонентов, кроме варианта, где раствора крахмала было втрое больше, чем раствора ПВС (3.4 и 4.4). Поэтому изменение массы полимерного образца после почвенного теста приведено для вариантов 2, 3.1, 3.2, 3.3, 4.1, 4.2, 4.3 и 1 – криогеля ПВС (табл. 2, рис. 3).

Таблица 2

Изменение массы при деструкции в почве криогелей, приготовленных при разных объемных соотношениях ПВС, кукурузного (2, 3.1-3.3) и картофельного (2, 4.1-4.3) крахмалов

Table 2. Weight change upon degradation in soil of cryogels prepared at different volume ratios of PVA, corn (3.1-3.3), and potato (4.1-4.3) starches

№ опыта	Масса, % от исходного	
	Образца	Полимера
1	41,5	80,0
2	18,4	20,7
3.1	30,1	59,1
3.2	16,1	32,2
3.3	19,5	19,6
4.1	24,8	57,1
4.2	13,1	29,3
4.3	10,7	12,5

Так как начальные массы образцов криогелей отличались, за счет выделения воды после замораживания-оттаивания, то деструкцию оценивали по потере массы, выраженной в процентах от исходной (табл. 2, рис. 3).

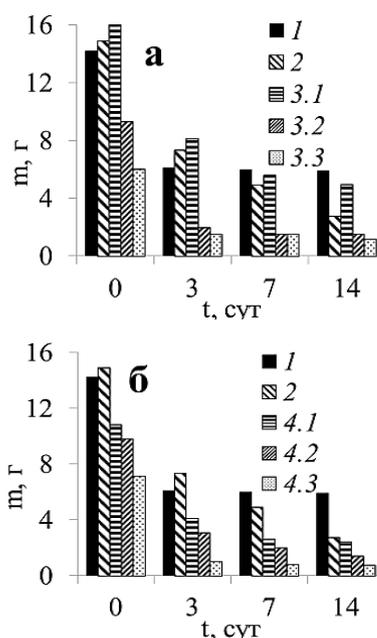


Рис. 3. Изменение массы (m) при деструкции в почве криогелей, приготовленных при разных объемных соотношениях ПВС и крахмалов: а – кукурузного 2, 3.1-3.3; б – картофельного 2, 4.1-4.3; 1 – 5 % ПВС (контроль)

Fig. 3. Change in weight (w) upon degradation in the soil of cryogels prepared at different volume ratios of PVA and starches: 2, 3.1-3.3 of corn starch (a); 2, 4.1-4.3 of potato starch (b); 1 - 5% of PVA (control)

Снижение массы криогелей в почве на начальном этапе было связано с потерей влаги, а затем с деструкцией полимера, сопровождаемой

вымыванием низкомолекулярных продуктов его распада (рис. 3). Потеря влаги криогелями подтверждается ростом влажности почвы в опыте по сравнению с холостым вариантом «0» (табл. 3). Изменение массы криогелей на 7-14 сут связано непосредственно с деструкцией крахмала почвенной микрофлорой, так как отмечено лишь для содержащих крахмал образцов (рис. 3).

Сухой остаточный вес криогелей варьировал в пределах 12,5-59,1% от исходного, снижаясь с увеличением доли крахмала в образце. Картофельный крахмал (образцы 2, 4.1-4.4) более полно разрушался почвенной микрофлорой, чем кукурузный (образцы 2, 3.1-3.4). Образец «1», представляющий собой криогель ПВС, также уменьшался по массе на 20%, что может быть следствием деструкции почвенной микрофлорой. Общеизвестно, что ПВС биологически устойчив, однако есть и данные о его биодеструкции под влиянием активного ила канализационных очистных сооружений; а также после воздействия грибка р. *Trichoderma* [21].

Таблица 3

Влияние деструкции криогелей, приготовленных при разных объемных соотношениях ПВС, кукурузного (2, 3.1-3.4) и картофельного (2, 4.1-4.4) крахмалов, на pH почвенной вытяжки, влажность и фитотоксичность почвы. 0 – холостой, без полимера, 1-5 % ПВС, (контроль)

Table 3. Effect of degradation of cryogels prepared at different volume ratios of PVA and corn (2, 3.1-3.4) and potato starches (2, 4.1-4.4) on pH of soil extract and soil moisture and phytotoxicity. 0 – blank experiment without polymer, 1-5 % of PVA, (control)

№ опыта	Влажность почвы, %	pH почвенной вытяжки	Всхожесть семян, %
0	19,8	6,32	100
1	30,2	6,44	82
2	32,0	6,17	89
3.1	24,2	6,16	84
3.2	27,7	6,26	86
3.3	29,5	6,47	88
3.4	31,0	6,52	94
4.1	26,2	6,58	90
4.2	28,8	6,53	90
4.3	28,8	6,41	94
4.4	29,4	6,15	98

Микробиологический анализ показал, что деструкция криогелей сопровождалась ростом численности амилотической микрофлоры в 4,5 раза с криогелем ПВС «1» и в 3,4-7,0 раз с крахмалсодержащими криогелями (рис. 4). Кривая роста имела классическую S-образную форму с максимумом на 7-е сут, достигавшим 19,0-21,7 млн клеток/г почвы.

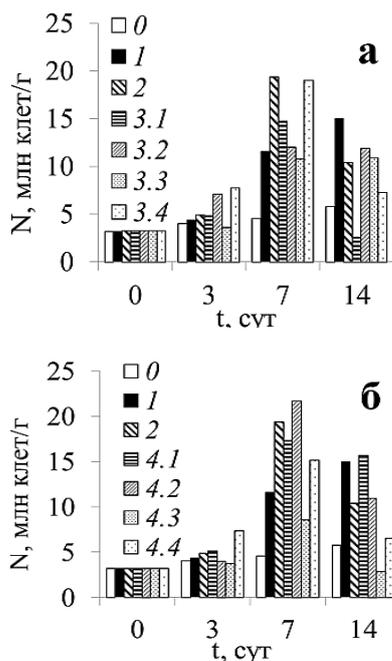


Рис. 4. Изменение численности (N) амилолитической микрофлоры в почве при деструкции криогелей, приготовленных с разными объемными соотношениями ПВС и крахмалов: а – кукурузного 2, 3.1-3.4; б – картофельного 2, 4.1-4.4; 0 – холостой опыт; 1 – криогель ПВС (контроль)

Fig. 4. Change in the count (N) of amylolytic microflora in the soil upon the destruction of cryogels prepared with different volume ratios of PVA and starches: а – 2, 3.1-3.4 of corn starch; б – 2, 4.1-4.4 of potato starch; 0 – blank experiment; 1 – PVA cryogel (control)

Численность аммонифицирующей микрофлоры, немногочисленной в начале опыта, возрас- тала в 10-40 раз и достигала максимума на 14 сут в большинстве вариантов (рис. 5). Вероятно, ее рост стал возможен за счет роста и последующего отми- рания биомассы амилолитической микрофлоры.

Деструкция крахмала и разрушение белков разнонаправленно меняют кислотность почвы за счет разных свойств промежуточных продуктов. Поэтому рН почвенной вытяжки мог отклоняться от исходного как в кислую, так и в щелочную сто- роны, варьируя от 6,15 до 6,58 ед. рН (табл. 3).

Тестирование почвы после опыта на фито- токсичность показало, что присутствие продуктов распада крахмала снизило всхожесть семян белой горчицы на 6-12%, причем картофельный крахмал при разложении оказал меньшее подавляющее вли- яние, чем кукурузный (табл. 3). В варианте 1 (ПВС) всхожесть составила 82% от холостого контроля.

Нанесение криогелеобразующего раствора поверх засеянной почвы с последующим замора- живанием-оттаиванием формирует малопроницае- мую пленку, сохраняющую влагу. Максимальная фитопродуктивность (56 г/м<sup>2</sup>) была получена с

криоструктурированием почвы смесью ПВС и кар- тофельного крахмала, что выше холостого вари- анта на 9,4% (табл. 4). Использование ПВС дало прирост сухой надземной массы на 3%, картофе- льного крахмала – на 7% относительно контроля.

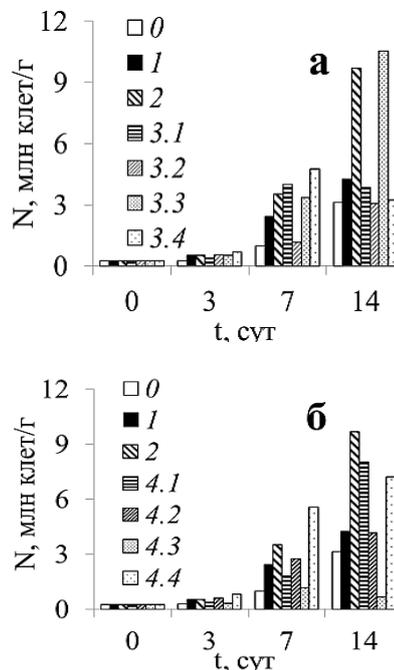


Рис. 5. Изменение численности (N) аммонифицирующей микро- флоры в почве при деструкции криогелей, приготовленных с разными объемными соотношениями ПВС и крахмалов: а – ку- курузного 2, 3.1-3.4; б – картофельного 2, 4.1-4.4; 0 – холостой опыт; 1 – криогель ПВС (контроль)

Fig. 5. Change in the count (N) of ammonifying microflora in the soil upon the destruction of cryogels prepared with different volume ratios of PVA and starches: а – 2, 3.1-3.4 of corn starch; б – 2, 4.1-4.4 of potato starch; 0 – blank experiment; PVA cryogel (control)

**Таблица 4**  
**Влияние криогелей ПВС и картофельного крахмала (КК) на фитопродуктивность на примере горчицы белой**

**Table 4. Effect of PVA cryogels and potato starch (PS) on phytoproductivity using white mustard as an example**

Вариант	Сухая надземная масса растений, г/м <sup>2</sup>	Прирост, %
Контроль	51,27	0
ПВС	52,92	3,2
КК	54,92	7,1
ПВС + КК	56,08	9,4

**ВЫВОДЫ**

Полученные композитные материалы на основе криогелей, сформированные из водных рас- творов ПВС, крахмала и почвы характеризуются модулем упругости от 220 кПа до 298 кПа, что в

два раза выше модуля упругости трехкомпонентных криогелей без ПВС (крахмал, вода и почва). Прочное связывание поверхности почвы частично биоразлагаемым криогелем позволяет получить пористый материал, который благоприятствует прорастанию растений через криогелевый слой и делает такие материалы перспективными для борьбы с ветровой эрозией почв.

Образцы криогелей на основе ПВС и кукурузного крахмала показали способность к биоразложению под действием естественной микрофлоры почвы, теряя за счет биоокисления и вымывания его промежуточных продуктов до 41-80%, в зависимости от содержания крахмала. Криогели с картофельным крахмалом теряли до 43-88% сухой массы при тех же соотношениях. Это сопровождалось ростом численности почвенной микрофлоры и слабым изменением pH почвы на контакте с образцами. В почве после биоразложения полимер-

ных образцов снижалась всхожесть семян белой горчицы на 2-12%, но при росте непосредственно с криогелями ПВС и крахмала сухая надземная масса той же горчицы повышалась на 3,2-9,4%.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The work was carried out within the State Assignment for IPC SB RAS, financed by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (NIOKTR 121031500048-1).*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Тихановский А.Н.** Проблемы и методы биологической рекультивации техногенно нарушенных земель Крайнего Севера. *Усп. совр. естествозн.* 2017. № 2. С. 43-47. DOI: 10.21603/2542-2448-2017-1-43-47.
2. **Елисеев А.В., Чеверев В.Г.** Метод защиты дисперсных грунтов от эрозии. *Криосфера земли.* 2008. Т. 8. № 3. С. 36-40.
3. **Касьянов А.Е., Зверьков М.С.** Влияние полиакриламида на разбрызгивание почвы. *Природообустройство.* 2015. № 3. С. 30-34.
4. **Алтунина Л.К., Сваровская Л.И., Филатов Д.А., Фуфаяева М.С., Жук Е.А., Бендер О.Г., Сигачев Н.П., Коновалова Н.А.** Полевые эксперименты по применению криогелей с целью защиты почв от водной и ветровой эрозии. *Пробл. агрохимии и экологии.* 2013. № 2. С. 47-52.
5. **Студеникина Л.Н., Корчагин В.И., Иушин В.О., Мельников А.А.** Влияние природы наполнителя на свойства композита «поливиниловый спирт : полисахарид». *Сорбц. и хроматогр. процессы.* 2021. Т. 21. № 1. С. 111-118. DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3226.
6. **Папкина В.Ю., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б., Гребенюк Л.В., Степанов М.В.** Свойства, деградация в почвогрунте и фитотоксичность композитов крахмала с поливинилового спиртом. *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2018. Т. 18. Вып. 1. С. 25-35. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-25-35.
7. **Мирзоирова В.А., Мухамедиев М.Г.** Получение биоразлагаемых композиционных пленок на основе крахмала и поливинилового спирта. *Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.* 2022. 11(101). DOI: 10.32743/UniChem.2022.101.11.14512.
8. **Павленок А.В., Давыдова О.В., Дробышевская Н.Е., Подденежный Е.Н., Бойко А.А.** Получение и свойства биоразлагаемых композиционных материалов на основе поливинилового спирта и крахмала. *Вестн. ГГТУ им. П.О. Сухого. Материаловедение.* 2018. № 1. С. 38-46.
9. **Фомина А.П., Лесовой Д.Е., Артюхов А.А., Штильман М.И.** Биодegradируемые полимерные гидрогели на основе

#### REFERENCES

1. **Tikhanovsky A.N.** Problems and methods of biological reclamation of technogenically disturbed lands in the Far North. *Usp. Sovremen. Estestvozn.* 2017. N 2. P. 43-47 (in Russian). DOI: 10.21603/2542-2448-2017-1-43-47.
2. **Eliseyev A.V., Cheveryov V.G.** Method for protecting dispersed soils from erosion. *Kriosfera Zemli.* 2008. V. 8. N. 3. P. 36-40 (in Russian).
3. **Kasyanov A.E., Zver'kov M.S.** Effect of polyacrylamide on soil spattering. *Prirodoobustroyistvo.* 2015. N 3. P. 30-34 (in Russian).
4. **Altunina L.K., Svarovskaya L.I., Filatov D.A., Fufayeva M.S., Zhuk E.A., Bender O.G., Sigachev N.P., Konovalova N.A.** Field experiments on the use of cryogels to protect soils from water and wind erosion. *Probl. Agrokhim. Ekol.* 2013. N 2. P. 47-52 (in Russian).
5. **Studenikina L.N., Korchagin V.I., Iushin V.O., Melnikov A.A.** Effect of the nature of the filler on the properties of the "polyvinyl alcohol : polysaccharide" composite. *Sorpt. Khromatogr. Prots.* 2021. V. 21. N 1. P. 111-118 (in Russian). DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3226.
6. **Papkina V.Yu., Malinkina O.N., Shipovskaya A.B., Grebenyuk L.V., Stepanov M.V.** Properties, degradation in the soil and phytotoxicity of starch composites with polyvinyl alcohol. *Izv. Saratov Univ. Khimiya. Biol. Ekol.* 2018. V. 18. N. 1. P. 25-35 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-25-35.
7. **Mirzoirova V.A., Mukhamediev M.G.** Obtaining biodegradable composite films based on starch and polyvinyl alcohol. *Universum: Khimiya Biolog. Electron. Sci. J.* 2022. 11 (101). (in Russian). DOI: 10.32743/UniChem.2022.101.11.14512.
8. **Pavlyonok A.V., Davydova O.V., Drobyshevskaya N.E., Poddenezhny E.N., Boyko A.A.** Manufacturing and properties of biodegradable composite materials based on polyvinyl alcohol and starch. *Vestn. GGTU im. P. O. Sukhogo. Materialovedenie.* 2018. N 1. P. 38-46 (in Russian).
9. **Fomina A.P., Lesovoy D.E., Artyukhov A.A., Shtilman M.I.** Biodegradable polymeric hydrogels based on starch and

- производных крахмала и поливинилового спирта. *Усп. в химии и хим. техн.* 2011. Т. XXV. № 3 (119). С. 83-87.
10. Drozdova M.G., Zaytseva-Zotova D.S., Akasov R.A., Golunova A.S., Artyukhov A.A., Udartseva O.O., Andreeva E.R., Lisovyy D.E., Shtilman M.I., Markvicheva E.A. Macroporous modified poly (vinyl alcohol) hydrogels with charged groups for tissue engineering: Preparation and in vitro evaluation. *Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 75. P. 1075-1082. DOI: 10.1016/j.msec.2017.03.017.
  11. Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Алексеенко А.А., Дробышевская Н.Е., Урецкая О.В. Прогресс в получении биоразлагаемых композиционных материалов на основе крахмала (обзор). *Вест. Гомельского гос. Техн. ун-та им. П.О. Сухого.* 2015. № 2. С. 31-41.
  12. Гражулевичене В., Аугулис Л., Гражулевичюс Ю.В., Капитановас П., Ведегите Ю. Биодegradирующие композиты из крахмала, поливинилового спирта и торфа для сельскохозяйственных нужд. *Журн. Прикл. химии.* 2007. Т. 80. Вып. 11. С. 1904-1907. DOI: 10.1134/S1070427207110304.
  13. Тептерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Егоров М.П., Мовсумзаде Э.М., Евстигнеев Э.И., Васильев А.В., Севастьянова М.В., Волошин А.И., Нифантьев Н.Э., Носов В.В., Докичев В.А., Бабаев Э.Р., Роговина С.З., Берлин А.А., Фахреева А.В., Баулин О.А., Колчина Г.Ю., Воронов М.С., Староверов Д.В., Козловский И.А., Козловский Р.А., Тарасова Н.П., Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Каримов О.Х., Флид В.Р., Логинова М.Е. Возобновляемые природные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 9. С. 5-122. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
  14. Lozinsky V.I. Cryostructuring of polymeric systems. 55. Retrospective view on the more than 40 years of studies performed in the A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds with respect of the cryostructuring processes in polymeric systems. *Gels.* 2020. V. 6. N 3. P. 29. DOI: 10.3390/gels6030029.
  15. Abdullah Z.W., Dong Y. Biodegradable and Water Resistant Poly(Vinyl) Alcohol (PVA)/Starch (ST)/Glycerol (GL)/Halloysite Nanotube (HNT) Nanocomposite Films for Sustainable Food Packaging. *Frontiers in Materials.* 2019. V. 6. N 58. DOI: 10.3389/fmats.2019.00058.
  16. Manzhai V.N., Fufaeva M.S., Kashlach E.S. Relaxation of Mechanical Stress in Poly(vinyl alcohol) Cryogels of Different Compositions. *Chin. J. of Polym. Sci.* 2023. 41. P. 442-447. DOI: 10.1007/s10118-022-2889-8.
  17. Крутько Э.Т., Прокопчук. Н.Р., Глоба А.И. Технология биоразлагаемых полимерных материалов. Минск: БГТУ. 2014. 105 с.
  18. Корягин Ю.В., Корягина Н.В. Почвенная микробиология. Пенза: РИО ПГСХА. 2016. 205 с.
  19. Гончарова В.Г., Грудинина В.В., Чудинова О.Н., Чередова Т.В. Определение фитотоксичности почв на несанкционированных свалках Улан-Удэ. *Научн. труды КубГТУ.* 2019. № 3. С. 794-802.
  20. Тишин А.С., Тишина Ю.Р. Методы и способы фитотестирования почв (обзор). *Межд. науч.-иссл. Журн.* 2021. № 11 (113) Ч. 2. С. 93-99. DOI: 10.23670/IRJ.2021.113.11.052.
  21. Студеникина Л.Н., Домарева С.Ю., Репин П.С., Зуева Н.В., Матвеева А.В., Мельников А.А. Особенности гидролитической и ферментативной деструкции материалов на основе поливинилового спирта. *Вопр. Совр. науки и практики.* 2022. № 4 (86). С. 34-33. DOI: 10.17277/voprosy.2022.04.pp.034-044.
  - polyvinyl alcohol derivatives. *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. XXV. N 3 (119). P. 83-87 (in Russian).
  10. Drozdova M.G., Zaytseva-Zotova D.S., Akasov R.A., Golunova A.S., Artyukhov A.A., Udartseva O.O., Andreeva E.R., Lisovyy D.E., Shtilman M.I., Markvicheva E.A. Macroporous modified poly (vinyl alcohol) hydrogels with charged groups for tissue engineering: Preparation and in vitro evaluation. *Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 75. P. 1075-1082. DOI: 10.1016/j.msec.2017.03.017.
  11. Poddenezny E.N., Boyko A.A., Alekseenko A.A., Drobyshevskaya N.E., Uretskaya O.V. Progress in biodegradable composite materials based on starch (review). *Vestn. GGTU im. P. O. Sukhogo. Materialovedenie.* 2015. N 2. P. 31-41 (in Russian).
  12. Grazhulevichene V., Augulis L., Grazhulevichius Yu.V., Kapitanovas P., Vedegyte Yu. Biodegradable starch, polyvinyl alcohol and peat composites for agricultural use. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2007. V. 80. N 11. P. 1904-1907 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427207110304.
  13. Teptereva G.A., Pakhomov S.I., Chetvertneva I.A., Karimov E.H., Egorov M.P., Movsumzade E.M., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Sevastyanova M.V., Voloshin A.I., Nifantsev N.E., Nosov V.V., Dokichev V.A., Babaev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Fakhreeva A.V., Baulin O.A., Kolchina G.Yu., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky I.A., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.Kh., Flid V.R., Loginova M.E. Renewable natural raw materials. structure, properties, application prospects. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2021. V. 64. N 9. P. 5-122. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
  14. Lozinsky V.I. Cryostructuring of polymeric systems. 55. Retrospective view on the more than 40 years of studies performed in the A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds with respect of the cryostructuring processes in polymeric systems. *Gels.* 2020. V. 6. N 3. P. 29. DOI: 10.3390/gels6030029.
  15. Abdullah Z.W., Dong Y. Biodegradable and Water Resistant Poly(Vinyl) Alcohol (PVA)/Starch (ST)/Glycerol (GL)/Halloysite Nanotube (HNT) Nanocomposite Films for Sustainable Food Packaging. *Front. Mater.* 2019. V. 6. N 58. DOI: 10.3389/fmats.2019.00058.
  16. Manzhai V.N., Fufaeva M.S., Kashlach E.S. Relaxation of Mechanical Stress in Poly(vinyl alcohol) Cryogels of Different Compositions. *Chin. J. Polym. Sci.* 2023. 41. P. 442-447. DOI: 10.1007/s10118-022-2889-8.
  17. Krut'ko E.T., Prokopchuk. N.R., Globa A.I. Technology of biodegradable polymeric materials. Minsk: BSTU. 2014. 105 p. (in Russian).
  18. Koryagin Yu.V., Koryagina N.V. Soil microbiology. Penza: RIO PGSKhA. 2016. 205 p. (in Russian).
  19. Goncharova V.G., Grudinina V.V., Chudinova O.N., Cheredova T.V. Determination of soil phytotoxicity at unauthorized dumps in Ulan-Ude. *Nauch. Trudy KubGTU.* 2019. N 3. P. 794-802 (in Russian).
  20. Tishin A.S., Tishina Yu.R. Methods of soil phytotesting: a review. *Mezhdunar. Issled. Zhurn.* 2021. N 11 (113). Pt. 2. P. 93-99 (in Russian). DOI: 10.23670/IRJ.2021.113.11.052.
  21. Studenikina L.N., Domareva S.Yu., Repin P.S., Zuyeva N.V., Matveyeva A.V., Mel'nikov A.A. Features of hydrolytic and enzymatic degradation of polyvinyl alcohol-based materials. *Vopr. Sovrem. Nauki Praktiki.* 2022. N 4 (86). P. 34-33 (in Russian). DOI: 10.17277/voprosy.2022.04.pp.034-044.

Поступила в редакцию (Received) 28.06.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 24.07.2023