

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ШТУРМА В ИССЛЕДОВАНИИ КИНЕТИКИ БИОРАЗЛОЖЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

© Е. Е. Масталыгина^{1,2,*}, З. Р. Абушахманова^{1,2,**}, М. Ю. Гуйван¹, С. Д. Бровина¹,
В. А. Овчинников^{1,3}, П. В. Пантюхов^{1,2}

¹ Научная лаборатория «Перспективные композиционные материалы и технологии»,
Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова,
1117997, г. Москва, ул. Зацепа, д. 43

² Лаборатория физикохимии синтетических и природных полимеров,
Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН,
119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

³ Лаборатория фотобионики,
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН,
119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

E-mail: * Mastalygina.EE@rea.ru; ** Abushahmanova.ZR@rea.ru

Поступила в Редакцию 15 декабря 2022 г.

После доработки 25 декабря 2022 г.

Принята к публикации 25 декабря 2022 г.

Работа посвящена изучению кинетики биологического разложения полисахаридных материалов: порошковой целлюлозы, микрокристаллической целлюлозы, гидратированной целлюлозы (вискозного волокна) и нативного крахмала (в качестве референта). Кинетику процесса биоразложения оценивали по динамике накопления углекислого газа в процессе минерализации органических веществ под действием почвенной микробиоты (почвенный инокулят) с применением метода Штурма. Было показано, что степени биоразложения порошковой волокнистой целлюлозы и гидратированной целлюлозы практически не различались — 69.2 и 67.0% за 98 сут. Микрокристаллическая целлюлоза оказалась устойчивой к микробиологической деструкции (2.0% разложения), что объясняется высокой стабильностью кристаллических образований при воздействии продуктов метаболизма микроорганизмов. После проведения биоразложения образцы целлюлозы, имеющие высокую способность к деградации, характеризовались многочисленными дефектами структуры и изменением цветности, были обнаружены признаки развития микромицетов. На ИК-спектрах зафиксировано уменьшение интенсивности поглощения в областях, соответствующих колебаниям O—H и C—O, что свидетельствует о деструкции полисахаридов. При этом интенсивность пиков, относящихся к колебаниям N—H-связей, увеличилась, что говорит о накоплении хитина, основного компонента клеточной стенки микроскопических грибов, которые закрепились и проросли на поверхности образцов. Биоразложение приводит к снижению молекулярной массы образцов порошковой целлюлозы и гидратированной целлюлозы, что подтверждается уменьшением температуры термоокислительной деструкции.

Ключевые слова: степень биоразложения; метод Штурма; порошковая целлюлоза; микрокристаллическая целлюлоза; гидратированная целлюлоза; вискоза

DOI: 10.31857/S0044461822110093; EDN: GRESSB

Целлюлоза является природным полимером с высокой способностью к биологической деградации. D. Chmolewska и др. [1] было показано, что за 10 недель экспонирования в почве целлюлоза разлагается на 82–95% в зависимости от типа почв. На первой

стадии разложения целлюлоза под воздействием фермента целлюлазы (содержится в почвенных грибах и бактериях) расщепляется на дисахарид целлобиозу, затем в процессе принимает участие фермент целлобиаза, в результате целлобиоза разрушается до

глюкозы [2]. Согласно результатам недавнего исследования, целлюлозосодержащие материалы с большим количеством компонентов разной химической природы в составе более биоразлагаемы, чем чистые вещества [3]. Химическая модификация целлюлозы, как правило, замедляет процессы гидролиза и биологического разложения. В работе [4] выстроен следующий ряд по степени устойчивости к биологическому разложению: микрокристаллическая целлюлоза > хлопок > вискоза.

Для изучения степени биоразложения целлюлозосодержащих веществ могут быть использованы различные методы и критерии оценки, в частности, фиксация визуальных повреждений при выдержке в почвенном грунте [1], определение массы мицелия на поверхности водных экстрактов и оценка степени биообрастания микромицетами агаризованных сред [3], измерение расхода кислорода в закрытом респирометре в различных инокулированных водных средах* [4], измерение количества выделившегося углекислого газа при исследовании биоразлагаемости методом Штурма.**

В работе [5] с применением метода Штурма в условиях лабораторного компостирования сравнивали биоразлагаемость чистой целлюлозы и ацетатов целлюлозы. Было показано, что целлюлоза разрушается за 55 сут на 67%, что значительно больше, чем у ацетатов целлюлозы (~45–50%). Сравнение биоразлагаемости производных целлюлозы в различных средах представлено в недавнем обзоре [6]. Исследуется биоразлагаемость не только чистых полисахаридов, но и полимерных композиционных материалов, в которых целлюлозосодержащие частицы являются наполнителем [7, 8]. При этом исследованию закономерностей изменения свойств частично разрушенной

целлюлозы и производных целлюлозы не уделяется значительного внимания.

Установление закономерностей биоразложения целлюлозы и ее производных позволит определить области применения и подходы к утилизации изделий на основе исследуемых веществ.

Цель работы — исследование влияния модификации физико-химической целлюлозы на биоразлагаемость. Задачи исследования: изучение биоразлагаемости порошковой и микрокристаллической целлюлоз, гидратированной целлюлозы (вискозы), а также нативного крахмала методом Штурма с последующей оценкой изменений их массы, микроструктуры, химического состава и термостойкости после частичной биодеградации.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись следующие материалы полисахаридной природы: порошковая целлюлоза марки Полицелл ПЦС-0.25 (ЗАО «Полицелл») (массовая доля воды 8%, размер фракции менее 250 мкм); микрокристаллическая целлюлоза марки М-101 (ФГУП «Прогресс») (массовая доля воды 3–5%, насыпная плотность 0.26–0.34 г·мл⁻¹, степень полимеризации 200–250); нетканый материал на основе вискозных волокон (гидратированная целлюлоза или вискоза) марки Спанлейс (ООО «Авангард»); нативный крахмал растворимый (ч.д.а., ООО «Русхим.ру») (референтный образец).

Изучению подвергались как исходные материалы, так и образцы, подвергнутые экспонированию в биологически активной среде почвенных микроорганизмов (в микробиологической установке ускоренного определения биодеградации) в течение 98 сут.

Исследование динамики биологического разложения образцов проводили по методике.*** Испытание проводилось в течение 98 сут при температуре 25 ± 2 °С. Биоразлагающей средой являлся почвенный инокулят, приготовленный согласно методике.**** Грунт, состоящий в равных долях из садовой земли, песка, конского навоза, выдерживали в течение 2 мес в деревянном ящике, ежедневно перемешивали.

* ISO 14851:2019. Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium — Method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer.

** ГОСТ 32427–2013. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение биоразлагаемости: 28-дневный тест.

ГОСТ 32433–2013. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Оценка биоразлагаемости органических соединений методом определения диоксида углерода в закрытом сосуде.

ASTM D 5988. Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials in soil.

ISO 17556:2019. Plastics — Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved.

*** ГОСТ 32427–2013. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение биоразлагаемости: 28-дневный тест (метод В): испытание по биодеградации под действием почвенных микроорганизмов по выделению диоксида углерода (метод Штурма).

**** ГОСТ 9.060–75. Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению.

вая, поддерживая постоянную влажность $60 \pm 5\%$. Химический состав грунта представлен в работе [8]. Далее готовили раствор грунта в бидистиллированной воде (бидистиллятор БЭ-4, ООО ПФ «Ливам») в концентрации 30 мас% и процеживали через сито с размером ячеек 0.5 мм. Полученный раствор подвергали сепарированию на лабораторной центрифуге в течение 5 мин при скорости вращения $1500 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$. Полученную суспензию трижды пропускали через фильтровальную бумагу с целью удаления твердых частиц и простейших, после чего использовали в качестве биоразлагающей среды для дальнейшего эксперимента.

Степень биоразложения определяли по количеству выделившегося при экспонировании в почвенном инокуляте CO_2 . Количество CO_2 определяли методом обратного кислотного кондуктометрического титрования (ТИТРИОН-2, ООО «Эконикс-Эксперт») после пропускания газа через 0.0125 М раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (ч.д.а., ООО «Русхим.ру»). Титрование проводили 0.05 М раствором HCl (х.ч., ООО «Экротхим»). Из полученных данных по концентрации CO_2 вычитали значение нулевого контроля (проба, содержащая только инокулят без добавки полисахаридных материалов), получая итоговый результат по биоразложению образцов, без учета внешних факторов, способных исказить результат. Расчетный период полного разложения материалов определялся путем линейной экстраполяции в предположении о сохранении постоянной скорости биоразложения.

Не разложившиеся после испытания на биоразложение остатки образцов извлекали из тестовых колб путем фильтрования с применением бумажных фильтров типа «белая лента» (ООО «Экротхим») с последующей сушкой на воздухе при температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Изменение массы образцов осуществлялось с помощью аналитических весов GR-200 (AND). Поверхностную и объемную плотность нетканого полотна из волокон вискозы определяли по методике* путем анализа пяти образцов материала.

Определение размерно-структурных параметров объектов проводили с помощью оптического микроскопа BX3M-PSLED (Olympus) при увеличении $50\times$ и $200\times$ в отраженном и проходящем свете. Расчет средних размеров производили путем анализа 10 структурных элементов в 10 полях зрения. Характеристическое отношение для полисахаридных веществ определяли по отношению длины к диаметру частиц. Методом оптической микроскопии в отраженном свете опре-

деляли интенсивность биологического обрастания материалов с последующей оценкой степени биообрастания (интенсивность роста) по методике.**

Анализ химического состава образцов проводили методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье с помощью ИК-Фурье-микроскопа средней области инфракрасного спектра Lumos (Bruker) в соответствии со стандартной методикой.*** Спектры регистрировали при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$ в диапазоне волновых чисел $4600\text{--}650 \text{ см}^{-1}$ методом нарушенного полного внутреннего отражения с применением алмазного кристалла ATR Platinum Diamond (Bruker). Обработка спектров производилась с помощью программного обеспечения OPUS (Bruker).

Процессы термоокислительной деструкции были изучены методом термогравиметрического анализа на приборе TGA/DSC3+ (Mettler Toledo) в токе воздуха (скорость потока $200 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$) в динамическом режиме со скоростью $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ в диапазоне $30\text{--}600^\circ\text{C}$. Полученные термограммы обрабатывали при помощи программного обеспечения TC 11 (Mettler Toledo).

Обсуждение результатов

Гидратированная целлюлоза (вискоза) и порошковая целлюлоза характеризуются равномерной структурой волокон, нативный крахмал имеет зернистую структуру. Частицы порошковой целлюлозы представляют собой длинные извитые волокна (рис. 1) со средним диаметром $31.9 \pm 13.3 \text{ мкм}$. Микроструктурная целлюлоза состоит из округлых частиц неправильной формы с высокой удельной площадью поверхности и средним диаметром частиц $26.7 \pm 10.2 \text{ мкм}$. Некоторые частицы имеют продолговатую форму, среднее характеристическое отношение составляло 4.1 ± 1.9 . Нетканое полотно с диаметром волокон $10.5 \pm 1.2 \text{ мкм}$ из гидратированной целлюлозы имеет сложный характер переплетения, обусловленный технологией производства «Спанлейс». Поверхностная и объемная плотность полотна составляют $49.7 \pm 2.5 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$ и $0.151 \pm 0.074 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$ соответственно. Зерна нативного крахмала представляют собой округлые образования диаметром $47.7 \pm 5.4 \text{ мкм}$ с характеристическим отношением 1.5 ± 0.3 .

** ISO 846:2019. Plastics — Evaluation of the action of microorganisms.

*** ГОСТ Р 57941–2017. Композиты полимерные. Инфракрасная спектроскопия. Качественный анализ.

* ГОСТ 15902.2–2003. Полотна нетканые. Методы определения структурных характеристик.

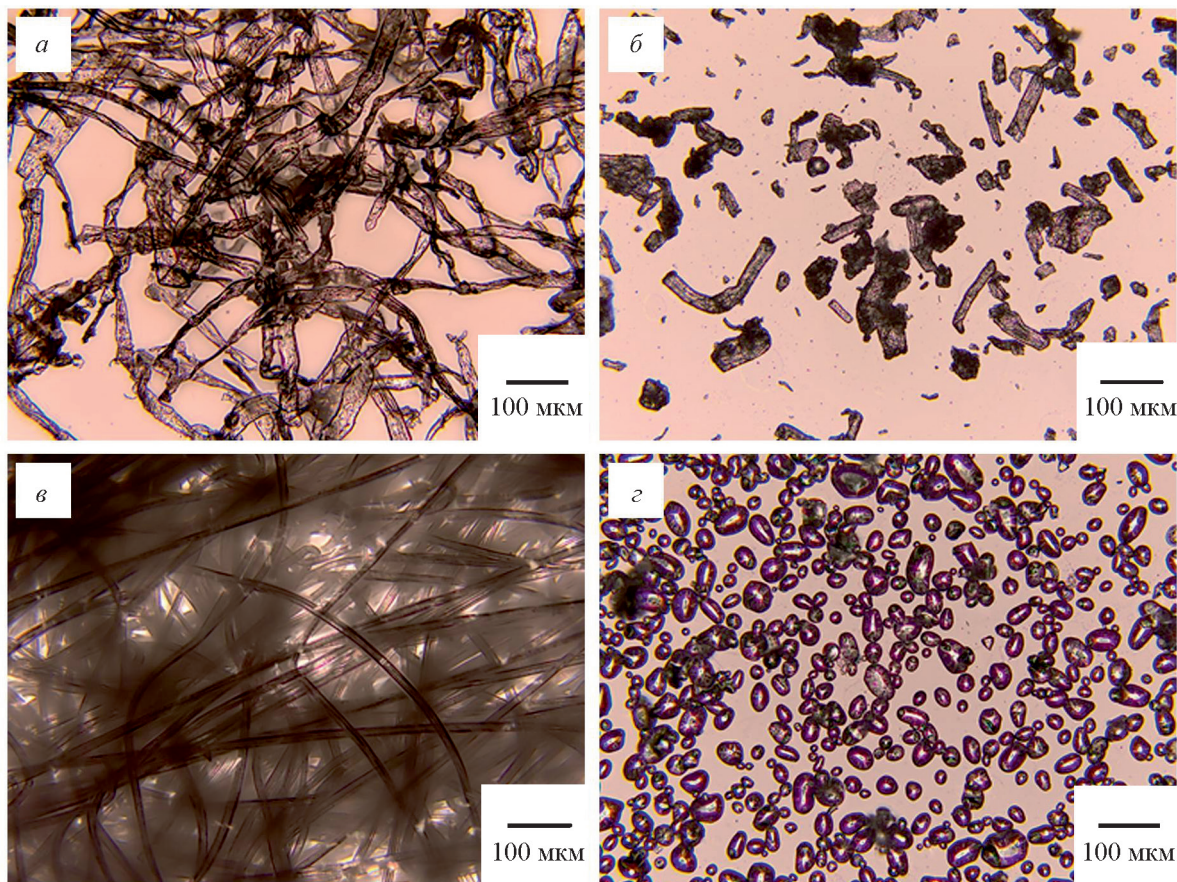


Рис. 1. Микрофотографии в проходящем свете: порошковая целлюлоза (а), микрокристаллическая целлюлоза (б), нетканое полотно из вискозы (гидратированная целлюлоза) (в), нативный крахмал (г).

Образцы нативного крахмала показали высокую способность к биоразложению (94.1% за 98 сут) (рис. 2), что согласуется с данными предыдущих исследователей [9]. Целлюлоза имела меньшую подверженность разрушению по сравнению с крахмалом. Микрокристаллическая целлюлоза показала высокую устойчивость к воздействию почвенных микроорганизмов (2% разложения), что объясняется ее высокой кристалличностью 55–85% [10]. Порошковая целлюлоза представляет собой аморфные домены вещества [11], поэтому она характеризуется высокой подверженностью гидролизу под действием продуктов метаболизма микроорганизмов. Нетканое волокнистое полотно вискозы представляет собой особую структурную модификацию целлюлозы — гидратированную целлюлозу (или регенерированную целлюлозу) [12]. Гидратированная целлюлоза более гигроскопична, обладает большей растворимостью и реакционной способностью, чем нативная порошковая целлюлоза [13]. Несмотря на это, образец вискозы характеризовался степенью биоразложения,

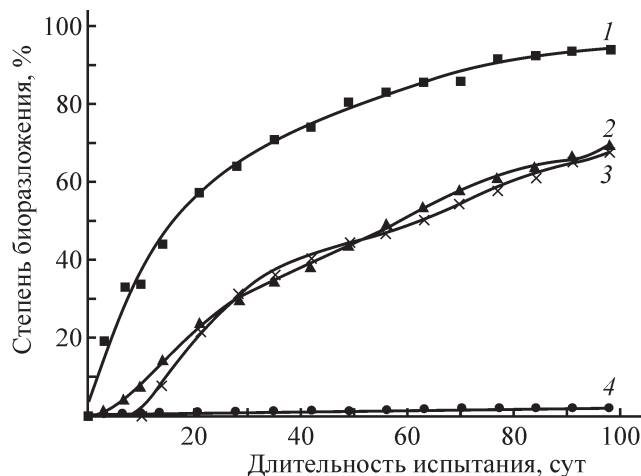


Рис. 2. Кинетические кривые биоразложения (минерализации) образцов под воздействием почвенного грунта: нативный крахмал (1), порошковая целлюлоза (2), гидратированная целлюлоза (вискоза) (3), микрокристаллическая целлюлоза (4).

Таблица 1
Показатели интенсивности биоразложения образцов

Образец	Степень биоразложения, %		Степень биообращения, балл	Расчетный период полного разложения, сут	Масса неразложившегося остатка, %	
	средняя	стандартное отклонение			средняя	стандартное отклонение
Порошковая целлюлоза	69.2	5.3	4	142	27.6	1.4
Микрокристаллическая целлюлоза	2.0	0.3	0	4900	98.6	2.3
Вискоза	67.0	7.1	3	145	31.1	1.1
Нативный крахмал	94.1	1.6	5	103	1.7	0.2

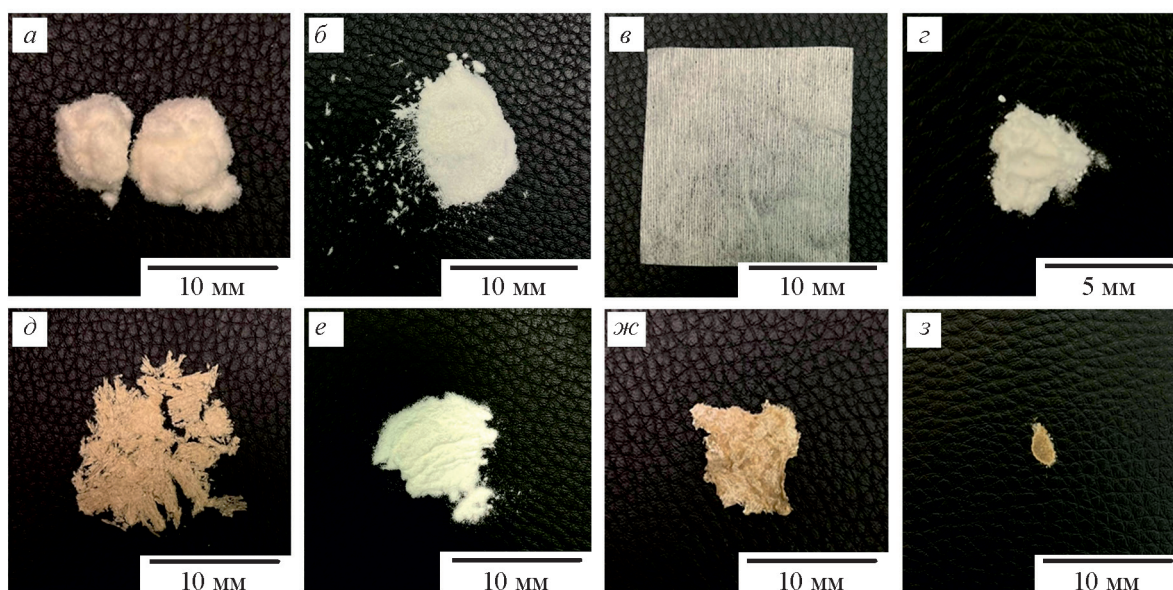


Рис. 3. Изображение образцов полисахаридных материалов до (*а–в*) и после экспонирования в почвенном инокуляте в течение 98 сут (*д–з*): порошковая целлюлоза (*а, д*), микрокристаллическая целлюлоза (*б, е*), гидратированная целлюлоза (вискоза) (*в, ж*), нативный крахмал (*з, з*).

сходной с порошковой целлюлозой. Кинетическая кривая биоразложения имеет период индукции процесса, составляющий 10 сут, что свидетельствует о присутствии в образце компонентов, угнетающих развитие микробиоты на начальном этапе. Вероятно, в вискозе присутствуют стерилизующие компоненты, которыми промывают волокно для предотвращения микробиологической порчи в процессе хранения до использования [14].

Дальнейшему исследованию подвергался неразложившийся остаток, извлеченный из реакционных колб, профильтрованный и просушенный. Значения массы разложившегося остатка коррелируют с данными по определению концентрации углекислого газа в процессе разложения (табл. 1). Расчетный период полного разложения образцов порошковой целлюло-

зы и гидратированной целлюлозы (вискозы) составит около 5 мес при сохранении скорости разложения. Период разложения микрокристаллической целлюлозы составит более 13 лет, таким образом, этот материал не может быть отнесен к биоразлагаемым согласно критериям стандарта по биоразлагаемой упаковке.*

Микрокристаллическая целлюлоза не претерпела внешних изменений, что говорит об устойчивости этого материала (рис. 3). Образцы порошковой целлюлозы, вискозы и нативного крахмала после процесса биоразложения становились более рыхлыми

* ГОСТ EN 13432–2015. Упаковка. Требования к использованию упаковки посредством компостирования и биологического разложения. Проверочная схема и критерии оценки для распределения упаковок по категориям.

и изменяли цвет (желто-коричневое окрашивание). Причиной таких явлений могут быть как нарушение структуры исходного материала (деструкция полисахарида с образованием более низкомолекулярных компонентов), так и окрашивание видимых поверхностей бактериальными образованиями и (или) продуктами их жизнедеятельности [15].

Обнаружены значительные изменения микроструктуры материалов (разрыхление волокон, сокращение их длины) и признаки биообрастания микробиотой (локальные потемнения и изменения цвета) (рис. 4). Экспонирование образцов вискозы в почвенном инокуляте привело к нарушению целостности полотна и многочисленным обрывам волокон. Также

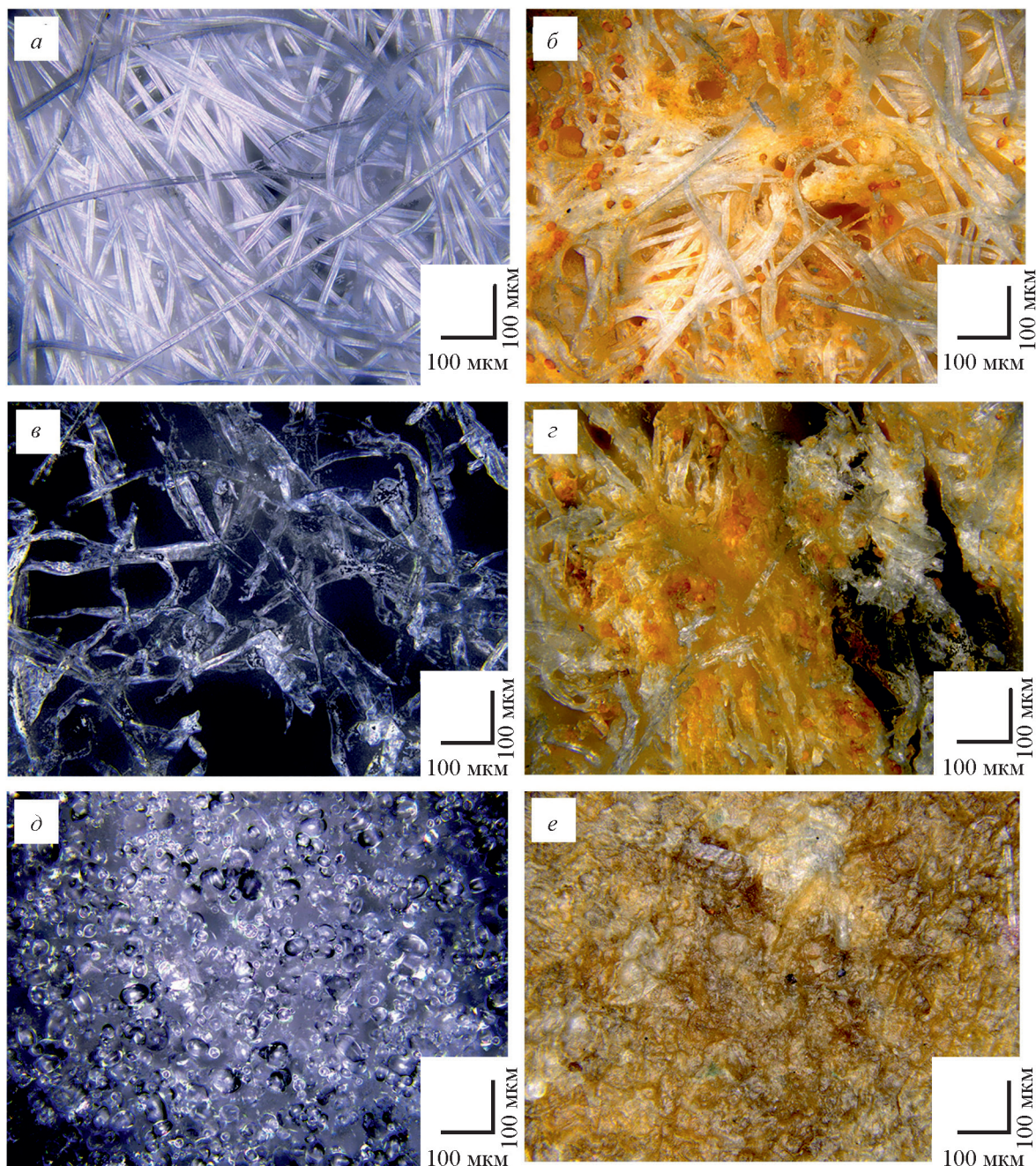


Рис. 4. Микрофотографии, полученные с помощью оптического микроскопа в отраженном свете, образцов полисахаридных материалов до (а, в, д) и после экспонирования в почвенном инокуляте в течение 98 сут (б, з, е): порошок целлюлоза (а, б), гидратированная целлюлоза (вискоза) (в, з), нативный крахмал (д, е).

на остатках нетканого материала на основе вискозы были обнаружены признаки развития колоний микроскопических грибов* (более 50% поверхности покрыто биопленкой микроорганизмов). Согласно работе S. Varshney и соавт. [16], вискозные волокна характеризуются высокой наношероховатостью, что обуславливает высокую адгезию микроорганизмов на волокнах и в последующем более интенсивную деградацию. Порошковая целлюлоза показала более интенсивное биообрастание, чем вискозное полотно, практически вся поверхность образца была поражена микромицетами с признаками развития спороношения. Факт развития спороношения свидетельствует о возможности использования порошковой целлюлозы в качестве источника питания для микромицетов. Это обуславливает возможность применения порошковой целлюлозы в качестве добавки в пластмассы, инициирующей биоразложение после выхода материалов из эксплуатации [17]. Большинство волокон порошковой целлюлозы подверглись разрушению с формированием рыхлой неравномерной структуры материала. Нативный крахмал после процесса биоразложения представлял собой сгусток биомассы, исходные зерна стали неразличимы. Более высокая подверженность крахмала биodeградации обусловлена его низкой

стойкостью к гидролитическому расщеплению по α -гликозидным связям.

На ИК-спектрах образцов изучаемых полисахаридов после экспонирования в почвенном инокуляте обнаружено появление новых пиков поглощения в диапазоне волновых чисел $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ (рис. 5). Наиболее интенсивным увеличением оптической плотности этого диапазона характеризовались образцы гидратцеллюлозы (вискозы). Указанные полосы поглощения соответствуют колебаниям N—H-связей [18], входящих в состав хитина, основного компонента клеточных стенок микроскопических грибов и некоторых бактерий. Кроме того, показано уменьшение интенсивности полос поглощения при $3600\text{--}3000$ и $1100\text{--}900\text{ см}^{-1}$, относящихся к колебаниям —C—O—H и —C—O—C— связей в полисахаридах соответственно [19]. Таким образом, результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют о биообрастании объектов исследования микроорганизмами, деградации целлюлозы и крахмала с уменьшением молекулярной массы. Наиболее заметные изменения химической структуры наблюдались для нативного крахмала.

Все исследованные полисахариды были стабильны при нагреве до 250°C в воздушной среде (рис. 6). Первая ступень уменьшения массы (3–7 мас%) соответствует испарению воды. Вторая ступень разложения фиксируется в диапазоне $250\text{--}380^\circ\text{C}$ (разложение целлюлозы с образованием летучих продуктов) и характеризуется максимальной скоростью потери массы ($5.5\text{ мас}\% \cdot \text{град}^{-1}$). Третья ступень разложения

* ГОСТ 9.048–89. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.

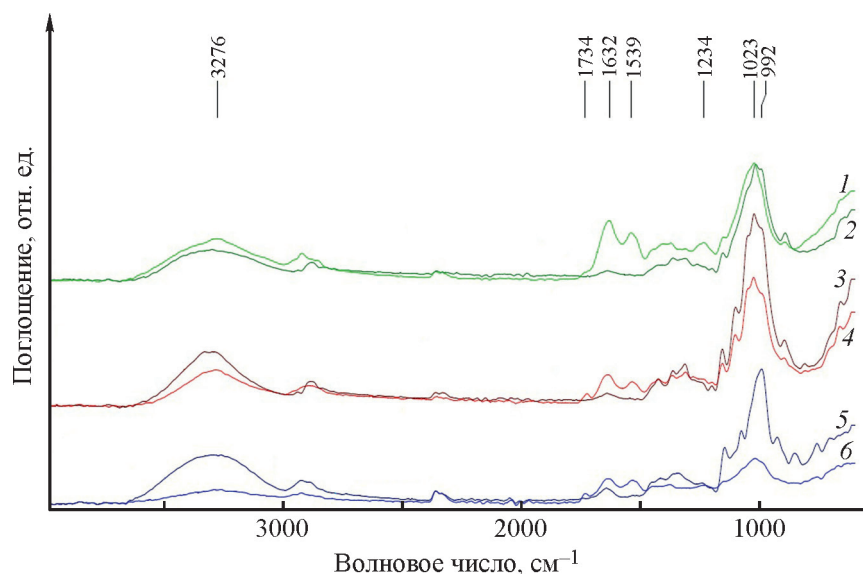


Рис. 5. ИК-Фурье-спектры образцов полисахаридных материалов до (2, 3, 5) и после экспонирования в почвенном инокуляте в течение 98 сут (1, 4, 6): гидратированная целлюлоза (вискоза) (1, 2), порошковая целлюлоза (3, 4), нативный крахмал (5, 6).

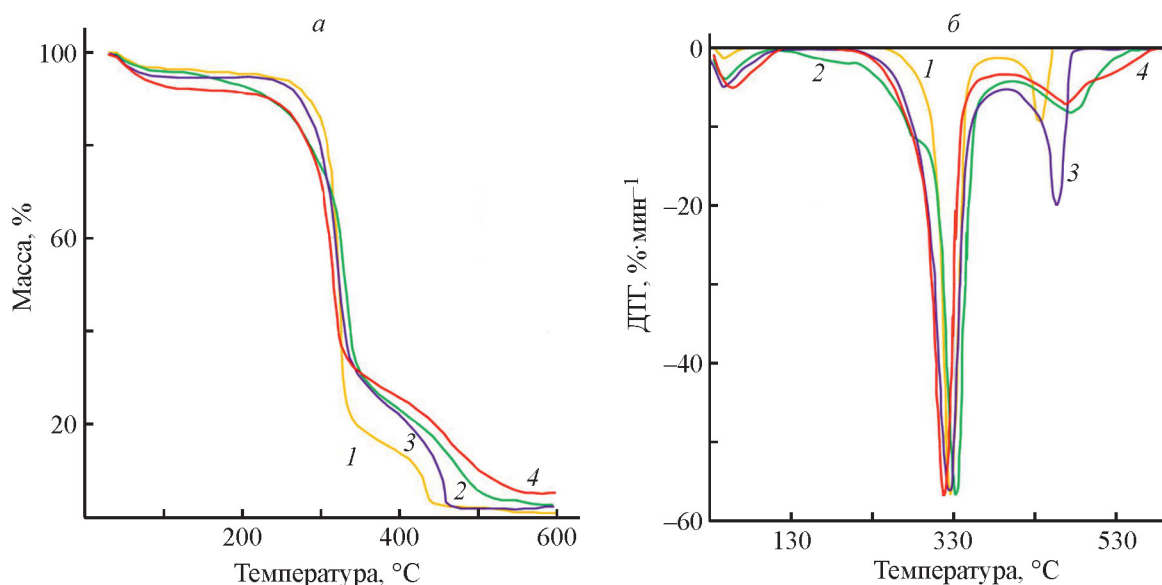


Рис. 6. Термогравиметрические кривые (а) и дифференциальные термогравиметрические кривые (б) образцов полисахаридных материалов до (1, 3) и после экспонирования в почвенном инокуляте в течение 98 сут (2, 4): порошок целлюлоза (1, 2), гидратированная целлюлоза (вискоза) (3, 4).

(свыше 380°C) относится к процессу догорания коксового остатка [20]. При температуре свыше 470°C порошок целлюлозы и вискоза пиролитически разрушались с образованием твердого несгораемого остатка.

Температура начала деструкции как порошковой целлюлозы, так и гидратированной целлюлозы

уменьшалась после этапа биоразложения. Данный факт объясняется снижением молекулярной массы целлюлозы и возможным ускорением процесса деструкции под действием органических кислот и перекисных соединений, которые являются продуктами метаболизма микроорганизмов. Наблюдалось появление низкотемпературного плеча на дифференци-

Таблица 2

Термические характеристики и зольность образцов до и после экспонирования в почвенном инокуляте

Образец	Температура начала деструкции, °C	Масса несгораемого остатка, %	Характеристика дифференциальных термогравиметрических пиков, °C				Потеря массы, %
			№ пика	температура начала	температура максимума	температура окончания	
Порошковая целлюлоза	294	0.04	1-й	30	46	111	4
			2-й	208	331	411	83
			3-й	411	435	466	13
Порошковая целлюлоза после экспонирования в почвенном инокуляте	248	3.16	1-й	33	41	95	13
			2-й	187	335	396	72
			3-й	400	477	568	21
Вискоза	273	2.30	1-й	28	42	90	5
			2-й	221	320	385	71
			3-й	385	453	470	22
Вискоза после экспонирования в почвенном инокуляте	261	5.20	1-й	33	50	129	7
			2-й	166	313	397	67
			3-й	384	467	585	21

альной термогравиметрической кривой порошковой целлюлозы после экспонирования в почвенном инокуляте, при этом медленный процесс деструкции начинался уже при 187°C. Появление плеча свидетельствует об образовании продуктов гидролиза целлюлозы — целлодекстринов, которые характеризуются меньшей стабильностью к термоокислению, чем исходная целлюлоза [21].

Продукт прокалывания гидратированной целлюлозы при 600°C представлял собой белый негорячий остаток (2.3 мас%), что говорит о присутствии в материале неорганического наполнителя. Обнаруженный зольный остаток, возможно, является продуктом термического разложения стерилизующего вещества, которым производитель обрабатывал полотно, что подтверждается наличием периода индукции процесса биоразложения.

Скорость разложения коксового остатка образцов порошковой и гидратированной целлюлозы после испытания на биоразложение уменьшалась по сравнению с исходными образцами (табл. 2), что говорит об увеличении полидисперсности молекул полисахаридов [22]. Увеличение содержания негорячего остатка для образцов после биоразложения (на 3 мас%), по-видимому, связано с привнесением в образцы неорганических компонентов из почвенного инокулята.

Выводы

Показаны высокая степень биоразложения нативного крахмала, средняя степень разложения порошковой и гидратированной целлюлозы и низкая для микрокристаллической целлюлозы под воздействием почвенных микроорганизмов. Высокая биостойкость микрокристаллической целлюлозы обусловлена высокой степенью кристалличности.

Потеря массы образцами не является точной характеристикой степени биоразложения. Биоразложение образца приводит к снижению его массы, а нарастающий грибной мицелий, наоборот, массу увеличивает. Наиболее точно степень биоразложения органических веществ под действием микробиоты отражает количество выделившегося углекислого газа (метод Штурма). После эксперимента по биоразложению на поверхности материалов обнаружены аминокислоты, свидетельствующие о наличии хитина, основного компонента клеточной стенки микроскопических грибов. Зафиксировано значительное изменение химического состава и надмолекулярной структуры порошковой целлюлозы и вискозы после экспонирования в почвенном инокуляте, вызванное

их биодegradацией: уменьшение интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах, соответствующих колебаниям С—О- и Н—О-связей; снижение температуры начала термодеструкции.

Скорость биоразложения целлюлозы ниже, чем у крахмала. Химическая обработка целлюлозы с последующим получением из нее волокна (вискозы) не влияет на биоразлагаемость целлюлозы. Однако структурная модификация, приводящая к повышению степени кристалличности целлюлозы, значительно снижает ее реакционную способность и, как следствие, биоразлагаемость.

Благодарности

Исследования проводились с применением оборудования центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г. В. Плеханова».

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г. В. Плеханова».

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Е. Е. Масталыгина — проведение исследований методами оптической микроскопии, ИК-Фурье-спектроскопии; З. Р. Абушахманова — проведение исследования методом ИК-Фурье-спектроскопии; С. Д. Бровина — проведение исследования методом термогравиметрического анализа; М. Ю. Гуйван — проведение исследования методом оптической микроскопии, определение размерно-структурных параметров; В. А. Овчинников — проведение испытания методом Штурма; П. В. Пантюхов — проведение испытания методом Штурма.

Информация об авторах

Масталыгина Елена Евгеньевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3684-6521>
WOS Research ID: B-1879-2014
Scopus Author ID: 57144608400
ID РИНЦ: 711157
Абушахманова Зубаржат Рафисовна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4848-357X>

WOS Research ID: AAC-5115-2022

Scopus Author ID: 57258868000

ID РИНЦ: 1092234

Бровина Софья Дмитриевна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9209-0183>

Гуйван Мария Юрьевна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7345-3436>

Овчинников Василий Андреевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1827-905X>

WOS Research ID: AАН-5290-2020

Scopus Author ID: 56055405900

ID РИНЦ: 999422

Пантюхов Петр Васильевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8967-2089>

WOS Research ID: I-9817-2014

Scopus Author ID: 55368433100

ID РИНЦ: 623324

Список литературы

- [1] *Chmolowska D., Hamda N., Laskowski R.* Cellulose decomposed faster in fallow soil than in meadow soil due to a shorter lag time // *J. Soils Sediments*. 2017. V. 17. N 2. P. 299–305.
<https://doi.org/10.1007/s11368-016-1536-9>
- [2] *Bayer E. A., Shoham Y., Lamed R.* Cellulose-decomposing bacteria and their enzyme systems / Eds M. Dworkin, S. Falkow, E. Rosenberg, K.-H. Schleifer, E. Stackebrandt. *The Prokaryotes*. New York: Springer NY, 2006. P. 578–617.
https://doi.org/10.1007/0-387-30742-7_19
- [3] *Mastalygina E. E., Pantyukhov P. V., Popov A. A.* Biodegradation of natural reinforcing fillers for polymer composites // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 369. N 1. ID 012044.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/369/1/012044>
- [4] *Zambrano M. C., Pawlak J. J., Daystar J., Ankeny M., Goller C. C., Venditti R. A.* Aerobic biodegradation in freshwater and marine environments of textile microfibers generated in clothes laundering: Effects of cellulose and polyester-based microfibers on the microbiome // *Mar. Pollut. Bull.* 2020. V. 151. ID 110826.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110826>
- [5] *Van Der Zee M., Stolrriesdijk J. H., Feil H., Feijen J.* Relevance of aquatic biodegradation tests for predicting degradation of polymeric materials during biological solid waste treatment // *Chemosphere*. 1998. V. 36. N 3. P. 461–473.
[https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(97\)10017-0](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(97)10017-0)
- [6] *Erdal N. B., Hakkarainen M.* Degradation of cellulose derivatives in laboratory, man-made, and natural environments // *Biomacromolecules*. 2022. V. 23. N 7. P. 2713–2729.
<https://doi.org/10.1021/acs.biomac.2c00336>
- [7] *Шабарин А. А., Кузьмин А. М., Матюшкина Ю. И., Шабарин И. А.* Получение биоразлагаемых полимерных упаковочных материалов на основе полиолефинов и древесной муки // *Химия раст. сырья*. 2022. № 2. С. 307–314.
<https://doi.org/10.14258/jcprm.2022029532>
EDN: BLEFZG
- [8] *Zykova A. K., Pantyukhov P. V., Mastalygina E. E., Chaverri-Ramos C., Nikolaeva S. G., Saavedra-Arias J. J., Popov A. A., Wortman S. E., Poletto M.* Biocomposites of low-density polyethylene plus wood flour or flax straw: Biodegradation kinetics across three environments // *Polymers*. 2021. V. 13. N 13. ID 2138. <https://doi.org/10.3390/polym13132138>
- [9] *Gamage A., Liyanapathirana A., Manamperi A., Gunathilake C., Mani S., Merah O., Madhujith T.* Applications of starch biopolymers for a sustainable modern agriculture // *Sustainability*. 2022. V. 14. N 10. ID 6085. <https://doi.org/10.3390/su14106085>
- [10] *Rizkiansyah R. R., Mardiyati S., Suratman R.* Crystallinity and thermal resistance of microcrystalline cellulose prepared from manau rattan (*Calamusmanan*) // *AIP Conf. Proc.* 2016. V. 1725. ID 020071.
<https://doi.org/10.1063/1.4945525>
- [11] *Moon R. J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J.* Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. N 7. P. 3941–3994.
<https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>
- [12] *Kennedy J. F., Knill C. J.* Biomaterials utilised in medical textiles: An Overview // *Medical textiles and biomaterials for healthcare*. Sawston: Woodhead Publishing, 2006. P. 3–22.
<https://doi.org/10.1533/9781845694104.1.3>
- [13] *Jedvert K., Heinze T.* Cellulose modification and shaping — A Review // *J. Polym. Eng.* 2017. V. 37. N 9. P. 845–860.
<https://doi.org/10.1515/polyeng-2016-0272>
- [14] *Sun S., Sun S., Cao X., Sun R.* The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials // *Bioresour. Technol.* 2016. V. 199. P. 49–58.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.061>
- [15] *Watcharakul S., Umsakul K., Hodgson B., Chumeka W., Tanrattanakul V.* Biodegradation of a blended starch/natural rubber foam biopolymer and rubber gloves by *Streptomyces coelicolor* CH13 // *Electron. J. Biotechnol.* 2012. V. 15. N 1.
<http://dx.doi.org/10.2225/vol15-issue1-fulltext-10>
- [16] *Varshney S., Sain A., Gupta D., Sharma S.* Factors affecting bacterial adhesion on selected textile fibres // *Indian J. Microbiol.* 2021. V. 61. N 1. P. 31–37.
<https://doi.org/10.1007/s12088-020-00903-5>
- [17] *Lynd L. R., Weimer P. J., van Zyl W. H., Pretorius I. S.* Microbial cellulose utilization: Fundamentals and

- biotechnology // *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 2002. V. 66. N 3. P. 506–577.
<https://doi.org/10.1128/MMBR.66.3.506-577.2002>
- [18] *Kumirska J., Czerwicka M., Kaczyński Z., Bychowska A., Brzozowski K., Thöming J., Stepnowski P.* Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan // *Mar. Drugs*. 2010. V. 8. N 5. P. 1567–1636.
<https://doi.org/10.3390/md8051567>
- [19] *Nikonenko N. A., Buslov D. K., Sushko N. I., Zhabankov R. G.* Investigation of stretching vibrations of glycosidic linkages in disaccharides and polysaccharides with use of IR spectra deconvolution // *Biopolymers*. 2000. V. 57. N 4. P. 257–262. [https://doi.org/10.1002/1097-0282\(2000\)57:4<257::AID-BIP7>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1097-0282(2000)57:4<257::AID-BIP7>3.0.CO;2-3)
- [20] *Yang H., Yan R., Chen H., Lee D. H., Zheng C.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis // *Fuel*. 2007. V. 86. N 12–13. P. 1781–1788.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>
- [21] *Veeramachineni A. K., Sathasivam T., Muniyandy S., Janarthanan P., Langford S. J., Yan L. Y.* Optimizing extraction of cellulose and synthesizing pharmaceutical grade carboxymethyl sago cellulose from Malaysian sago pulp // *Appl. Sci.* 2016. V. 6. N 6. ID 170. <https://doi.org/10.3390/app6060170>
- [22] *Yeng L. C., Wahit M. U., Othman N.* Thermal and flexural properties of regenerated cellulose(RC)/poly(3-hydroxybutyrate)(PHB)biocomposites // *J. Teknol.* 2015. V. 75. N 11. P. 107–112.
<https://doi.org/10.11113/jt.v75.5338>
-