

БИОРАЗЛОЖЕНИЕ КРИОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И КРАХМАЛА С ГЛИЦЕРИНОМ И БОРНОЙ КИСЛОТОЙ

В.С. Овсянникова, М.С. Фуфаева, С.Е. Драгула

Варвара Сергеевна Овсянникова (ORCID 0000-0001-8681-8900)*, Мария Сергеевна Фуфаева (ORCID 0000-0003-4252-7786)

Лаборатория коллоидной химии нефти, Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: varja@ipc.tsc.ru*, maria81@ipc.tsc.ru

Софья Евгеньевна Драгула

Институт биологии, экологии, почвоведения сельского и лесного хозяйства (биологический институт), Томский государственный университет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: dragula.2018@mail.ru

В работе приведены сведения о получении и исследовании способности к биоразложению криогелей на основе водорастворимых синтетического и природного полимеров - поливинилового спирта (ПВС) и крахмала и влияния на эти свойства глицерина и борной кислоты в качестве пластификатора. Показано, что максимальный модуль упругости дали составы криогелей с включением борной кислоты – 18-45 кПа, однако они имели невысокую способность к биоразложению, теряя за месяц в воде и почве лишь 26-30 % от массы сухого вещества. Модуль упругости трехкомпонентных криогелей «вода-ПВС-крахмал» не превышал 3,8 кПа и снижался с увеличением доли крахмала в составе. Биоразлагаемость в воде и почве у таких криогелей повышалась до 70-80% за 1-1,5 мес. с ростом доли крахмала в смеси. Для получения новых материалов наибольшую перспективу имеют четырехкомпонентные составы с добавлением либо больших доз глицерина (20%), либо борной кислоты (0,5%). Криогели на основе этих растворов имели высокий модуль упругости – 12,4 и 24 кПа – и высокую биоразлагаемость в почве – 84 и 64% соответственно. Деструкция в почве всех вариантов криогелей, кроме содержащих борную кислоту, протекала с повышением общей численности почвенной микрофлоры в 3-60 раз и микроорганизмов, утилизирующих крахмал, в 10-250 раз. Криогели на основе крахмала и крахмала с глицерином в ходе деструкции в воде быстро теряли структуру, распадаясь на мелкие фрагменты. Повышение доли ПВС в составе криогеля обеспечивало долгое сохранение структуры в воде и медленное снижение массы. Максимально стойкими были образцы на основе ПВС и ПВС с борной кислотой. Деструкция в почве внешне проявлялась уменьшением размеров – образец «сжежился», потерей структуры, неровностями, порывами, изменением цвета за счет колонизирования микроорганизмами. Наиболее стойкими в почвенном тесте проявили себя составы, содержащие борную кислоту.

Ключевые слова: криогель, поливиниловый спирт, крахмал, глицерин, борная кислота, модель упругости, биodeградация, почвенная микрофлора

Для цитирования:

Овсянникова В.С., Фуфаева М.С., Драгула С.Е. Биоразложение криогелей на основе поливинилового спирта и крахмала с глицерином и борной кислотой. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 8. С. 126–134. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.7t.

For citation:

Ovsyannikova V.S., Fufaeva M.S., Dragula S.E. Biodegradation of cryogels based on polyvinyl alcohol and starch with glycerin and boric acid. *ChemChemTech* [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2025. V. 68. N 8. P. 126–134. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.8t.

**BIODEGRADATION OF CRYOGELS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL
AND STARCH WITH GLYCERIN AND BORIC ACID**

V.S. Ovsyannikova, M.S. Fufaeva, S.E. Dragula

Varvara S. Ovsyannikova (ORCID 0000-0001-8681-8900)*, Mariya S. Fufaeva (ORCID 0000-0003-4252-7786)
Laboratory of Petroleum Colloidal Chemistry, Institute of Petroleum Chemistry of SB of the RAS, Akademicheskii
ave., 4, Tomsk, 634050, Russia
E-mail: varja@inbox.ru*, maria81@ipc.tsc.ru

Sofia E. Dragula

Tomsk State University, Institute of Biology, Ecology, Soil Science, Agriculture and Forestry, Lenin Ave., 36,
Tomsk, 634050, Russia
E-mail: dragula.2018@mail.ru

The paper presents information on the production and study of the biodegradability of cryogels based on water-soluble synthetic and natural polymers - polyvinyl alcohol (PVA) and starch, and the effect of glycerol and boric acid as a plasticizer and cross-linking agent on these properties. It is shown that the maximum elastic modulus was given by cryogels with the inclusion of boric acid - 18-45 kPa, but they had low biodegradability, losing only 26-30% of the dry matter mass per month in water and soil. The elastic modulus of three-component cryogels "water-PVA-starch" did not exceed 3.8 kPa and decreased with an increase in the proportion of starch in the composition. Biodegradability in water and soil for such cryogels increased to 70-80% in 1-1.5 months with an increase in the proportion of starch in the mixture. For obtaining new materials, the most promising are four-component compositions with the addition of either large doses of glycerol (20%) or boric acid (0.5%). Cryogels based on these solutions had a high elastic modulus - 12.4 and 24 kPa - and high biodegradability in soil - 84 and 64%, respectively. Destruction in soil of all cryogels, except for those cross-linked with boric acid, proceeded with an increase in the total number of soil microflora by 3-60 times and microorganisms utilizing starch by 10-250 times. During destruction in water, cryogels based on starch and starch with glycerol quickly lost their structure, disintegrating into small fragments. An increase in the proportion of PVA in the cryogel ensured long-term preservation of the structure in water and a slow decrease in weight. The most stable samples were based on PVA and PVA with boric acid. Destruction in the soil was externally manifested by a decrease in size - the sample "shrank", loss of structure, unevenness, ruptures, color change due to colonization by microorganisms. The most stable in the soil test were compositions cross-linked with boric acid.

Keywords: cryogel, polyvinyl alcohol, starch, glycerin, boric acid, elastic modulus, biodegradation, soil microflora

ВВЕДЕНИЕ

Поливиниловый спирт, как нетоксичный водорастворимый полимер, имеет широкий спектр применения в пищевой промышленности, в производстве бумаги, лакокрасочной продукции, и др. Стоки химических производств неизбежно попадают в окружающую среду, поэтому проблема биодеструкции поливинилового спирта актуальна для поддержания экологического равновесия.

Свойство водных растворов поливинилового спирта (ПВС) после циклов замораживания-оттаивания формировать вязкоупругие материалы, устойчивые при положительных температурах, также используется в разных сферах человеческой деятельности – в биотехнологическом производстве, косметологии, медицине и др. Кроме того, на основе ПВС и крахмала получают биоразлагаемые пленки, добавляя в их состав различные пластификаторы, сшиватели и наполнители [1-4].

На данный момент нет окончательного мнения о биоразлагаемости поливинилового спирта. ПВС признан одним из очень немногих виниловых полимеров, способным полностью разрушаться специализированной микрофлорой [5]. Однако его биоразложение имеет сложный характер и зависит от молекулярной массы самого полимера и состава микрофлоры того биоценоза, куда он попал. Коллектив авторов [6] показал, что в природных средах, не загрязненных ПВС, адаптированные бактерии отсутствуют и ПВС не поддается естественному биоразложению. Есть также данные о прохождении без изменений через очистные сооружения растворенного в городских канализационных стоках ПВС. Однако, в случае его постоянного попадания в аэротенки, происходит адаптация микробиоценоза активного ила, и скорость деградации ПВС становится сопоставимой со скоростью разложения целлюлозы [7].

Исследование эффективности деградации криогелей ПВС, в том числе с добавлением пластификаторов и сшивающих агентов, ранее не проводилось.

Коллектив ИХН изучает свойства криогелей на основе ПВС, применительно к разным практическим задачам – получению гелевых экранов для изоляции водопритока, формированию брикетов на основе горючих материалов, закреплению подвижных грунтов [8-10].

В данной работе исследовано биоразложение в воде и почве криогелей природного и синтетического полимеров, в зависимости от добавления пластификатора (глицерина) и борной кислоты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали ПВС марки 1399 с молекулярной массой $M \sim 70 \cdot 10^3$ и ПВС марки 1799 АО «Химреактив» с молекулярной массой $M \sim 100 \cdot 10^3$, который содержит в полимерной цепи не более 1% остаточных ацетатных групп, пищевой (нативный) картофельный крахмал (КК) ГОСТ Р 53876-2010, борную кислоту (БК) ТУ 6-09-17263-89 и глицерин (Г) ГОСТ 6259-75.

Для получения многокомпонентных систем готовили водные растворы разных составов и криогели на их основе (табл. 1).

Для приготовления растворов «1.1» и «1.2», ПВС 1399 и 1799 засыпали в горячую воду и нагревали в течение 1 ч при 90 °С. Для получения трехкомпонентных растворов «3.1», «3.2», «3.3» картофельный крахмал (КК) распускали в небольшом количестве холодной воды, которую затем вливали в горячий раствор ПВС при постоянном перемешивании.

Таблица 1

Составы исследованных криогелей и их цифровые шифры

Table 1. Compositions of the studied cryogels and their digital codes

Шифр	Содержание, % масс.			
	ПВС	КК	Г	БК
0	0	5	0	0
1.1	5*	0	0	0
1.2	5	0	0	0
3.1	3,75	1,25	0	0
3.2	2,5	2,5	0	0
3.3	1,67	3,33	0	0
4.1	5	0	20	0
4.2	0	5	20	0
4.3	2,5	2,5	5	0
4.4	2,5	2,5	10	0
4.5	2,5	2,5	20	0
5.1	5	0	0	0,5
5.2	2,5	2,5	0	0,5

Примечание: * - ПВС 1399, далее – 1799

Note: * - PVC 1399, then – 1799

Для получения состава «5.1» в горячей воде растворяли БК и при перемешивании добавляли определенное количество ПВС, раствор нагревали до 90 °С в течение 1 ч. Раствор «5.2» готовили аналогично, предварительно растворяя КК в холодной воде, а затем вливая суспензию в горячий водный раствор ПВС и БК при перемешивании. Составы «4.1», «4.2», «4.3», «4.4» и «4.5» получали путем смешивания водных растворов полимера с глицерином (Г).

Криогели формировали замораживанием приготовленных составов при минус 20 °С с последующим оттаиванием при плюс 20 °С в цилиндрических ячейках для измерения модуля упругости и исследования деструкции в водной среде и в мини-чашках Петри для определения усадки при высушивании и моделирования деструкции в почве.

Модуль упругости определяли на лабораторной установке, теоретической основой конструкции которой является реологическая модель Максвелла [11, 12]. Образцу быстро задавали деформацию сжатия (γ) и измеряли упругое напряжение (σ), возникающее в материале. Далее по формуле Гука $E = \sigma/\gamma$ рассчитывали мгновенный модуль упругости (E , кПа).

Для полученных образцов криогелей исследовали деструкцию в воде при 20 °С, помещая их в нестерильную воду на 20-40 сут. Перед взвешиванием образцы извлекали и подсушивали фильтровальной бумагой. В случае разрушения образца на мелкие фрагменты измерения прекращали (составы на основе крахмала).

Усадку (MS, %) определяли, как уменьшение диаметра образца криогеля при высушивании без подложки, в процентах от исходной величины: $MS = L_0/L_1$, где L_0 – размер формы, L_1 – размер сухого образца [13].

Динамику разложения криогелей в почве исследовали в лабораторных условиях, помещая предварительно взвешенные образцы в контейнер с почвой с начальной влажностью 20%, на глубину 1 см [14]. Использовали модельный почвогрунт на основе степного чернозема и грунта «Гарант». Контейнеры термостатировали под крышками при 30 °С. Через определенные промежутки времени определяли вес образца и численность почвенной микрофлоры. Для этого образец извлекали из почвы, механически очищали от почвы и отмывали водой, высушивали при комнатной температуре и взвешивали, определяя затем остаточный вес полимера и убыль массы относительно исходной точки. После извлечения образца почву в каждом контейнере перемешивали и отбирали навески для определения численности микрофлоры (1 г) и влажности почвы (5-7 г). На каждый вариант состава криогеля закладывали серию контейнеров с почвой и предварительно взвешенными образцами, по количеству точек определения показателей (4 или 5).

Навеску в 1 г почвы вносили в 9 мл физраствора, добавляли детергент и встряхивали для десорбции микробных клеток с частиц почвы. На основе полученной почвенной взвеси готовили серию кратных разведений в 100, 1000 и более раз, которые затем высевали на агаризованные среды. Определяли общую численность микрофлоры на мясопептонном агаре (МПА) и содержание амилотической микрофлоры, использующей крахмал как источник углерода и энергии, а азот получающей из минеральных компонентов – на крахмало-аммиачном агаре (КАА) [15].

Засеянные чашки Петри термостатировали 3-7 сут., после чего подсчитывали число колоний [16]. Затем вели пересчет на количество клеток в 1 г почвы, с учетом ее влажности. Влажность почвы определяли весовым методом, по разнице исходной массы и массы после высушивания при 105 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все исследованные составы после цикла замораживания-оттаивания сформировали криогели с разными свойствами. Модули упругости криогелей на основе 5% растворов ПВС марок 1399 и 1799 (составы 1.1 и 1.2) зависели от молекулярной массы полимера и определялись как 3,0 и 5,0 кПа соответственно (табл. 2).

Добавление крахмала к раствору ПВС приводило к снижению модуля упругости получаемых криогелей, в зависимости от доли крахмала в смеси – 1,25, 2,5 или 3,33% (составы 3.1, 3.2, 3.3). Однако это все еще выше, чем значения модулей упругости гидрогелей на основе полиакриламида – 0,1-1,0 кПа [17]. В то же время, модули упругости композитов, представляющих собой заключенную в матрицу криогеля почву, составляют порядка 80 кПа [8].

Таблица 2

Модуль упругости (E, кПа), коэффициент усадки на воздухе (MS, %) и потеря массы при деструкции в воде (Δm_w , %) и почве (Δm_s , %) криогелей на основе ПВС, крахмала, глицерина и борной кислоты
Table 2. Modulus of elasticity (E, kPa), coefficient of shrinkage in air (MS, %) and loss of mass during destruction in water (Δm_w , %) and soil (Δm_s , %)

Шифр	E, кПа	MS, %	Δm_w , %	Δm_s , %
0	< 2,0	40,4	>80	-
1.1	3,0	47,5	-	61,1
1.2	5,0	-	24,8	28,9
3.1	3,8	-	46,2	53,5
3.2	3,5	45,7	62,5	68,6
3.3	2,7	-	69,8	80,3
4.1	18,2	33,3	27,1	-
4.2	3,7	23,3	>80	-
4.3	6,0	-	54,9	82,2
4.4	8,5	-	42,6	80,8
4.5	12,4	23,3	28,7	84,1
5.1	45,1	-	30,0	26,0
5.2	24,0	-	45,3	63,8

Криогель 5% ПВС обладал низкой биоразлагаемостью, теряя в нестерильной воде за 50 сут. порядка 25% от массы (табл. 2, Δm_w). Криогели на основе ПВС и крахмала в воде сначала набухали, затем подвергались гидролизу и деструкции микроорганизмами, теряя за 50 сут. 46-70% от начальной массы.

Свойства образцов криогелей с добавлением глицерина значительно отличались: криогель из 5% ПВС с 20% глицерина (состав 4.1) имел повышенный модуль упругости (18,2 кПа) и невысокую биоразлагаемость (потеря массы 27%). Модуль упругости криогеля на основе 5% крахмала и 20% глицерина (образец 4.2) составил 3,7 кПа. В воде данный образец, так же как состав «0», из крахмала, разрушался на мелкие фрагменты. С течением времени разрушение было полным, так как оба компонента полностью биоразлагаемы.

Модуль упругости четырехкомпонентных криогелей с равными долями ПВС и крахмала увеличивался с повышением содержания глицерина,

составляя 6,0 ; 8,5 и 12,4 кПа для 5, 10 и 20% глицерина соответственно (составы 4.3, 4.4, 4.5). Биодеструкция криогелей ПВС и крахмала в нестерильной воде с повышением в составе содержания глицерина затруднялась: потери массы за 50 сут. составили 55, 43 и 29% с 5, 10 и 20% глицерина соответственно. Глицерин в данных составах выполняет роль пластификатора.

С добавлением 0,5% борной кислоты были получены образцы криогелей на основе 5% раствора ПВС и ПВС с крахмалом в равных долях, по 2,5% (составы 5.1 и 5.2). Содержащие борную кислоту криогели имели максимальные значения модуля упругости – 45 и 24 кПа соответственно. Раствор крахмала с борной кислотой криогеля не дал. При деструкции в воде борная кислота в составе криогелей практически не проявила бактерицидных свойств – потеря массы образца на основе ПВС составила 30%, смешанного образца – 45%. Бораты известны как сшивающие агенты для пленок ПВС, и при повышении их концентрации в составе прочность и водостойкость пленок сначала повышаются, а затем водостойкость снижается [18].

При высушивании на воздухе без подложки максимальную усадку (табл. 2, MS) дали образцы криогелей из 5% раствора ПВС 1799, также они имели высокую механическую прочность и твердость, практически не сгибаясь при усилии и не ломаясь при нагрузке.

Криогели на основе ПВС пополам с крахмалом, при общем содержании полимера 5%, после высыхания также обладали прочностью, но дали усадку на 45%. Криогель, приготовленный из 5% раствора крахмала, после высыхания сжимался на 40% и был очень хрупким. Минимальную усадку дали смешанные образцы криогелей ПВС и крахмала с добавлением 10 и 20% глицерина. Эти же образцы отличались повышенной эластичностью, не ломаясь при сгибании.

Некоторое время поливиниловый спирт считался устойчивым к биоразложению, но сейчас есть данные о механизмах его биодеградаций. Так как ПВС имеет 1,3-диольную структуру, распространенную в природных углеводах, то местом атаки экзоферментов являются повторяющиеся 1,3-диольные единицы, что приводит к образованию смеси ацетокси-гидроксид- и гидроксид-жирных кислот. Эти низкомолекулярные продукты могут деацетилироваться уже внутриклеточно, а затем могут быть метаболизированы в ходе β -окисления и цикла Кребса. В общем виде деструкция ПВС проходит стадии продуктов: ПВС $\rightarrow$ кетоны, жирные кислоты,

спирты $\rightarrow$ уксусная кислота, водород, углекислый газ, метан. Это общий механизм для всех ПВС-деградирующих микроорганизмов, среди которых многие виды принадлежат рр. *Pseudomonas* и *Sphingomonas* [19]. ПВС с низкой растворимостью в воде должны быть более устойчивы к биоразложению [20]. Это было подтверждено в опыте по разложению криогелей на основе двух марок ПВС – 1399 и 1799, отличающихся молекулярной массой (табл. 2, образцы 1 и 2). Образец криогеля на основе ПВС 1399 в условиях почвенного теста за 48 сут. потерял 61% сухой массы, а на основе ПВС 1799 – лишь 29%.

В присутствии образцов криогелей ПВС 1399 и 1799 (образцы 1.1 и 1.2) отмечен рост общего количества микрофлоры на 15 сут. опыта с последующим снижением до уровня контроля (почва без полимерных образцов) (рис. 1а). Численность амилотической микрофлоры, напротив, на 15 и 30 сут. была ниже контроля, немного повысившись к концу опыта (рис. 1б). Возможно, бактерии, участвующие в разрушении ПВС, не выявляются на крахмало-аммиачном агаре.

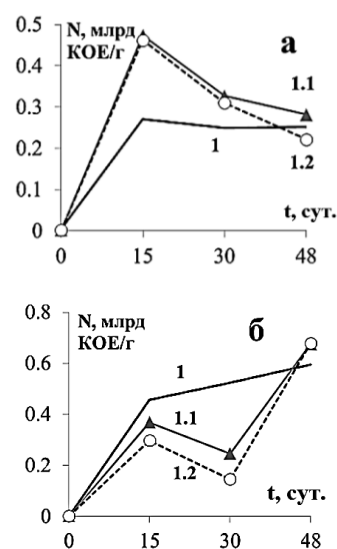


Рис. 1. Динамика численности (N) общего количества почвенной микрофлоры (а) и микроорганизмов, утилизирующих органическое вещество без азота (б) в контроле (1) и при деструкции в почве криогелей на основе ПВС с разной степенью полимеризации: 1.1 – 1399, 1.2 – 1799

Fig. 1 Dynamics of the number (N) of the total amount of soil microflora (a) and microorganisms utilizing organic matter without nitrogen (б) in control (1) and during the destruction of PVA-based cryogels with different degrees of polymerization in soil: 1.1 – 1399, 1.2 – 1799

Введение в состав криогелей 1,25% крахмала повысило их биоразлагаемость в почвенном тесте до 53,5%. Если ПВС и крахмала содержалось

поровну – по 2,5% – до 69%, и до 80%, если крахмала было вдвое больше, чем ПВС, при общем содержании полимера 5% (табл. 2, образцы 3.1, 3.2, 3.3). Образцы пленок, полученных из составов с глицерином, аспарагиновой кислотой, ПВС и крахмалом методом полива подвергали биоразложению в почве. За 30 сут. образец терял до 30 % массы при соотношении крахмал:ПВС 1:2 и до 45% при соотношении 1:1 [21, 22].

В ходе деструкции криогелей общая численность почвенной микрофлоры была в 2-3 раза выше контроля (3) на всем протяжении опыта со всеми вариантами состава (рис. 2а). Максимум численности пришелся на 10 сут., снижаясь к концу эксперимента. Численность амилаолитической микрофлоры превышала контрольные значения в 3-40 раз и напрямую зависела от содержания крахмала в смеси (рис. 2б).

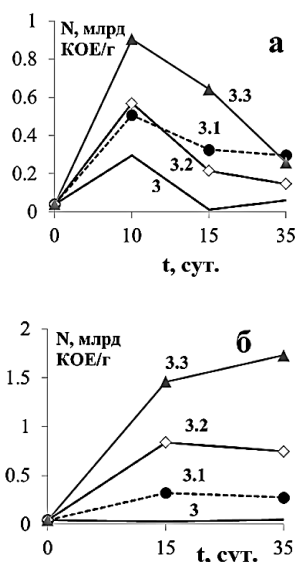


Рис. 2. Динамика численности общего количества почвенной микрофлоры (а) и микроорганизмов, утилизирующих органическое вещество без азота (б) в контроле (3) и при деструкции в почве криогелей на основе ПВС 1799 и крахмала в разных соотношениях

Fig. 2. Dynamics of the number (N) of the total amount of soil microflora (a) and microorganisms utilizing organic matter without nitrogen (b) in control (3) and during the destruction of cryogels based on PVA 1799 and starch in soil in different ratios

Введение глицерина в состав криогеля с равным содержанием ПВС и крахмала повысило биоразлагаемость образцов до 81-84% (аналогичный состав без глицерина подвергался разложению в почве на 69%). Потеря массы образца не зависела напрямую от содержания в нем глицерина, в отличие от разложения в воде (табл. 2).

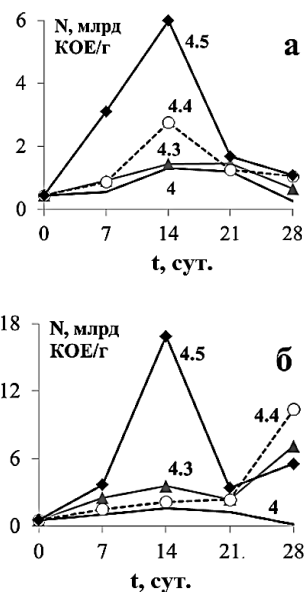


Рис. 3. Динамика численности общего количества почвенной микрофлоры (а) и микроорганизмов, утилизирующих органическое вещество без азота (б) в контроле (4) и при деструкции в почве криогелей на основе ПВС 1799 и крахмала с добавлением разных доз глицерина (4.3 – 5%, 4.4 – 10%, 4.5 – 20%)

Fig. 3. Dynamics of the number (N) of the total amount of soil microflora (a) and microorganisms utilizing organic matter without nitrogen (b) in control (4) and during the destruction of cryogels based on PVA 1799 and starch with the addition of different doses of glycerol in the soil (4.3 – 5%, 4.4 – 10%, 4.5 – 20%)

Однако внешние повреждения образцов были более выражены с повышением содержания глицерина от 5 до 20%: сильно менялась форма, величина, структура и цвет образцов (рис. 5, образцы 4.3, 4.4, 4.5). Максимальная численность микрофлоры отмечена при деструкции образцов криогеля с 20% глицерина на 14 сут. опыта (рис. 3 а, б).

Минимальная деструкция в почве (26%), как и в воде (30%) была отмечена для образца с 5% ПВС и 0,5% борной кислоты (табл. 2, образец 5.1). Об устойчивости образца к разложению судили по внешнему виду, который через 27 сут. опыта в почве практически не изменился (рис. 5).

Состав на основе равных долей ПВС и крахмала, с добавлением 0,5% борной кислоты, подвергался биодеструкции на 64% в почве и на 45% – в воде (табл. 2, образец 5.2). Для сравнения: образец аналогичного состава без борной кислоты при деструкции в воде терял 62,5% массы, в почве – 68,6%. Это обусловлено сшивкой макромолекул ПВС борной кислотой [23]. Внешне структура образца менялась незначительно: размер остался прежним, лишь появились неровности и окраска (рис. 5).

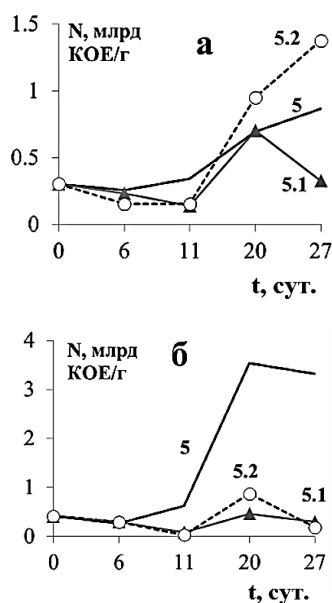


Рис. 4. Динамика численности общего количества почвенной микрофлоры (а) и микроорганизмов, утилизирующих органическое вещество без азота (б) в контроле (5) и при деструкции в почве криогелей на основе ПВС 1799 и крахмала с добавлением борной кислоты

Fig. 4. Dynamics of the number (N) of the total amount of soil microflora (a) and microorganisms utilizing organic matter without nitrogen (b) in control (5) and during the destruction of cryogels based on PVA 1799 and starch with the addition of boric acid in the soil

Общая численность микрофлоры в присутствии образца криогеля ПВС с борной кислотой была ниже контроля на всем протяжении опыта, в присутствии криогеля ПВС с крахмалом и борной кислотой – до 20 сут., затем начался рост (рис. 4а).

Присутствие борной кислоты в составе образцов негативно повлияло на амилолитическую микрофлору, численность которой была ниже контроля на всем протяжении опыта в обоих вариантах (рис. 4б).

ВЫВОДЫ

Получены криогели на основе поливинилового спирта и крахмала, с добавлением глицерина и борной кислоты.

Высокие модули упругости (45 кПа) имел сшитый криогель 5% ПВС с 0,5% борной кислоты и криогель 5% ПВС с 20% глицерина (18,2 кПа). Образцы обладали высокой устойчивостью к биоразложению в почве и воде, теряя в ходе деструкции лишь 26-30% от массы полимера.

Смешанные образцы криогелей на основе ПВС и крахмала имели невысокий модуль упругости (2,7-3,8 кПа) и высокую биоразлагаемость в воде и почве, повышающуюся с ростом доли крахмала в смеси до 70-80%.

Наиболее перспективными для получения новых материалов представляются смешанные составы с добавлением больших доз глицерина (20%) либо борной кислоты (0,5%). Такие составы имели высокий модуль упругости – 12,4 и 24 кПа – и высокую биоразлагаемость в почве – 84 и 64% соответственно.

Деструкция в почве всех криогелей, за исключением составов с борной кислотой, сопровождалась ростом общей численности микрофлоры и амилолитической группы.

Образцы криогелей с глицерином в почве подвергаются сильному разрушению, сопровождающемуся потерей формы и прочности, уменьшением размера, окрашиванием. Криогели с борной кислотой, теряя массу при деструкции в почве, долго сохраняют упругую структуру и начальные размеры.

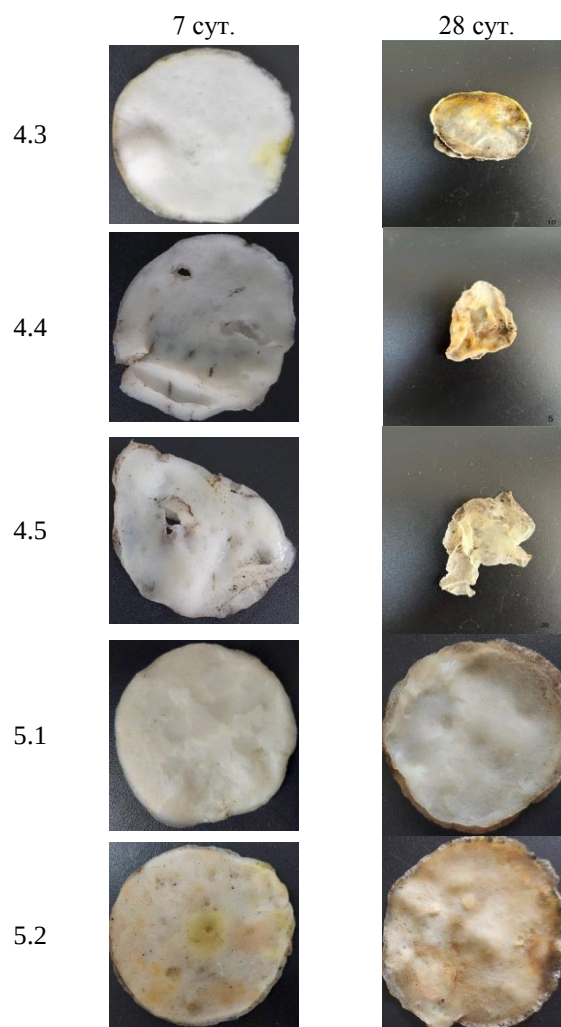


Рис. 5. Изменение внешнего вида образцов криогелей с разным содержанием глицерина (4.3, 4.4, 4.5) и борной кислотой (5.1, 5.2) после биоразложения в почве на 7 и на 28 сут.

Fig. 5. Changes in the appearance of cryogels samples with different glycerol content (4.3, 4.4, 4.5) and boric acid (5.1, 5.2) after biodegradation in soil on the 7th and 28th day

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 of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Гражулевичене В., Аугулис Л., Гражулевичюс Ю.В., Капитановас П., Ведегите Ю. Биodeградирующие композиты из крахмала, поливинилового спирта и торфа для сельскохозяйственных нужд. *Журн. прикл. химии*. 2007. Т. 80. № 11. С. 1904-1907.
3. Sun L., Wang J., Liang J. Boric Acid Cross-linked 3D Polyvinyl Alcohol Gel Beads by NaOH-Titration Method as a Suitable Biomass Immobilization Matrix. *J. Polym. Environ.* 2020. V. 28. P. 532-541. DOI: 10.1007/s10924-019-01610-z.
4. Мирзоев В.А., Мухамедиев М.Г. Получение биоразлагаемых композиционных пленок на основе крахмала и поливинилового спирта. *Universum: химия и биология : электрон. научн. журн.* 2022. Вып. 11(101). DOI: 10.32743/UniChem.2022.101.11.14512.
5. Byrne D., Boeije G., Croft I. Biodegradability of Polyvinyl Alcohol Based Film Used for Liquid Detergent Capsules. *Tenside Surfact. Det.* 2021. V. 58. N 2. P. 88-96. DOI: 10.1515/tsd-2020-2326.
6. Julinová M., Vaňharová L., Jurca M. Water-Soluble Polymeric Xenobiotics – Polyvinyl Alcohol and Polyvinylpyrrolidone – and Potential Solutions to Environmental Issues: A Brief Review. *J. Environ. Manag.* 2018. V. 228. P. 213-222. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.09.010.
7. 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. Т. 4. № 86. С. 34-33. DOI: 10.17277/voprosy.2022.04.pp.034-044.
8. Фуфаева М.С., Ким Е., Овсянникова В.С., Манжай В.Н., Алтунина Л.К. Получение и свойства биоразлагаемых криогелей на основе поливинилового спирта и картофельного крахмала для борьбы с эрозией почв. *Химия в интер. устойч. развития*. 2023. Т. 31. № 5. С. 601-607. DOI: 10.15372/KhUR2023504.
9. Алтунина Л.К., Бурков В.П., Бурков П.В., Дудников В.Ю., Осадчая Г.Г., Овсянникова В.С., Фуфаева М.С. Применение криогелей для решения задач рационального природопользования и эксплуатации объектов магистральных трубопроводов в условиях Арктики. *Наука и технол. трубопровод. трансп. нефти и нефтепрод.* 2020. Т. 10. № 2. С. 173-185. DOI: 10.28999/2541-9595-2020-10-2-173-185.
10. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Долгих С.Н. Криогели для тампонажных работ в районах распространения многолетнемерзлых пород. *Гидротехника*. 2010. № 3. С. 56-60.

REFERENCES

1. 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. *Sorpts. Khromatogr. Protsessy*. 2021. V. 21. N 1. P. 111-118 (in Russian). DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3226.
2. Grazhulevichene V., Augulis L., Grazhulevichius Yu.V., Kapitanovas P., Vedegyte Yu. Biodegradable starch, polyvinyl alcohol and peat composites for agricultural use. *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. V. 80. N 11. P. 1928-1930. DOI: 10.1134/S1070427207110304.
3. Sun L., Wang J., Liang J. Boric Acid Cross-linked 3D Polyvinyl Alcohol Gel Beads by NaOH-Titration Method as a Suitable Biomass Immobilization Matrix. *J. Polym. Environ.* 2020. V. 28. P. 532-541. DOI: 10.1007/s10924-019-01610-z.
4. Mirzoeva V.A., Mukhamediev M.G. Obtaining biodegradable composite films based on starch and polyvinyl alcohol. *Universum: Khim. Biol.: Elektron. Nauch. Zhurn.* 2022. N 11(101). (in Russian). DOI: 10.32743/UniChem.2022.101.11.14512.
5. Byrne D., Boeije G., Croft I. Biodegradability of Polyvinyl Alcohol Based Film Used for Liquid Detergent Capsules. *Tenside Surfact. Det.* 2021. V. 58. N 2. P. 88-96. DOI: 10.1515/tsd-2020-2326.
6. Julinová M., Vaňharová L., Jurca M. Water-Soluble Polymeric Xenobiotics – Polyvinyl Alcohol and Polyvinylpyrrolidone – and Potential Solutions to Environmental Issues: A Brief Review. *J. Environ. Manag.* 2018. V. 228. P. 213-222. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.09.010.
7. 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. Sovr. Nauki Praktiki*. 2022. V. 4. N 86. P. 34-33 (in Russian). DOI: 10.17277/voprosy.2022.04.pp.034-044.
8. Fufaeva M.S., Kim E., Ovsyannikova V.S., Manzhai V.N., Altunina L.K. Preparation and properties of biodegradable cryogels based on polyvinyl alcohol and potato starch for use in soil erosion control. *Khim Interes. Ustoyich. Razv.* 2023. V. 31. N 5. P. 601-607 (in Russian). DOI: 10.15372/KhUR2023504.
9. Altunina L.K., Burkov V.P., Burkov P.V., Dudnikov V.Yu., Osadchaya G.G., Ovsyannikova V.S., Fufaeva M.S. Application of cryogels for solving problems of rational nature management and operation of trunk pipelines in Arctic conditions. *Nauka Tekhnol. Truboprovod. Transp. Nefti Nefteprod.* 2020. V. 10. N 2. P. 173-185 (in Russian). DOI: 10.28999/2541-9595-2020-10-2-173-185.
10. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Dolgich S.N. Cryogels for plugging operations in areas of permafrost. *Gydrotekhnika*. 2010. N 3. P. 56-60 (in Russian).
11. Malkin A.Ya. Fundamentals of Rheology. SPb.: Professiya. 2018. 336 p. (in Russian).

11. **Малкин А.Я.** Основы реологии. СПб.: Профессия. 2018. 336 с.
12. **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. V. 41. N 3. P. 442-447. DOI: 10.1007/s10118-022-2889-8.
13. ГОСТ 18616-80. Пластмассы. Метод определения усадки. М.: Госстандарт СССР. 01.01.1980.
14. ГОСТ Р 54530-2011. Ресурсосбережение. Упаковка. Требования, критерии и схема утилизации упаковки посредством компостирования и биологического разложения (введ. впервые с 01.01.2013). М.: Стандартинформ. 2014. 18 с.
15. **Терещенко Н.Н., Акимова Е.Е., Минаева О.М.** Современные методы оценки микробиологических свойств и экологического статуса почвы: практикум. Томск: Изд. дом ТГУ. 2017. 152 с.
16. Методы почвенной микробиологии и биохимии. Под ред. Д.Г. Звягинцева. М.: Изд-во МГУ. 1991. 304 с.
17. **Дубровский С.А., Кузнецова В.И.** Упругость и структура гидрогелей на основе полиакрилатов и крахмала. *Высокомолек. соед. Сер. А*. 1993. Т. 35. № 3. С. 271-275.
18. **Студеникина Л.Н., Доморева С.Ю., Голенских Ю.Е., Матвеева А.В., Мельников А.А.** Повышение прочности и водостойкости материалов на основе поливинилового спирта с помощью борной кислоты. *Вестн. ВГУИТ*. 2022. Т. 84. № 2. С. 249-255. DOI: 10.20914/2310-1202-2022-2-249-255.
19. **Wu H.F., Yue L.Z., Jiang S.L., Lu Y.Q., Wu Y.X.** Biodegradation of polyvinyl alcohol by different dominant degrading bacterial strains in a baffled anaerobic bioreactor. *Water Sci. Technol.* 2019. V. 79. N 10. P. 2005-2012. DOI: 10.2166/wst.2019.202.
20. **Павленок А.В., Давыдова О.В., Дробышевская Н.Е., Поддenezhny E.N., Бойко А.А.** Получение и свойства биоразлагаемых композиционных материалов на основе поливинилового спирта и крахмала. *Вестн. ГТТУ им. П.О. Сухого. Материаловедение*. 2018. № 1. С. 38-46.
21. **Папкина В.Ю., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б., Гребенюк Л.В., Степанов М.В.** Свойства, деградация в почвогрунте и фитотоксичность композитов крахмала с поливиниловым спиртом. *Изв. Сарат. 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.
22. **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.
23. **Фуфаева М.С., Алтунина Л.К.** Криогели для увеличения срока эксплуатации зимника. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 8. С. 29-35. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.13t.
12. **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. V. 41. N 3. P. 442-447. DOI: 10.1007/s10118-022-2889-8.
13. ГОСТ 18616-80. Пластмассы. Метод определения shrinkage. М., Gosstandart. USSR. 01.01.1990. (in Russian)
14. ГОСТ R 54530-2011. Resources saving. Packaging. Requirements, criteria and test scheme through composting and biodegradation (01.01.2013). М.: Standartinform. 2014. 18 p. (in Russian)
15. **Tereshchenko N.N., Akimova E.E., Minaeva O.M.** Modern methods of assessment of microbiological properties and ecological status of soil: practicum. Tomsk: Izd. dom TGU. 2017. 152 p. (in Russian).
16. Methods of soil microbiology and biochemistry. Ed. by D.G. Zvyagintsev. М.: Izd-vo MSU. 1991. 304 p. (in Russian).
17. **Dubrovskij S.A., Kuznecova V.I.** Elasticity and structure of polyacrylate and starch-based hydrogels. *Vysokomolek. Soed..Ser. A*. 1993. V. 35. N 3. P. 271-275 (in Russian).
18. **Studenikina L.N., Domoreva S.Yu., Golenskikh Yu.E., Matveeva A.V., Melnikov A.A.** Increasing the strength and water resistance of materials based on poly-vinyl alcohol with boric acid. *Vestn. VGUIT*. 2022. V. 84. N 2. P. 249-255 (in Russian). DOI: 10.20914/2310-1202-2022-2-249-255.
19. **Wu H.F., Yue L.Z., Jiang S.L., Lu Y.Q., Wu Y.X.** Biodegradation of polyvinyl alcohol by different dominant degrading bacterial strains in a baffled anaerobic bioreactor. *Water Sci. Technol.* 2019. V. 79. N 10. P. 2005-2012. DOI: 10.2166/wst.2019.202.
20. **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).
21. **Papkina V.Yu., Malinkina O.N., Shipovskaya A.B., Grebenyuk L.V., Stepanov M.V.** Properties, Soil Degradation and Fitotoxicity of Starch Composites with Polyvinyl Alcohol. *Izv. Saratov. Univ. Nov. Ser. Ser. Khim. Biol. Ekolog.* 2018. V. 18. Iss. 1. P. 25-35 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-25-35.
22. **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.
23. **Fufaeva M.S., Altunina L.K.** Cryogels to increase the service life of winter roads. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 8. P. 29-35. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.13t.

Поступила в редакцию 02.12.2024

Принята к опубликованию 25.02.2025

Received 02.12.2024

Accepted 25.02.2025