

УДК 631.4

КИНЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СПОСОБНОСТИ К БИОДЕГРАДАЦИИ ГЕЛЬФОРМИРУЮЩИХ ПОЧВЕННЫХ КОНДИЦИОНЕРОВ В ИНКУБАЦИОННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ С ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫМ МОНИТОРИНГОМ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

© 2023 г. А. В. Смагин^{a, b, *} (ORCID: 0000-0002-3483-3372), Н. Б. Садовникова^{a, b}, Е. А. Беляева^b,
К. В. Корчагина^b, А. А. Кокорева^{a, b}, В. Н. Кривцова^{a, b}

^aМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bИнститут лесоведения РАН, ул. Советская, 21, Успенское, 143030 Россия

*e-mail: smagin@list.ru

Поступила в редакцию 23.05.2023 г.

После доработки 13.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Количественное изучение способности полимерных почвенных кондиционеров к биодegradации необходимо для обоснованного прогноза их устойчивости и функционирования в почвах. Предложен новый методологический подход на базе инструментального оборудования PASCO (США), позволяющего регистрировать непрерывные кинетические кривые эмиссии CO₂ в лабораторных экспериментах по инкубации композитных гелеформирующих почвенных кондиционеров. Выявлены несколько характерных типов респирационных кривых и предложены новые физически обоснованные модели для их описания с последующим расчетом периодов полураспада композитных гидрогелей. Впервые показана возможность быстрой биодegradации почвенных кондиционеров – суперабсорбентов влаги на основе полимерной акриловой матрицы, традиционно считающихся не биодegradабельными, при введении в их жидкую фазу биологически активного компостного экстракта. При такой обработке, приближающей лабораторные эксперименты к реальным почвенным условиям, периоды полураспада как известных европейских суперабсорбентов Aquasorb, Zeba, так и российских гидрогелей Aquapastus снижались на порядок от исходных значений 2–6 лет до 0.1–0.3 года. На практике это может негативно сказываться на рентабельности применения таких материалов для кондиционирования почв из-за их быстрого разрушения и потери функциональности. Внедрение ионов серебра в инновационные композитные суперабсорбенты Aquapastus в дозе 0.1% или 10 ppm в набухших гелевых структурах эффективно снижает их биодegradацию, пролонгируя период полураспада до 10 лет и более, что вдвое превышает немецкий стандарт DüMV 05.12.12 к устойчивости полимерных мелиорантов.

Ключевые слова: эмиссия CO₂, гелевые суперабсорбенты, период полураспада, процессное моделирование

DOI: 10.31857/S0032180X23600932, **EDN:** DQVQXA

ВВЕДЕНИЕ

Синтетические и комбинированные гелеформирующие почвенные кондиционеры успешно используются в современной земледелии и ландшафтном дизайне для оптимизации водоудерживающей способности и влагопроводности почв, создания водоустойчивой агрегатной структуры, защиты от водной и ветровой эрозии, а также в качестве агентов для систем с контролируемым высвобождением агрохимикатов и средств защиты растений в ризосфере [4, 9–11, 28, 30, 39–41, 53]. Небольшие эффективные дозы таких кондиционеров (0.05–0.3%) в 10 или даже в 100 раз ниже по сравнению с традиционными почвенными мели-

орантами, обеспечивают их высокую потенциальную рентабельность не только при непосредственном применении, но и в логистике [5, 6, 15, 34, 40]. Такие дозы способны увеличивать водоудерживающую способность почв в 3–5 раз, диапазон доступной влаги в 1.5–2 раза, сокращать физическое испарение в 1.3–3 раза и непродуктивные потери при инфильтрации до 2–10 раз [5, 6, 8, 15, 34, 40–42, 48, 51]. Аналогичные и меньшие дозы гелеформирующих полимерных материалов прочно агрегируют частицы почвы и защищают их от водной и ветровой эрозии [25, 34, 51].

Однако большинство подобных оценок дается для лабораторных испытаний гелеформирующих

почвенных кондиционеров, тогда как в реальной биологически и биохимически активной почвенной среде присутствуют факторы, способные лимитировать эффективность таких материалов. Наиболее серьезным и не учитываемым в должной мере фактором является биodeградация полимерных суперабсорбентов [3, 25, 27, 37, 38, 43, 45, 47, 52]. Ранее [37] на основе термодинамического анализа динамики водоудерживания легких почв под воздействием радиационно-сшитого полиакриламида (ПАА) выявлено значительное (от 30–50% и более) сокращение влагоемкости образцов в диапазоне давлений 0–1000 кПа (метод центрифугирования) в процессе 6-месячного инкубационного эксперимента при разных температурах от 20 до 37°C. Фактически аналогичные результаты были получены для иранского акрилового суперабсорбента Super AB, A-200 в полевых лизиметрических экспериментах с последующим термодинамическим анализом кривых водоудерживания в диапазоне 0–1600 кПа (метод мембранного пресса) в исследовании [8]. Однако в этом исследовании авторы, по-видимому, руководствуясь традиционной точкой зрения об устойчивости к биodeградации таких материалов, не стали связывать потери в водоудерживании с биодеструкцией суперабсорбента, ограничившись широким понятием “старение” материала и супрессией его набухания под действием внешнего (литологического) давления или осмотического стресса со стороны электролитов порового раствора. Но в последнее время все больше исследователей склоняется к мысли об условности традиционного деления суперабсорбентов на “биоразлагаемые” (обычно биополимеры-полисахариды и композитные гели на их основе) и устойчивые к биodeградации (обычно синтетические акриловые, акриламидные, акрилонитриловые и другие полимеры), подчеркивая потенциальную значимость биodeградации в поведении обоих классов гелеформирующих суперабсорбентов в почвах [4, 9, 11, 28, 30, 37, 38, 43].

Цель работы – инструментальная оценка биodeградации композитных гелеформирующих почвенных кондиционеров с акриловой полимерной матрицей в полностью автоматизированном инкубационном эксперименте на базе оборудования PASCO (США) для мониторинга эмиссии диоксида углерода. Это методологическое исследование продолжает предыдущую разработку на базе кинетической оценки биологического потребления кислорода (БПК) при длительной инкубации гидрогелей с использованием системы автоматических манометрических анализаторов БПК для почв (Velp Respirometric Sensor System 6 for Soils) итальянской компании VELD [43]. Основные задачи включали адаптацию нового оборудования к исследованиям биodeградации гелеформирующих почвенных кондиционеров,

получение и типизацию экспериментальных кинетических кривых эмиссии CO₂ в процессе инкубации гелей, разработку их физически обоснованных моделей для адекватного описания экспериментальных данных и расчета базовых показателей биodeградации в виде периодов полураспада исследуемых материалов, а также проведение сравнительной оценки устойчивости гелей к биodeградации в зависимости от их состава и условий инкубации.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследовали полимерные композиционные гелеформирующие материалы для кондиционирования почв, синтезированные в РФ (патенты RU № 2726561, RU 2639789) под торговой маркой Aquapastus [39]. В их состав входили акриловые сополимеры на основе акриламида и солей акриловой кислоты, а также различные наполнители синтетической полимерной матрицы в виде отходов биокаталитического производства акриламида, диспергированного торфа, солей гуминовых кислот и различные технологические добавки, например, микроэлементы, стимуляторы роста или биоциды. В качестве сшивающего агента использовали метилен-бис-акриламид. Водопоглощение инновационных продуктов при свободном набухании в дистиллированной воде варьировало от 340 до 500 кг/кг для гранул размером около 1 мм. Гидрогель Aquapastus-11 (A11) представляет собой базовый сополимер акриламида и акрилата аммония, заполненный (28%) твердыми отходами биокаталитического производства акриламида в виде смеси микробных клеток, клеточных агломератов и фильтроперлита. Его модификация включала внедрение 0.1% добавки ионов серебра (гель A11-Ag) с предположительной целью ингибирования биodeградации композита. Два других опытных материала A22 и A22-Ag из линейки инновационных российских гидрогелей Aquapastus, наряду с сополимером акриламида и акрилатом натрия, содержали мелкодисперсный торф в качестве наполнителя (23.5%) и 0.1% ионного серебра, встроенного в полимерную матрицу. Необходимая для количественной оценки биodeградации гелей информация об их гигроскопичности и содержании углерода, полученная стандартным весовым методом и сжиганием в кислородной смеси с использованием С-анализатора АН-7529, представлена в табл. 1.

Инновационные российские почвомодификаторы сравнивали друг с другом, а также с известными международными брендами суперабсорбентов Aquasorb (SNF-group, <https://www.snf-group.com>) и Zeba (UPL-group, <https://www.upl-ltd.com>) на основе полиакриламида, акриловой кислоты и крахмала. Подробные описания синтеза, состава и результатов предварительных лабо-

Таблица 1. Состав и свойства гелеформирующих почвенных кондиционеров

Название	Состав	C, %	W_h , %
Aquasorb	АкК, ПАА	39.5 ± 0.5	32 ± 3
Zeba	ПАА, АкК, крахмал	46.6 ± 0.7	11 ± 5
A11	АкAm, ПАА, отходы биокатализа ПАА	45.0 ± 0.6	30 ± 2
A11-Ag	АкAm, ПАА, отходы биокатализа ПАА, серебро	45.0 ± 0.4	30 ± 4
A22	АкNa, ПАА, торф	47.5 ± 0.5	31 ± 2
A22-Ag	АкNa, ПАА, торф, серебро	47.5 ± 0.3	35 ± 3

Примечание: ПАА — полиакриламид, АкК, АкNa, АкAm — акрилаты калия, натрия и аммония; C — содержание углерода, W_h — гигроскопическая влага.

раторных испытаний композитов Aquapastus по сравнению с Aquasorb и другими зарубежными брендами для кондиционирования почв представлены в предыдущих публикациях [39, 41] и патентах RU №2726561, RU 2639789.

Перед инкубационными экспериментами из воздушно-сухих препаратов массой 400 мг были получены набухшие гелевые структуры в соотношении 1 : 100 массы абсолютно сухого геля и жидкой фазы. Использовали два типа жидкой фазы — чистая дистиллированная вода и дистиллированная вода с водным экстрактом из компоста, состоящего из гниющих овощей и фруктов (картофель, лук, яблоки, виноград, апельсины) с почвенным перегноем. Гелевые структуры помещали в герметизируемые инкубационные флаконы со свободным объемом 200 мл и встроенным беспроводным цифровым датчиком углекислого газа PS-3208 (PASCO Scientific, США, <https://www.pasco.com>), позволяющим осуществлять непрерывный мониторинг эмиссии CO_2 в процессе инкубационного эксперимента. Закрытые флаконы с гелями и настроенными на отбор показаний через каждые 5 мин датчиками PS-3208 устанавливали в термостат Binder ED023-230V (Германия) и экспонировали в течение 24–72 ч при постоянной температуре 30°C, оптимальной для аэробной биodeградации.

По завершении эксперимента датчик через USB-порт присоединяли к компьютеру и с помощью программного обеспечения PASCO данные о динамике CO_2 считывали из памяти датчика и экспортировали в электронные таблицы MS Excel для дальнейшей математической и статистической обработки, а также подготовки иллюстративного материала. Аппроксимацию экспериментальных кривых предложенными в исследовании физически-обоснованными моделями кинетики микробного роста и эмиссии CO_2 с необходимой статистической оценкой параметров аппроксимации осуществляли в программе S-Plot 11 на базе приложения “Regression Wizard” для нелинейной регрессии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типы кинетических кривых и их физически обоснованное моделирование. На рис. 1 приведены основные типы кривых динамики концентрации диоксида углерода в процессе инкубации гелеформирующих почвенных кондиционеров. Наиболее распространенный тип 1 представлен выпуклой кривой с быстрым увеличением концентрации CO_2 на начальной стадии инкубации и последующим постепенным замедлением с выходом на постоянный (квазилинейный) небольшой прирост в конце эксперимента. Такая форма может быть объяснена ингибированием скорости биodeградации недостатком кислорода при его расходе в закрытом для газообмена флаконе [23, 32, 43].

Более сложная форма кинетических кривых наблюдалась у типа 2 со сменой вогнутого участка на выпуклый по мере аккумуляции CO_2 во времени. Начальный участок с замедленной скоростью прироста CO_2 нередко интерпретируется как лаг-фаза развития микробной популяции, разлагающей органический субстрат [2, 23]. После лаг-фазы наступает активный рост колонии с быстрой деструкцией органического субстрата и эмиссией CO_2 . Лимитирование кислородом, а возможно и синхронное ингибирование микроорганизмов избытком CO_2 замедляют их рост и биodeградацию субстрата, поэтому кинетическая кривая приобретает выпуклую форму с квазилинейным небольшим приростом концентрации CO_2 на заключительной стадии эксперимента по аналогии с кривыми 1 типа.

Наиболее редкий тип 3 характеризовался постоянным (квазилинейным) приростом содержания CO_2 в инкубаторе на протяжении всего эксперимента. Он может быть объяснен как краткостью эксперимента, так и податливостью к биodeградации изучаемого органического субстрата с интенсивным выделением CO_2 без существенного эффекта ингибирования этого процесса.

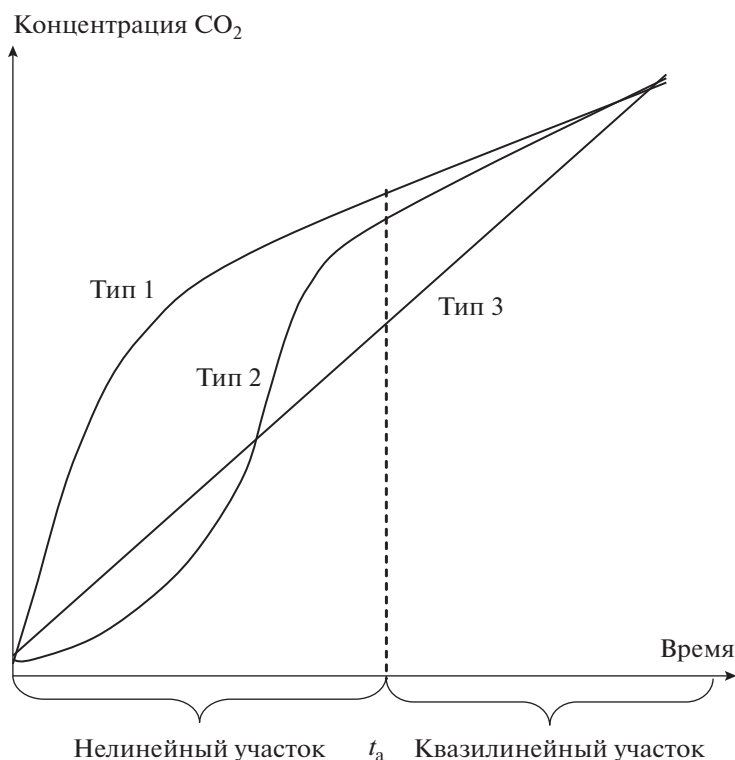


Рис. 1. Типы кинетических кривых эмиссии диоксида углерода при инкубации гелеформирующих почвенных кондиционеров (пояснения в тексте).

В литературе по моделированию биodeградации известны указанные выше типы кинетических кривых, и для их количественного описания предложен ряд эмпирических моделей [7, 23]. Наиболее известная модель [23] способна достаточно адекватно аппроксимировать как первый, так и второй тип кинетических кривых:

$$C(t) = \begin{cases} 0 & \text{для } t \leq t_0 \\ a(1 - \exp(-b(t - t_0))) & \text{для } t > t_0 \end{cases}, \quad (1)$$

где $C(t)$ — содержание CO_2 в инкубаторе в зависимости от времени (t), t_0 — время задержки до начала интенсивного выделения CO_2 (лаг-фаза), a — асимптота кинетической кривой или максимально возможное количество CO_2 , которое может быть достигнуто при длительной инкубации материала, способного к биodeградации. Эта модель описывает лишь выпуклую форму кривых биodeградации, полностью игнорируя участок лаг-фазы, поэтому для кривых 2 типа ее применение получается весьма условным. Также в отличие от прогноза по модели (1) реально наблюдаемые кинетические кривые всех трех типов имели на последней стадии инкубации вместо асимптотического конечного значения a четко выраженный квазилинейный участок с постоянной скоростью прироста CO_2 . Такая специфика экспериментальных данных и недостатки известных эмпири-

ческих уравнений для их описания потребовали разработки новых, физически обоснованных кинетических моделей биodeградации органических гелеформирующих субстратов применительно к условиям изотермической инкубации в закрытой по массообмену системе.

Ключевая идея разработки состояла в разбиении кривой биodeградации на два участка — быстрой (нелинейной) и медленной (квазилинейной) стадий с условной границей по времени между ними (t_a) и поэтапном кинетическом описании моделируемой кривой линейной комбинацией наиболее адекватных каждому участку кинетических моделей. Для описания кривых первого типа на начальном участке ($t \leq t_a$) воспользуемся результатами предшествующей работы по кинетике БПК в аналогичных инкубационных экспериментах для оценки биodeградации гелеформирующих почвенных кондиционеров [43]. Поскольку скорость БПК и выделения CO_2 линейно связаны через молярное соотношение этих газов и реакции аэробной биodeструкции органического материала, кинетическая модель динамики БПК [43] может быть адаптирована к процессу выделения CO_2 в закрытом флаконе в следующем виде:

$$\frac{dC}{dt} = k(K - C), \quad (2)$$

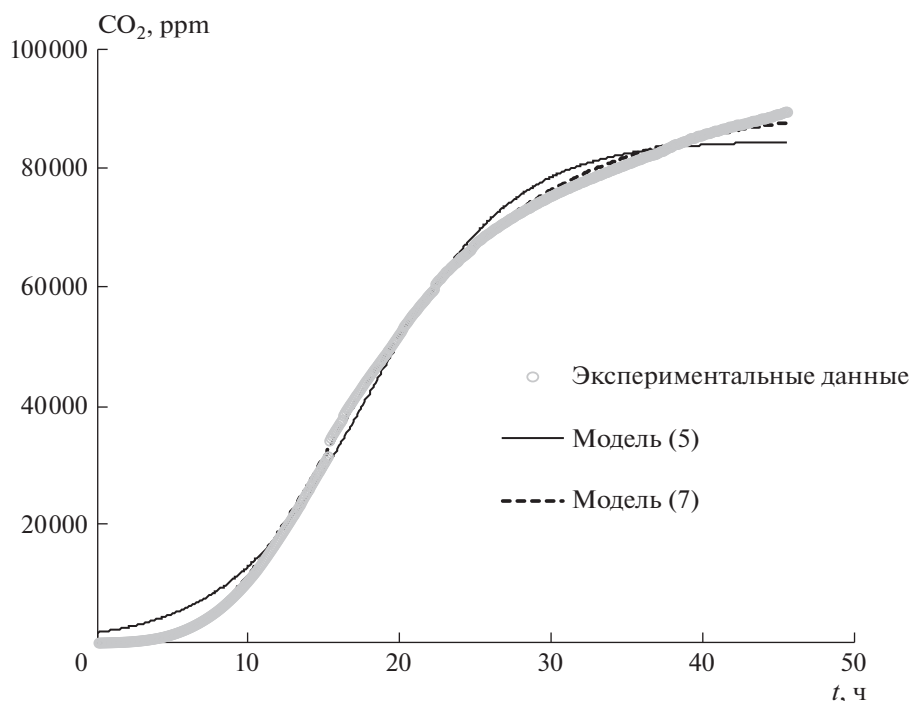


Рис. 2. Пример аппроксимации нелинейного участка кинетической кривой эмиссии CO_2 второго типа сигмоидами (5) и (7) для гидрогеля Aquasorb с компостным экстрактом.

где C , K — текущее и предельное содержание CO_2 в замкнутом объеме флакона для инкубации, г/м^3 ; k — кинетическая константа процесса биodeградации на быстрой стадии, ч^{-1} . Дифференциальное уравнение (2) моделирует постепенное замедление скорости биodeградации органического материала и выделения CO_2 вплоть до нуля при достижении предельного уровня диоксида углерода (K) или, соответственно, максимального БПК, согласно [43]. Решением (2) при допущении незначительного (близкого к нулю) начального содержания CO_2 в атмосфере инкубатора является экспоненциальная функция (3), описывающая динамику накопления CO_2 в закрытом инкубаторе:

$$C_{(t)} = K(1 - \exp(-kt)). \quad (3)$$

С математической точки зрения уравнение (3), очевидно, тождественно эмпирической модели (1) [23] при отсутствии лаг фазы ($t_0 = 0$).

Более сложная форма кривой второго типа предполагает наличие замедления (лаг-фазы) с последующим быстрым ростом эмиссии CO_2 на начальном участке ($t \leq t_a$). Обычно подобная S-образная кривая является следствием кинетики 2 порядка с ограничением роста микроорганизмов-деструкторов экологической «емкостью среды» по классической модели Ферхюльста–Перла [19]:

$$\frac{dC}{dt} = rC \left(1 - \frac{C}{K}\right), \quad (4)$$

где K — параметр «емкости среды» в пересчете на предельное содержание диоксида углерода, г/м^3 ; r — мальтузианский параметр роста (кинетическая константа), ч^{-1} . Аналитическое решение этой модели дает логистическую функцию следующего вида:

$$C_{(t)} = \frac{K}{1 + Q \exp(-rt)}, \quad (5)$$

где Q — безразмерный показатель, связанный с начальными условиями роста колонии микроорганизмов. Проверка адекватности уравнения (5) для описания кривых 2 типа на участке ($t \leq t_a$) выявила расхождения экспериментальных и модельных данных (рис. 2, табл. 2). Однако небольшая модификация классической модели Ферхюльста–Перла привела к качественно новому виду сигмоид, оказавшихся более адекватными для описания экспериментальных кривых 2 типа. Такая модификация предполагала дополнительное замедление скорости роста микроорганизмов-деструкторов обратно пропорционально времени эксперимента:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{r}{t} C \left(1 - \frac{C}{K}\right). \quad (6)$$

Физическое объяснение подобной нелинейной кинетики для биodeградации органических

Таблица 2. Качество аппроксимации сигмоидами (5) и (7) кинетической кривой второго типа для гидрогеля Aquasorb

Параметры			Статистические показатели	
K , ppm	Q	r , ч ⁻¹	R^2	s , ppm
84816 ± 222	46.4 ± 1.7	0.21 ± 0.01	0.985	2525
		Модель (5)		
92712 ± 147	11102 ± 392	3.19 ± 0.01	0.999	794
		Модель (7)		

Примечание. Параметры достоверны на уровне p -value < 0.0001 при выборке $n = 547$.

субстратов дается в монографии [1] степенной связью кинетической константы с концентрацией субстрата в исходном автономном уравнении (классическая модель Мозера [1]). Аналитическое решение модели (6) дает семейство сигм-ид, среди которых наиболее подходящей для описания экспериментальных кинетических кривых 2 типа оказалась функция (7):

$$C_{(t)} = \frac{Kt^r}{Q + t^r} = \frac{K}{1 + Qt^{-r}}, \quad (7)$$

где Q — константа интегрирования на отрезке $t > 0$. На рис. 2 и в табл. 2 приведен пример аппроксимации кривой 2 типа у почвенного кондиционера Aquasorb сигмоидами (5) и (7) на участке ($t \leq t_a$), из которого видно, что функция (7) лучше соответствует экспериментальным данным с более высоким коэффициентом детерминации (R^2) и трехкратным снижением стандартной ошибки аппроксимации (s).

Медленный (квазилинейный) участок кинетических кривых при $t > t_a$ адекватно аппроксимируется уравнением прямой с постоянным угловым коэффициентом, отражающим скорость прироста содержания диоксида углерода во флаконе для инкубации. Поскольку функции (3) и (7) имеют пределом константу K , для объединения нелинейного (быстрого при $t \leq t_a$) и квазилинейного (медленного при $t > t_a$) участков кинетических кривых удобно использовать алгебраическую сумму этих функций с уравнением прямой. При этом для сравнения разных по временным масштабам и уровню накопленного CO_2 кривых был проведен их скейлинг с вводом безразмерных переменных концентрации CO_2 ($y = C/C_{\max}$) и времени ($x = t/t_{\max}$), где $C_{\max}$, $t_{\max}$ — максимальные значения содержания CO_2 и времени продолжительности эксперимента соответственно. В этом случае для описания кривых 1 типа во всем диапазоне комбинация уравнения (3) с уравнением прямой в безразмерном виде дает функцию (8):

$$y_{(x)} = a(1 - \exp(-bx)) + (1 - a)x, \quad (8)$$

где $a = K/C_{\max}$, $b = t_{\max}k$ — безразмерные концентрационный и кинетический параметры модели.

По аналогии для скейлинговых кинетических кривых 2 типа получаем аппроксимирующую модель (9):

$$y_{(x)} = \frac{a}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^{-r}} + (1 - a)x, \quad (9)$$

где $a = K/C_{\max}$, $x_0 = Q^{-(1+r)}/t_{\max}$ — безразмерные константы.

Новые модели (8), (9) удобно использовать не только для описания кинетических кривых динамики CO_2 в инкубационных экспериментах, но и для оценки по ним способности к биодegradации исследуемых гelfормирующих материалов. Традиционно показателем интенсивности биодegradации является период полураспада ($T_{0.5}$) органического вещества или время разложения половины его исходного количества [32]. В первом (линейном) приближении период полураспада можно рассчитать по данным о проценте разложения (потери массы) органического материала ($D\%$) за известное время инкубации (T_D) по следующей формуле [38]:

$$T_{0.5} = T_D \frac{\ln(2)}{[\ln(100) - \ln(100 - D\%)]}. \quad (10)$$

Если по кинетическим кривым оценен безразмерный показатель (a) в моделях (8) и (9), несложно перевести его в удельную скорость эмиссии диоксида углерода (A , г $\text{CO}_2/(\text{м}^3\text{сут})$) на последней (квазилинейной) стадии биодegradации с постоянной интенсивностью, установившейся после развития микробной популяции организмов-деструкторов:

$$A = \frac{24(1 - a)K}{t_{\max}}, \quad (11)$$

где K , г $\text{CO}_2/\text{м}^3$; $t_{\max}$ — нормирующие характеристики максимального содержания диоксида углерода и продолжительности инкубационного эксперимента, ч; 24 — коэффициент перевода часов в

сутки. Величина K (гСО₂/м³) оценивается из закона состояния идеального газа по формуле [38]:

$$K = \frac{X_{ppm}PM}{10^6 RT}, \quad (12)$$

где X_{ppm} — определяемое газоанализатором PASCO максимальное объемное содержание СО₂ в инкубаторе, выраженное в ppm, P — атмосферное давление, Па; T — температура инкубации, К; R = 8.314 Дж/(моль К) — универсальная газовая постоянная, M = 44 г/моль — молярная масса диоксида углерода.

Тогда процент разложения материала на установившейся медленной стадии биodeградации находится как:

$$D\% = \frac{12}{44} \frac{AV \times 100 \times (100 + W_h)}{m_0 C_{орг} \%}, \quad (13)$$

где V — объем воздушного пространства флакона, м³; $C_{орг}$ — процентное содержание органического углерода в инкубируемом материале, %; m_0 — масса воздушно-сухой навески материала, г; W_h — процентное содержание в нем гигроскопической влаги, %; 12/44 — переводной коэффициент, учитывающий массовую долю углерода в СО₂. Подставляя значение $D\%$ в формулу (10) и учитывая, что для него параметр $T_D = 1$ сут, находим период полураспада исследуемого материала. Отметим, что учет гигроскопической влажности в расчетах величин $D\%$ и $T_{0.5}$ крайне важен для суперабсорбентов, поскольку они являются высокогигроскопичными материалами со значениями W_h от 30% и выше [42].

Наряду с вышеизложенной оценкой по моделям (8), (9), использовали дополнительные варианты определения $T_{0.5}$ в форме потенциального диапазона этой величины $T_{0.5}^{\min} - T_{0.5}^{\max}$. Нижняя граница этого диапазона ($T_{0.5}^{\min}$) определялась по массе СО₂, выделенного за весь период эксперимента, включая и быструю стадию ($t \leq t_a$), что дает следующую формулу для расчета процента разложения:

$$D\% = \frac{12}{44} \frac{(C_{\max} - C_0) \cdot V \cdot 100 \cdot (100 + W_h)}{m_0 C_{орг} \%}, \quad (14)$$

где C_0 , $C_{\max}$ — начальная (атмосферная) и конечная (максимальная) концентрация СО₂ в инкубаторе, г СО₂/м³. Подстановка определенной по уравнению (14) величины $D\%$, наряду со значением времени эксперимента $T_D = t_{\max}$, в формулу (10) позволяет оценить $T_{0.5}^{\min}$.

Верхняя граница рассматриваемого диапазона ($T_{0.5}^{\max}$) определяется с помощью непосредственной линейной аппроксимации экспериментальных данных $C_{(t)}$ на финальной стадии эксперимента ($t \gg t_a$) с

наиболее медленной скоростью эмиссии уравнением прямой:

$$C_{(t)} = C_K + dt, \quad (15)$$

где C_K — г СО₂/м³; d — параметры аппроксимации, г СО₂/(м³ ч). Подстановка величины $24d$ вместо A в формулу (13) дает минимально-возможную оценку $D\%$ для инкубационного эксперимента и, соответственно, максимальное значение $T_{0.5}^{\max}$ по формуле (10).

Практически все исследованные гелеформирующие почвенные кондиционеры характеризовались в инкубационных экспериментах кинетическими кривыми 1 или 2 типа. Исключение составил лишь композитный материал Zeba, в состав которого входил легкоразлагающийся компонент в виде крахмала [41]. Для этого гидрогеля кинетическая кривая была представлена прямолинейной зависимостью $C_{(t)}$ в течение всего эксперимента (тип 3 на рис. 1). Соответственно, для ее аппроксимации можно было с равным успехом использовать как модель (8) (при $a \ll 1$), так и уравнение (15) с последующим расчетом периода полураспада материала по формулам (11), (13) и (10).

Сравнительный анализ полученных результатов для разных гидрогелей и условий инкубации. На рис. 3а приведены скейлинговые кинетические кривые эмиссии СО₂ для гелеформирующих почвенных кондиционеров, предварительно набухших до водосодержания 100 г/г в дистиллированной воде (далее чистые гели). Все гидрогели, за исключением композитного материала Zeba, характеризовались кривыми 1 типа выпуклой формы с быстрым приростом содержания СО₂ (до 60–80% от максимального) на начальных этапах инкубации (0.2–0.4 $t_{\max}$) и последующей достаточно медленной стадией установившейся биodeградации с практически постоянным (квазилинейным) увеличением содержания СО₂. Наиболее быстрый выход на квазиравновесную стадию наблюдался у геля Aquasorb (<0.2 $t_{\max}$). Кинетическая кривая для материала Zeba принадлежала к 3 типу и характеризовалась постоянным приростом СО₂ на всем протяжении эксперимента (рис. 3а). Внедрение в полимерную матрицу инновационных материалов A11-Ag и A22-Ag — биоцидов в виде ионов серебра — не сильно отразилось на форме кинетических кривых эмиссии СО₂, которые стали лишь немного более пологими, т.е. с более замедленным выходом на квазилинейный участок (рис. 3б).

Параметры аппроксимации экспериментальных данных для чистых гелей и композитов с серебром моделью (8) варьировали в диапазонах $0.5 < a < 0.8$, $10 < b < 69$, за исключением материала Zeba, где использование модели (8) было воз-

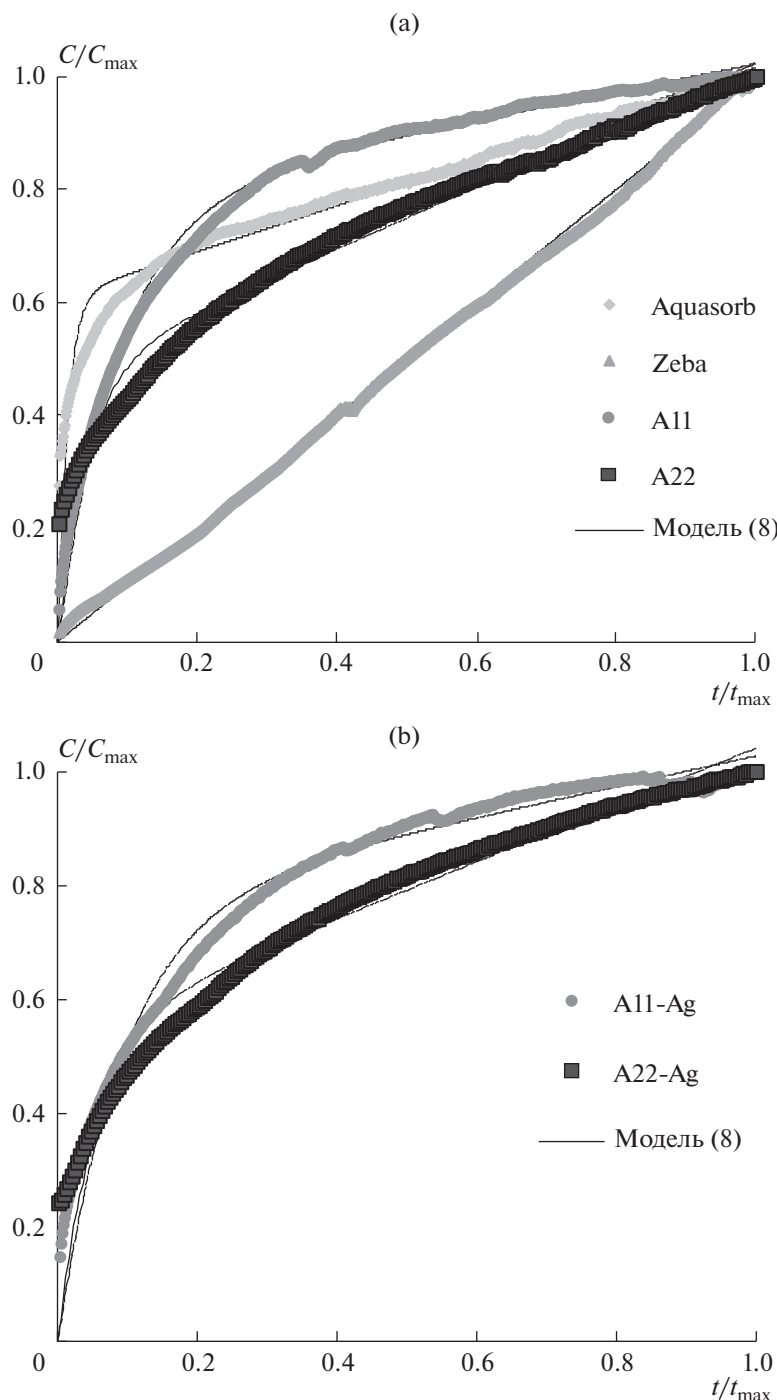


Рис. 3. Скейлинговые кинетические кривые эмиссии CO₂ в “чистых” гелях и их аппроксимация моделью (8); (а) гели без биоцидов, (б) гели с ионным серебром в полимерной матрице.

возможным лишь при очень низких значениях a , b порядка 10^{-3} (табл. 3). Все параметры были статистически значимыми при p -value в диапазоне 0.0013–0.0001, что, наряду с высокими коэффициентами детерминации ($R^2 = 0.955$ –0.999) и небольшими стандартными ошибками аппроксимации ($s = 0.01$ –0.04), свидетельствовало об адекватности новой модели (табл. 3).

Резкие изменения кинетических кривых эмиссии CO₂ возникли для вариантов гидрогелей, набухающих в дистиллированной воде с добавлением компостного экстракта (рис. 4а). Такая обработка привела к смене формы кривых с первого типа на второй. У всех без исключения гелеформирующих почвенных кондиционеров на кинетических кривых биodeградации появился участок лаг-фа-

Таблица 3. Параметры и статистические показатели аппроксимации кинетических кривых эмиссии CO_2 в гидрогелях моделями (8) и (9)

Параметры моделей (8), (9)			Статистические показатели		
a	b или r	x_0	p -value	R^2	s
Aquasorb, чистый					
0.618 ± 0.002	68.51 ± 1.86	—	<0.0001	0.956	0.028
Aquasorb, с компостным экстрактом					
0.789 ± 0.005	8.97 ± 0.09	0.564 ± 0.001	<0.0001	0.998	0.019
Zeba, чистый					
0.0008 ± 0.0001	0.0012 ± 0.0001	—	0.0013	0.999	0.010
Zeba, с компостным экстрактом					
0.547 ± 0.003	11.56 ± 0.19	0.422 ± 0.001	<0.0001	0.998	0.015
A11, чистый					
0.801 ± 0.002	10.84 ± 0.11	—	<0.0001	0.987	0.022
A11-Ag, чистый					
0.799 ± 0.005	9.56 ± 0.18	—	<0.0001	0.965	0.037
A11, с компостным экстрактом					
0.559 ± 0.007	9.35 ± 0.14	0.522 ± 0.001	<0.0001	0.996	0.024
A11-Ag, с компостным экстрактом					
0.768 ± 0.004	5.93 ± 0.14	—	<0.0001	0.981	0.028
A22, чистый					
0.499 ± 0.005	19.90 ± 0.89	—	<0.0001	0.968	0.035
A22-Ag, чистый					
0.589 ± 0.007	14.55 ± 0.64	—	<0.0001	0.955	0.041
A22, с компостным экстрактом					
0.397 ± 0.005	13.81 ± 0.42	0.646 ± 0.001	<0.0001	0.997	0.019
A22-Ag, с компостным экстрактом					
0.621 ± 0.017	4.83 ± 0.19	—	<0.0001	0.991	0.023

зы с продолжительностью от 0.3 до 0.4 $t_{\max}$. Интенсивность выделения CO_2 на этом участке не превышала 0.2 $C_{\max}$ (рис. 4а). В дальнейшем лаг-фаза сменялась на этап очень быстрого роста (генерации CO_2) с максимальным относительным наклоном кривых порядка 3/2 на интервале 0.4–0.6 (до 0.8) $t_{\max}$. Этот этап, в свою очередь, сменялся на квазилинейный участок на заключительной фазе инкубационного эксперимента.

Аппроксимация экспериментальных кривых 2 типа моделью (9) показала ее адекватность ($R^2 = 0.996–0.998$, $s = 0.01–0.02$) при статистически достоверных на уровне p -value < 0.0001 параметрах, варьирующих в диапазонах: $0.4 \leq a < 0.8$, $9 < r < 14$, $0.4 < x_0 < 0.7$. Внедрение ионов серебра в полимерную матрицу инновационных композитов A11-Ag и A22-Ag отражалось на кинетических закономерностях их биodeградации сменой типа кривой 2 на 1 (рис. 4б). Следовательно, для этих материалов со встроенным биоцидом условия инкубации, предполагающие набухание гелей в чистой дистилли-

рованной воде или с добавлением компостного экстракта, не повлияли на форму кинетической кривой, принадлежащей к типу 1в обоих случаях.

Отмеченные выше закономерности были присущи скейлинговым кривым и характеризовали относительные изменения кинетики биodeградации у сравниваемых материалов. Абсолютные значения интенсивностей эмиссии CO_2 и темпов биodeградации исследуемых гелеформирующих почвенных кондиционеров оцениваются соответствующими нормирующими показателями $C_{\max}$, $t_{\max}$, а также рассчитанными по параметрам моделей (8), (9) с использованием теоретических формул (10)–(15) показателями периодов полураспада (табл. 4). Величина $C_{\max}$ варьировала от 1.8 до 135 г $\text{CO}_2/\text{м}^3$ и была наибольшей в экспериментах с добавлением компостного экстракта, стимулирующего биodeградацию. Время экспериментов обычно не превышало трех суток ($t_{\max} = 60–72$ ч), что выгодно отличает новую методологию в сравнении с БПК-анализом, где для ана-

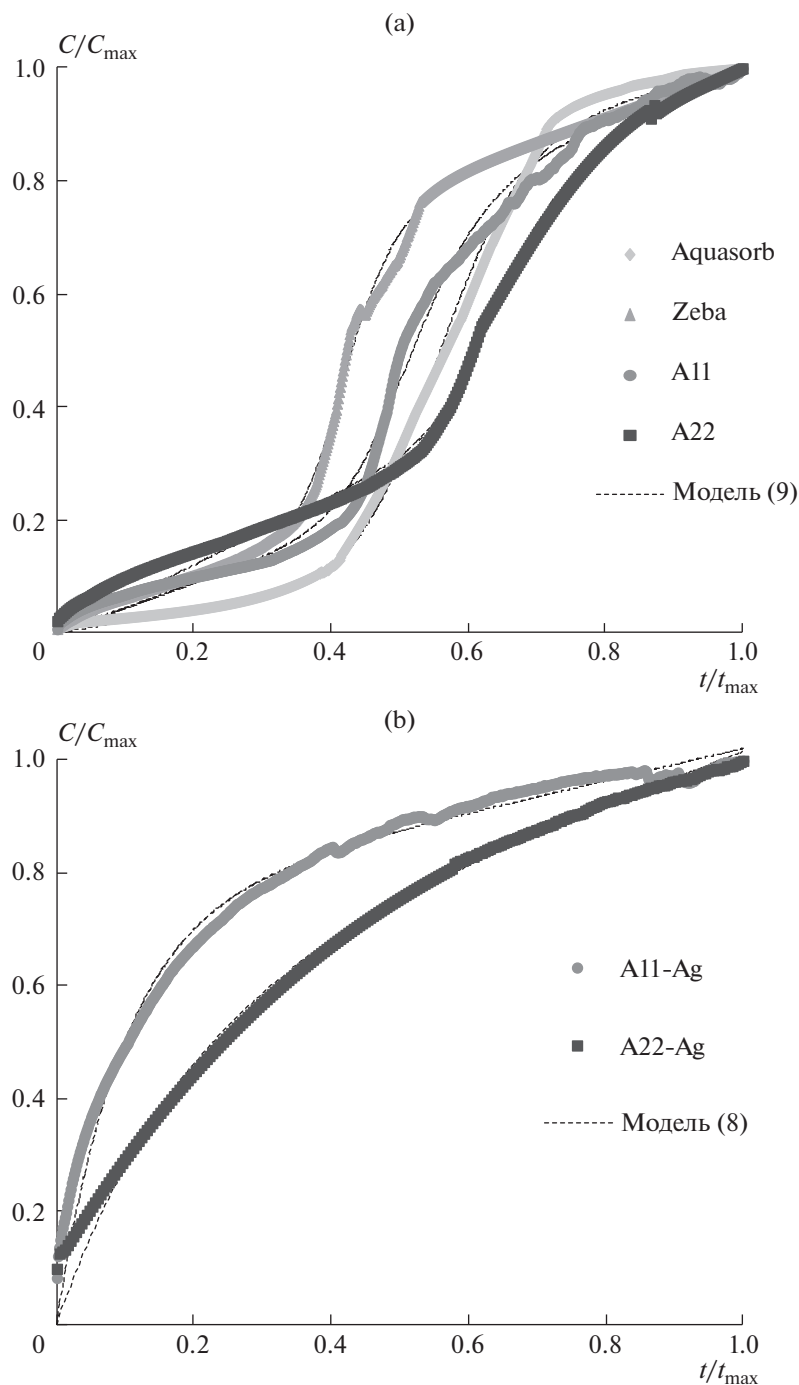


Рис. 4. Скейлинговые кинетические кривые эмиссии CO_2 в гелях с добавками компостного экстракта в жидкой фазе и их аппроксимация моделями (8) и (9); (а) гели без биоцидов, (б) гели с ионным серебром в полимерной матрице.

логичной оценки биodeградации требуется инкубация гelfормирующих почвенных кондиционеров в течение 1–3 мес. [43]. Такие различия обусловлены, в первую очередь, низкой точностью манометрических БПК-анализаторов ($0.3\text{--}1\text{ г O}_2/\text{м}^3$) по сравнению с ИФК-газоанализаторами PASCO ($0.0\text{--}0.02\text{ г CO}_2/\text{м}^3$).

Периоды полураспада исследуемых гелей варьировали в широких пределах от $0.1\text{--}0.2$ до $10\text{--}14$ лет. Наибольшие величины $T_{0.5}$, отражающие максимальную устойчивость к биodeградации, как и ожидалось, были обнаружены у инновационных композитов A11-Ag и A22-Ag с серебряными биоцидами. Интервалы оценок $T_{0.5}^{\min}\text{--}T_{0.5}^{\max}$ со-

Таблица 4. Параметры скейлинга кинетических кривых эмиссии CO₂ и оценка периодов полураспада гельформирующих почвенных кондиционеров

Параметры скейлинга		Период полураспада, год	
$C_{\max}$, г/м ³	$T_{\max}$, ч	$T_{0.5}^{\min} - T_{0.5}^{\max}$	$T_{0.5}^{\text{mod}}$
Aquasorb, чистый			
9.6	71.8	1.91–3.53	3.40 ± 0.04
Aquasorb, с компостным экстрактом			
103.0	71.8	0.12–0.45	0.58 ± 0.01
Zeba, чистый			
27.6	62.8	0.59–0.59	0.56 ± 0.07
Zeba, с компостным экстрактом			
134.0	59.0	0.11–0.23	0.24 ± 0.04
A11, чистый			
20.4	64.4	0.67–2.71	3.17 ± 0.06
A11-Ag, чистый			
3.6	50.2	3.18–10.86	13.84 ± 0.48
A11, с компостным экстрактом			
135.0	55.5	0.08–0.14	0.18 ± 0.03
A11-Ag, с компостным экстрактом			
22.0	60.0	0.59–2.76	2.38 ± 0.06
A22, чистый			
1.8	23.7	3.48–6.07	5.49 ± 0.10
A22-Ag, чистый			
2.4	60.0	6.64–13.90	12.26 ± 0.34
A22, с компостным экстрактом			
54.0	48.0	0.19–0.26	0.31 ± 0.05
A22-Ag, с компостным экстрактом			
16.0	83.0	1.41–3.37	3.38 ± 0.17

ставили 3.2–10.9 и 6.6–13.9 лет, а расчет по модели (8) $T_{0.5} = 13.8 \pm 0.5$ и 12.3 ± 0.3 лет для гелей A11-Ag и A22-Ag соответственно. Такие характеристики существенно (в 2–4 раза и более) превышали периоды полураспада для материалов без биоцидных добавок как в исходных прототипах A11 и A22, так и в аналогичных зарубежных композитах Aquasorb и Zeba. Среди них минимальной устойчивостью ($T_{0.5} \approx 0.6$ лет) обладал композитный материал Zeba на основе полиакриламида и крахмала, а максимальной ($T_{0.5} = 3.5$ –6.1 лет) композит – A22 с акриловой матрицей, наполненной механоактивированным торфом. Материалы A11 и Aquasorb занимали промежуточное положение с характеристиками $T_{0.5}$ 0.7–2.7 и 1.9–3.5 лет соответственно.

Добавление компостного экстракта к жидкой фазе для набухания гелей резко усиливает интенсивность их биodeградации. Величины $T_{0.5}$ гелей в таких вариантах инкубации снижаются до 0.1–

0.3 (0.6) лет, т.е. в 6–10 раз и более по сравнению с чистыми образцами. Этот результат представляется чрезвычайно важным с технологической точки зрения, так как он ставит под сомнение традиционные представления о высокой устойчивости к биodeградации синтетических полимерных суперабсорбентов в реальных почвенных условиях, где вместо почти стерильной дистиллированной воды присутствуют природные твердофазные компоненты и растворы с организмами-деструкторами и экзoэнзимами. Очевидно, что сокращение реального рабочего срока службы и функциональности довольно дорогих почвенных кондиционеров с нескольких лет до 0.5–1 года вполне может быть причиной отказа от их использования из-за отсутствия рентабельности. В этой связи для кондиционирования почв перспективны технологические разработки композитных материалов, сочетающих свойства суперабсорбентов с повышенной устойчивостью к биodeградации [41].

Так, внедрение в полимерную матрицу композитных акриловых гелей ионов серебра, исходно предложенное для борьбы с патогенами картофеля, включая фитофтору [39], позволяет одновременно усиливать их устойчивость к биodeградации. Значения $T_{0.5}$ в инновационных композитах A11-Ag и A22-Ag при их набухании в жидкости с компостным экстрактом повышалось до 2.4–3.4 лет, то есть в 5–10 раз, фактически возвращая таким материалам устойчивость, свойственную исходно чистому состоянию при набухании в дистилляте.

Полученные результаты позволили прояснить существующую довольно противоречивую информацию о способности к биodeградации полимерных синтетических гидрогелей-суперабсорбентов. Традиционно считалось, что такие материалы весьма устойчивы к биodeградации и могут быть отнесены к классу устойчивых к биodeградации в отличие от хорошо разлагаемых экологически чистых полисахаридных гелей на основе крахмала, целлюлозы, хитозана и других биополимеров природного происхождения [3, 9–11, 28–30, 47]. Вместе с тем, очевидно, что полностью устойчивых к разложению полимеров не существует, и вопрос заключается лишь в характеристике скорости их разложения (характерного времени существования) в тех или иных условиях [32]. Формально этот вопрос решен в зарубежной экспертизе полимерных материалов двумя стандартами устойчивости к биodeградации – европейским EN 13432 и американским ASTM 6400 [29]. Для американского стандарта биоразлагаемым считается материал, теряющий за 180 сут 60%, а для более жесткого европейского стандарта – 90% исходной массы или содержания углерода [29]. Используя формулу (10), несложно определить, что условной границей деления материалов на устойчивые и не устойчивые к биodeградации по американскому и европейскому стандартам будут “стандартные” периоды полураспада в 136 и 54 сут или 0.15–0.37 года соответственно.

Сопоставляя полученные данные (табл. 4) с этими критериями, несложно убедиться, что “чистые” акриловые гели, набухающие в дистиллированной воде, действительно, являются устойчивыми, так как их периоды полураспада в 2–3.5 года и более существенно превышают границы стандартов EN 13432 и ASTM 6400 в 0.15–0.37 года. И лишь композитный материал Zeba с легкоразлагаемым биополимерным компонентом в виде крахмала и соответствующей характеристикой $T_{0.5} = 0.11–0.24$ года может быть условно причислен к классу не устойчивых к биodeградации полимеров, особенно по американскому стандарту. С этой информацией согласуется большинство известных данных о разложении акриловых суперабсорбентов [24, 25, 28]. Так, в работе [24] сообщается о 10% деструкции полиакриламида (ПАА) в

год, что в переводе на период полураспада по формуле (10) дает $T_{0.5} = 6.5$ года. Близкие оценки $T_{0.5}$ в 5–7 лет для синтетических полимерных суперабсорбентов приведены в [28]. В работе [25] степень минерализации ПАА в почве оценивается в 22.5% за 2 года или периодом полураспада в 5.5 лет.

Вместе с тем в ряде публикаций содержатся сведения о возможности быстрого разложения акриламида и ПАА с периодами полураспада всего в несколько суток, т.е. существенно ниже стандартов EN 13432 и ASTM 6400 [3, 13, 21, 35, 44, 49, 52]. Авторы [21] оценили темпы разложения акриламида с дозами 25–500 мг/кг в сельскохозяйственных почвах диапазоном $T_{0.5}$ 1–4 сут при температуре 20–22°C. Данные [3] о 71–95% разложении акриламида в почвах за 14 сут соответствуют периодам полураспада 3–8 сут. Близкие данные с $T_{0.5} = 2–3$ сут получены для акриламида в водных объектах [13]. В [44] ПАА практически полностью разлагался в течение 5 сут после внесения 0.05% в садовую почву. Многие микроорганизмы способны генерировать внеклеточные амидазы, которые успешно утилизируют амидные группы полиакриламида [25, 49]. Алифатическая амидаза (cd07565) от *Pseudomonas putida* приводит к деградации ПАА на 46% через 7 сут при 39°C, что по формуле (10) соответствует периоду полураспада не более 8 сут [49].

В работе [52] приводятся кинетические константы биodeградации ПАА, расчет по которым дает значения $T_{0.5}$ от 37 до 80 сут в температурном диапазоне экспериментов 25–37°C. Исследователи [27] приводят данные о биodeградации суперабсорбента на основе сополимеров акриламида и акрилата калия почвенными бактериями, из которых следует, что периоды полураспада такого гидрогеля варьируют от 0.13 до 1.31 лет. Авторы упоминают о сильной (порядка 25%) потере водоудерживающей способности такого материала в процессе 8-месячной биodeградации. Это согласуется с полученными ранее экспериментальными данными для радиационно-сшитого ПАА с величинами $T_{0.5} = 0.4–1.7$ лет и потерями водоудерживания обработанной гидрогелем почвы (пылевато-песчаная ареносоль Каракумов) от 50% и более в процессе пятимесячного инкубационного эксперимента с температурным диапазоном 20–37°C [37].

Основная причина столь сильного варьирования известных в литературе оценок интенсивности биodeградации акриловых гелеформирующих полимеров, возможно, проясняется сопоставлением результатов инкубации этих материалов в чистом виде и с добавлением в жидкую фазу для набухания компостного экстракта. Именно присутствие необходимых для биodeградации организмов-биодеструкторов и их ферментов обуславливает рез-

кое усиление интенсивности разложения этих, априори стойких, благодаря химической сшивке и высокой молекулярной массе, синтетических полимеров. Этот вывод подтверждается недавними исследованиями [45] по оценке биodeградации гeльформирующих почвенных кондиционеров в зависимости от параметров синтеза (степени набухания и химического состава), а также условий окружающей среды. Результаты [45] показали, что степень набухания, состав композитов и параметры синтеза мало влияли на стабильность гидрогелей по сравнению с показателями окружающей среды, которые, по-видимому, являются основными факторами, влияющими на их биodeградацию. Если необработанный контроль (чистые гели) оставался стабильным в течение 8 сут инкубационного эксперимента (потеря массы до 3–5%, статистически значимо не отличающаяся от нуля), то контакт с лесной почвой приводил к потерям 30–40%, а с сельскохозяйственной почвой — к потерям 60–70% полимерных композитов из-за биodeградации. Такие потери в переводе на период полураспада составляют $T_{0.5}$ от 6 до 15 сут или значительно меньше 1 мес. Основным фактором значительного увеличения биodeградации после непосредственного контакта с почвами и растениями или после добавления водных экстрактов из них, безусловно, являются присутствующие там почвенные микроорганизмы-биodeструкторы и экзоферменты. Дополнительно можно предположить действие прайминг-эффекта, хорошо известного в биохимии почвы [16].

В этой связи становится очевидной условность деления гeльформирующих почвенных кондиционеров на биоразлагаемые (преимущественно, полисахаридные гели) и устойчивые к биodeградации. В обзоре [4] обобщены данные 22 современных публикаций о биodeградации полимерных гидрогелей, выраженные в процентах разложения за определенный интервал времени, что позволило, используя формулу (10), оценить периоды их полураспада. Для всего массива данных, приведенных в [4] ($n = 33$), показатель $T_{0.5}$ варьировал в широком диапазоне от 2 сут до 285 лет. Используя границы стандартов EN 13432 и ASTM 6400 в 54 или 136 сут, оценили вероятность того, что конкретный гидрогель попадет в класс неустойчивых к биodeградации полимеров т. Из всего набора данных [4] 61% материалов были условно биоразлагаемыми по американской и 33% по европейской классификации. Если проанализировать только композитные суперабсорбенты с акриловыми компонентами (акрилаты и ПАА в различных сочетаниях друг с другом и природными биополимерами), то вероятность их принадлежности к биоразлагаемым составила 57% по американскому стандарту и 24% по европейскому стандарту. Для других, в основном биополимер-

ных гeльформирующих композитов на основе полисахаридов без добавления акриловых сополимеров, такие вероятности биоразлагаемости были несколько выше (67 и 58% соответственно). Следовательно, согласно американскому стандарту ASTM 6400, более половины гeлеобразующих суперабсорбентов, приведенных в обзоре [4], являются биоразлагаемыми, и присутствие акриловых сополимеров в их составе слабо влияет на этот показатель, снижая вероятность биоразлагаемости всего на 10%.

Очевидно, что для почвенных гeльформирующих кондиционеров быстрая биodeградация с потерей функциональности является серьезной причиной их потенциальной нерентабельности. В работе [17] приводится немецкий стандарт качества, требующий, чтобы синтетические полимеры при внесении в почву разлагались не более чем на 20% в течение 2-летнего периода (период полураспада порядка 6 лет). Как видно из табл. 4, в реальности ни один из акриловых композитов без биоцидов, включая известный бренд Aquasorb, не проходит этот строгий тест. Близкий результат дает анализ литературной информации [4, 18, 28, 37, 38, 43, 45, 47], согласно которому не более 10% суперабсорбентов удовлетворяет этому стандарту, а 60% материалов теряют половину своей массы (и, следовательно, функциональности) в течение 1 года использования. Эта серьезная проблема ставит задачу дальнейшего совершенствования гeльформирующих композиционных материалов для кондиционирования почв и грунтов с более высокой устойчивостью к биологическому разложению.

Перспективным способом повышения устойчивости полимерных материалов к биodeградации может стать введение в их состав биоцидных компонентов [12, 38]. В настоящем исследовании и в предшествующих ему работах [38–41], по-видимому, впервые для почвенных кондиционеров было предложено использовать с этой целью ионы и наночастицы серебра. Известные аналогичные разработки с биоцидами серебра в основном касаются медицинских препаратов и антисептиков [12, 33]. Серебряные биоциды эффективно повышают устойчивость гидрогелей к биodeградации, что подтверждается как ранее опубликованными данными для лабораторных [38, 40, 43] и полевых [39, 41] испытаний, так и новыми результатами на основе оборудования PASCO. Полученные результаты полностью согласуются с данными о высокой эффективности серебряных биоцидов в относительно небольших дозах (1–100 ppm) [14, 20, 22, 31]. При набухании инновационных гелей A11-Ag и A22-Ag до степени 100 г/г исходное содержание серебра в 0.1% будет эквивалентно его рабочей концентрации в гелевой структуре 10 ppm. Такой дозы, как видно из табл. 4, достаточно, чтобы придать почвенному кондиционеру необходи-

мую по немецкому стандарту качества [17] устойчивость ($T_{0.5}$ более 6 лет), и в то же время она не опасна для растений и почвенного зооценоза, включая дождевых червей с эффективными концентрациями биоцидной супрессии 250–500 ppm и более [22, 36, 38]. Вместе с тем из-за относительно высокой стоимости серебра, будущие исследования следует направить на поиск альтернативных биоцидных добавок, например, на основе солей меди, сурьмы, аммониевых, фосфониевых или сульфониевых солей, оксида титана, а также органических противомикробных препаратов [12, 30, 50].

В завершении статьи коснемся методологического вопроса сравнения полученных результатов с данными БПК-анализа на базе автоматического оборудования Velp Respirometric Sensor System 6 для тех же композитных материалов из предшествующей работы [43]. Европейский гель Aquasorb и российская продукция Aquapastus (A11, A22) в “чистом” виде характеризовались диапазоном периодов полураспада, оцененным по БПК, от 0.5 до 4.0 лет, снижающимся в 5–20 раз после добавления компостного экстракта до значений $T_{0.5} = 0.1–0.2$ года. Инновационные композиты A11-Ag и A22-Ag с 0.1% серебряным биоцидом в полимерной матрице по БПК-оценке имели периоды полураспада 3.5–8.8 лет в “чистом” виде и 1.1–2.6 лет в варианте набухания в дистилляте с компостным экстрактом. Эти количественные результаты и закономерности реакции биодegradации гелей на внесение компостного экстракта или использование биоцидов в целом близки к данным, полученным в настоящем исследовании. Однако средние значения периодов полураспада гелеформирующих почвенных кондиционеров по БПК-оценке в большинстве случаев оказывались ниже, чем при оценке по эмиссии CO_2 . Пока трудно назвать причину такого несоответствия. Время инкубации материалов в БПК- и CO_2 -анализаторах VELP различается в 10–30 раз. Возможно, и кинетические кривые CO_2 -анализа с квазилинейным финальным участком (рис. 1) при более длительной инкубации изменили бы свою форму с соответствующими последствиями для расчета по ним показателя $T_{0.5}$. Хотя предположение об ускорении темпов разложения материалов на более длительных стадиях инкубации, необходимое для получения более низких значений $T_{0.5}$, близких к БПК-анализу, представляется маловероятным. Еще одна гипотеза заключается в межфазных взаимодействиях изучаемых в инкубационных экспериментах газов [38]. Диоксид углерода имеет в 20–30 раз, а в щелочных растворах до 1000 раз большую растворимость по сравнению с кислородом. Значит, существует вероятность аккумуляции определенной части выделяемого при разложении материала CO_2 в самой ге-

левой структуре. Так как это количество не учитывается прямым мониторингом CO_2 в воздушной фазе инкубатора, может возникать сильное занижение скорости биодegradации гелей и, соответственно, завышение оценок их периодов полураспада по сравнению с БПК-анализом. Несомненным преимуществом обоих видов анализа является полностью автоматизированный инкубационный эксперимент с непрерывным газометрическим контролем интенсивности биодegradации, и в будущих методологических исследованиях предстоит установить истинную причину их расхождений с целью уточнения оцениваемых показателей $T_{0.5}$.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методология количественной оценки способности к биодegradации гелеформирующих почвенных кондиционеров в лабораторных инкубационных экспериментах на базе оборудования PASCO с автоматизированным контролем эмиссии CO_2 .
2. Выделены три характерных типа кинетических кривых эмиссии CO_2 из инкубируемых гелей и предложены физически-обоснованные модели, позволяющие проводить их адекватную аппроксимацию с последующим расчетом периодов полураспада гелеформирующих почвенных кондиционеров как базового показателя их биодegradации.
3. Периоды полураспада гелевых структур из исследуемых акриловых композитов, набухших в дистиллированной воде, находились в диапазоне 0.6–6.6 года с минимальными значениями у композита Zeba с крахмальным наполнителем и максимальными у материала A22 с торфяным наполнителем полимерной матрицы.
4. Добавление компостного экстракта в жидкую фазу для набухания гидрогелей резко (до 10 раз) стимулирует их биодegradацию с соответствующим сокращением периода их полураспада до 0.1–0.3 года.
5. Внедрение в акриловую полимерную матрицу гелеформирующих почвенных кондиционеров ионов серебра в дозе 0.1% является эффективным средством управления их устойчивостью к биодegradации, позволяющим достичь европейского стандарта устойчивости синтетических полимеров в почвах с периодом распада более 6 лет.
6. Традиционные взгляды на синтетические суперабсорбенты почвенной влаги как на устойчивые к биодegradации являются спорными, поскольку они соответствуют лишь близким к стерильным лабораторным условиям испытания таких материалов. В более реальных условиях с наличием необходимых микроорганизмов-биодеструкторов и энзимов такие материалы могут разлагаться на 50% за несколько месяцев, т.е. являться

биоразлагаемыми по существующим европейским и американским стандартам биodeградации полимеров.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, междисциплинарный проект № 23-64-10002 (синтез гидрогелей, их экспериментальные исследования на прецизионном оборудовании, разработка математических моделей и методологии оценки биodeградации), а также в рамках бюджетных тем в МГУ им. М.В. Ломоносова № 121040800146-3 и 122041900020-1 (подбор и анализ литературных источников, статистическая обработка и сравнительный анализ результатов).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгонос Б.М. Нелинейная динамика экологических и гидрологических процессов. М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2009. 440 с.
2. Методы почвенной микробиологии и биохимии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1991. 294 с.
3. Abdelmagid H.M., Tabatabai M.A. Decomposition of Acrylamide in Soils // J. Environ. Qual. 1982. V. 11. P. 701–704.
4. Adjuik T.A., Nokes S.E., Montross M.D. Biodegradability of bio-based and synthetic hydrogels as sustainable soil amendments: A review // J. Appl. Polym. Sci. 2023. P. e53655. <https://doi.org/10.1002/app.53655>
5. Al-Darby A.M. The hydraulic properties of a sandy soil treated with gel-forming soil conditioner // Soil Technol. 1996. V. 9. P. 15–28.
6. Al-Darby A.M., Al-Asfoor S.I., El-Shafei Y.Z. Effect of soil gel-conditioner on the hydrophysical properties of sandy soil // J. Saudi Soc. Agric. Sci. 2002. V. 1. P. 14–40.
7. Baldera-Moreno Y., Pino V., Farres A., Banerjee A., Gordillo F., Andler R. Biotechnological aspects and mathematical modeling of the biodegradation of plastics under controlled conditions // Polymers. 2022. V. 14. P. 375. <https://doi.org/10.3390/polym14030375>
8. Bandedjshafie S., Durner W. Water retention properties of a sandy soil with superabsorbent polymers as affected by aging and water quality // J. Plant Nutr. Soil Sci. 2015. V. 178. P. 798–806.
9. Behera S., Mahanwar P.A. Superabsorbent polymers in agriculture and other applications: a review // Polym. Plast. Technol. Mat. 2020. V. 59. P. 341–356. <https://doi.org/10.1080/25740881.2019.1647239>
10. Campos E.V.R., de Oliveira J.L., Fraceto L.F. applications of controlled release systems for fungicides, herbicides, acaricides, nutrients, and plant growth hormones: a review // Adv. Sci. Eng. Med. 2014. V. 6. P. 373–387. <https://doi.org/10.1166/asem.2014.1538>
11. Campos E.V.R., de Oliveira J.L., Fraceto L.F., Singh B. Polysaccharides as safer release systems for agrochemicals // Agron. Sustain. Dev. 2015. V. 35. P. 47–66.
12. Cloutier M., Mantovani D., Rosei F. Antibacterial coatings: challenges, perspectives, and opportunities // Trends Biotechnol. 2015. V. 33. P. 637–651. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2015.09.002>
13. Croll B.T., Arkell G.M., Hodge R.P.J. Residues of acrylamide in water // Water Research. 1974. V. 8. № 11. P. 989–93.
14. De Lucca J., Boue S., Sien T., Cleveland T.E., Walsh T.J. Silver Enhances the in Vitro Antifungal Activity of the Saponin, CAY-1 // Mycoses. 2011. V. 54. P. e1–e8.
15. El-Rehim H.A.A., Hegazy E.S.A., El-Mohdy H.L.A. Radiation Synthesis of Hydrogels to Enhance Sandy Soils Water Retention and Increase Plant Performance // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 93. P. 1360–1371.
16. Fontaine S., Mariotti A., Abbadie L. The priming effect of organic matter: A question of microbial competition? // Soil Biol. Biochem. 2003. V. 35. P. 837–843.
17. Hennecke D., Bauer A., Herrchen M., Wischerhoff E., Gores F. Cationic polyacrylamide copolymers (PAMs): environmental half life determination in sludgetreated soil // Environ. Sci. Eur. 2018. V. 30. P. 16. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0143-3>
18. Hiroki A., Hong P.T.T., Nagasawa N., Tamada M. Biodegradability of blend hydrogels based on carboxymethyl cellulose and carboxymethyl starch // Trans. Mater. Res. Soc. 2011. V. 36. P. 397–400
19. Kingsland S. The Refractory Model: the logistic curve and the history of population ecology // Q. Rev. Biol. 1982. V. 57. P. 29–52.
20. Kim S.W., Jung J.H., Lamsal K., Kim Y.S., Min J.S., Lee Y.S. Antifungal effect of silver nanoparticles (AgNPs) against various plant pathogenic fungi // Mycobiology. 2012. V. 40. P. 53–58.
21. Lande S.S., Bosch S.J., Howard P.H. Degradation and Leaching of Acrylamide in soil // J. Environ. Qual. 1979. V. 8. P. 133–137.
22. Langdon K.A., McLaughlin M.J., Kirby J.K., Merrington G. Influence of soil properties and soil leaching on the toxicity of ionic silver to plants // Env. Toxicol. Chem. 2015. V. 34. P. 2503–2512. <https://doi.org/10.1002/etc.3067>
23. Larson R.L. Estimation of biodegradation potential of xenobiotic organic chemicals // Appl. Environ. Microbiol. 1979. V. 38. № 6. P. 1153–1161.
24. Lentz R.D., Andrawes F.F., Barvenik F.W., Koehn A.C. Acrylamide Monomer leaching from polyacrylamide-treated irrigation furrows // J. Environ. Qual. 2008. V. 37. P. 2293–2298. <https://doi.org/10.2134/jeq2007.0574>
25. Nyyssola A., Ahlgren J. Microbial degradation of polyacrylamide and the deamination product polyacrylate // Int. Biodeterioration Biodegradation. 2019. V. 139. P. 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.02.005>
26. Novoskoltseva O.A., Panova I.G., Loiko N.G., Nikolaev Y.A., Litmanovich E.A., Yaroslavov A.A. Polyelectrolytes and Polycomplexes for Stabilizing Sandy Grounds // Polym. Sci. Ser. B. 2021. V. 63. P. 488–495. <https://doi.org/10.1134/S1560090421050092>
27. Oksinska M.P., Magnucka E.G., Lejcus K., Pietr S.J. Biodegradation of the cross-linked copolymer of acryl-

- amide and potassium acrylate by soil bacteria // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2016. V. 23. № 6. P. 5969. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6130-6>
28. *Ostrand M.S., DeSutter T.M., Daigh A.L.M., Limb R.F., Steele D.D.* Superabsorbent polymer characteristics, properties, and applications. // *Agrosyst Geosci Environ.* 2020. V. 3. P. e20074. <https://doi.org/10.1002/agg2.20074>
 29. *Patel P.N., Parmar Kh.G., Nakum A.N., Patel M.N., Patel P.R., Patel V.R., Sen D.J.* Biodegradable polymers: an ecofriendly approach in newer millenium // *Asian J. Biomed. Pharm. Sci.* 2011. V. 1. № 3. P. 23–39.
 30. *Puoci F., Iemma F., Spizzirri U.G., Cirillo G., Curcio M., Picci N.* Polymer in agriculture: a review // *Am. J. Agri. Biol. Sci.* 2008. V. 3. P. 299–314. <https://doi.org/10.3844/ajabssp.2008.299.314>
 31. *Rai M.K., Deshmukh S.D., Ingle A.P., Gade A.K.* Silver Nanoparticles: the powerful nanoweapon against multidrug-resistant bacteria // *J. Appl. Microbiol.* 2012. V. 112. P. 841–852. <https://doi.org/10.1111/j.13652672.2012.05253.x>
 32. *Rosenkranz F., Chamy R.* (ed.) Biodegradation – life of science. pontifical catholic university of valparaiso publ // Chile. 2013. <https://doi.org/10.5772/56222>
 33. *Sannino A., Demitri Ch., Madaghiele M.* Biodegradable cellulose-based hydrogels: design and applications // *Materials.* 2009. V. 2. P. 353–373. <https://doi.org/10.3390/ma2020353>
 34. *Shahid S.A., Qidwai A.A., Anwar F., Ullah I., Rashid U.* Improvement in the water retention characteristics of sandy loam soil using a newly synthesized poly(acrylamide-co-acrylic acid)/AlZnFe₂O₄ superabsorbent hydrogel nanocomposite material // *Molecules* 2012. V. 17. P. 9397–9412. <https://doi.org/10.3390/molecules17089397>
 35. *Shanker R., Ramakrishna C., Seth P.K.* Microbial degradation of acrylamide monomer // *Arch. Microb.* 1990. V. 154. P. 192–198.
 36. *Schlich K., Klawonn Th., Terytze K., Hund-Rinke K.* Effects of silver nanoparticles and silver nitrate in the earthworm reproduction test // *Env. Toxicol. Chem.* 2013. V. 32. P. 181–187. <https://doi.org/10.1002/etc.2030>
 37. *Smagin A.V., Sadovnikova N.B., Smagina M.V.* Biodestruction of strongly swelling polymer hydrogels and its effect on the water retention capacity of soils // *Eurasian Soil Sci.* 2014. V. 47. № 6. P. 591–597. <https://doi.org/10.1134/S1064229314060088>
 38. *Smagin A.V., Sadovnikova N.B., Vasenev V.I., Smagina M.V.* Biodegradation of some organic materials in soils and soil constructions: experiments, modeling and prevention // *Materials.* 2018. V. 11. P. 1889. <https://doi.org/10.3390/ma11101889>
 39. *Smagin A., Sadovnikova N., Smagina M.* Synthetic Gel structures in soils for sustainable potato farming // *Scientific Reports.* 2019. V. 9. P. 18588. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55205-8>
 40. *Smagin A.V., Budnikov V.I., Sadovnikova N.B., Kirichenko A.V., Belyaeva E.A., Krivtsova V.N.* Gel-forming soil conditioners of combined action: laboratory tests for functionality and stability // *Polymers.* 2022. V. 14. P. 4665. <https://doi.org/10.3390/polym14214665>
 41. *Smagin A.V., Sadovnikova N.B., Belyaeva E.A., Krivtsova V.N., Shoba S.A., Smagina M.V.* Gel-forming soil conditioners of combined action: field trials in agriculture and urban landscaping // *Polymers.* 2022. V. 14. P. 5131. <https://doi.org/10.3390/polym14235131>
 42. *Smagin A.V., Sadovnikova N.B., Belyaeva E.A.* Hygroscopicity of gel-forming composite materials: thermodynamic assessment and technological significance // *J. Compos. Sci.* 2022. V. 6. P. 269. <https://doi.org/10.3390/jcs6090269>
 43. *Smagin A.V., Sadovnikova N.B., Budnikov V.I.* Biodegradation of aqueous superabsorbents: kinetic assessment using biological oxygen demand analysis // *J. Compos. Sci.* 2022. V. 7. P. 164. <https://doi.org/10.3390/jcs7040164>
 44. *Sojka R.E., Entry J.A.* Influence of polyacrylamide application to soil on movement of microorganisms in runoff water // *Environ. Pollut.* 2000. V. 108. P. 405–412.
 45. *Turioni C., Guerrini G., Squartini A., Morari F., Maggini M., Gross S.* Biodegradable Hydrogels: Evaluation of degradation as a function of synthesis parameters and environmental conditions // *Soil Syst.* 2021. V. 5. P. 47. <https://doi.org/10.3390/soilsystems5030047>
 46. *Venkatachalam D., Kaliappa S.* Superabsorbent polymers: A state-of-art review on their classification, synthesis, physicochemical properties, and applications // *Rev. Chem. Eng.* 2021. V. 39. P. 1–45. <https://doi.org/10.1515/revce-2020-0102>
 47. *Wilske B., Bai M., Lindenstruth B., Bach M., Rezaie Z., FredeH.-G., Breuer L.* Biodegradability of a polyacrylate superabsorbent in agricultural soil // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2014. V. 21. №16. P. 9453–9460. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2103-1>
 48. *Wu L., Liu M., Rui-Liang R.L.* Preparation and Properties of a Double-coated slow-release NPK compound fertilizer with superabsorbent and water-retention // *Biores. Technol.* 2008. V. 99. P. 547–554. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.12.027>
 49. *Xiong B., Loss R.D., Shields D., Pawlik T., Hochreiter R., Zydney A.L., Kumar M.* Polyacrylamide degradation and its implications in environmental systems. *Clean Water.* 2018. V. 1. P. 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41545-018-0016-8>
 50. *Xue Y., Xiao H., Zhang Y.* Antimicrobial polymeric materials with quaternary ammonium and phosphonium salts // *Int. J. Mol. Sci.* 2015. V. 16. P. 3626–3655. <https://doi.org/10.3390/ijms16023626>
 51. *Yang L., Yang Y., Chen Z.* Influence of super absorbent polymer on soil water retention, seed germination and plant survivals for rocky slopes eco-engineering // *Ecol. Eng.* 2014. V. 62. P. 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.10.019>
 52. *Zhao L., Bao M., Yan M., Lu. J.* Kinetics and thermodynamics of biodegradation of hydrolyzed polyacrylamide under anaerobic and aerobic conditions // *Bioresour. Technol.* 2016. V. 216. P. 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.054>
 53. *Zohuriaan-Mehr M.J., Kabiri K.* Superabsorbent polymer materials: A review // *Iran. Polym. J.* 2008. V. 17. P. 451–477.

Kinetic Assessment of the Biodegradability of Gel-Forming Soil Conditioners in Incubation Experiments with Instrumental Monitoring of Carbon Dioxide

A. V. Smagin^{1, *}, N. B. Sadovnikova^{1, 2}, E. A. Belyaeva², K. V. Korchagina²,
A. A. Kokoreva^{1, 2}, and V. N. Krivtsova^{1, 2}

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

²*Institute of Forest Science, Russian Academy of Sciences, Uspenskoe, 143030 Russia*

**e-mail: smagin@list.ru*

A quantitative study of the biodegradability of polymer soil conditioners is necessary for a reasonable prediction of their stability and functioning in soils. For this purpose, we proposed a new methodological approach based on PASCO (USA) equipment, which allows recording continuous kinetic curves of CO₂ emission in laboratory experiments on incubation of composite gel-forming soil conditioners. Several characteristic types of respiratory curves have been identified and new physically based models have been proposed for their description with subsequent calculation of the half-lives of composite hydrogels. For the traditionally considered non-biodegradable acrylic superabsorbents of soil water, the possibility of rapid biodegradation was shown for the first time in the case of the introduction of a biologically active compost extract into their liquid phase. With this treatment, which brings laboratory experiments closer to real soil conditions, the half-lives of both the well-known Western superabsorbents Aquasorb and Zeba and the Russian hydrogels Aquapastus decreased by an order of magnitude from the initial values of 2–6 years to 0.1–0.3 years. In practice, this can negatively affect the profitability of using such materials for soil conditioning due to their rapid destruction and loss of functionality. The introduction of silver ions into innovative Aquapastus composite superabsorbents at a dose of 0.1% or 10 ppm in swollen gel structures effectively reduces their biodegradability, prolonging the half-life to 10 years or more, which is twice the German standard DüMV 05.12.12 for the stability of polymer meliorants.

Keywords: CO₂ emission, gel superabsorbents, half-life, process modeling