Вестник ВГУИТ/ Proceedings of VSUET ISSN 2226-910X E-ISSN 2310-1202
DOI: http://doi.org/10.20914/2310-1202-2026-2-1-13 Оригинальная статья/Research article
УДК 544.773.432,631.823,631.812.12 Open Access Available online at vestnik-vsuet.ru

Разработка методики получения почвенного кондиционера на основе акрилового гидрогеля, модифицированного биофунгицидом «Триходермин»

Ирина В. Крылач [1] irina-krylach93@mail.ru 0009-0007-5224-2190
Майя В. Успенская [2] mv_uspenskaya@mail.ru 0000-0003-2510-2639
Роман О. Олехнович [2] r.o.olekhnovich@mail.ru 0000-0002-6894-1224
Надежда В. Черникова [3] nv.chernikova@arriam.ru 0009-0004-5285-7062

1 Университет ИТМО, Кронверкский проспект, д.49, литер А. г. Санкт-Петербург, 197101, Россия
2 Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр., д. 26, Петергоф, Санкт-Петербург, 198504, Россия
3 ВНИИ сельскохозяйственной микробиологии, шоссе Подбельского, д. 3, Пушкин-8, г. Санкт-Петербург, 196608, Россия

Аннотация. Методика инкапсуляции биопестицидов в полимерные матрицы активно применяется для повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Однако, имеющиеся исследования в основном сосредоточены на использовании природных полимерных матриц, которые значительно уступают синтетическим полимерам по ряду эксплуатационных характеристик. Сополимеры акриловой кислоты и акриламида хорошо зарекомендовали себя в качестве почвенных кондиционеров благодаря высоким сорбционным характеристикам, простоте химической модификации и воспроизводимости их свойств. В представленной работе были исследованы три методики синтеза акрилового гидрогеля, отличающиеся стадиями процесса и способами введения биофунгицида «Триходермин». Методами ИК-спектроскопии, оптической микроскопии и микробиологического анализа показано, что все примененные методики получения почвенного кондиционера позволяют сохранить функциональную активность *T. harzianum* после его инкапсуляции в акриловый гидрогель. Однако, исследование сорбционных характеристик и параметров полимерных сеток показало, что оптимальной является методика введения биофунгицида на стадии синтеза, что позволяет обеспечить высокие сорбционные характеристики: значения равновесной степени набухания в воде и в физиологическом растворе, составляли, соответственно, Q_∞=410 г/г и Q_∞ = 50 г/г. Такие значения достигаются формированием малодефектной полимерной сетки с низким содержанием золь-фракции (S=0,04) и высокой долей активных цепей (Vc ~ 0,70). Полученный материал перспективен для применения в качестве почвенного кондиционера с пролонгированным высвобождением биофунгицида.

Ключевые слова: Акриловая кислота, акриламид, биофунгицид, Trichoderma harzianum, радикальная полимеризация, «Триходермин», почвенный кондиционер.

Development of a method for producing soil conditioner based on acrylic hydrogel modified with biofungicide ‘Trichodermin’

Irina V. krylach [1] irina-krylach93@mail.ru 0009-0007-5224-2190
Mayya V. Uspenskaya [2] mv_uspenskaya@mail.ru 0000-0003-2510-2639
Roman O. Olekhnovich [2] r.o.olekhnovich@mail.ru 0000-0002-6894-1224
Nadezhda V. Chernikova [3] nv.chernikova@arriam.ru 0009-0004-5285-7062

1 ITMO University, Kronverksky Ave., 49, building A, St. Petersburg, 197101, Russia
2 Saint Petersburg State University, Universitetsky Ave., 26, Peterhof, Saint Petersburg, 198504, Russia
3 All-Russian Research Institute of Agricultural Microbiology, Podbelsky highway 3, Pushkin 8, Saint-Petersburg, 196608, Russia

Abstract. The method of encapsulating biopesticides in polymer matrices is actively used to increase crop yields. However, existing research has focused primarily on the use of natural polymer matrices, which are significantly inferior to synthetic polymers in a number of performance characteristics. Copolymers of acrylic acid and acrylamide have proven themselves as soil conditioners due to their high sorption characteristics, ease of chemical modification, and the reproducibility of their properties. In the presented work, three methods of acrylic hydrogel synthesis were investigated, differing in the stages of the process and methods of introducing the biofungicide "Trichodermin". Using IR spectroscopy, optical microscopy and microbiological analysis, it was shown that all the methods used to obtain the soil conditioner allow the functional activity of T. harzianum to be preserved after its encapsulation in acrylic hydrogel. However, the study of the sorption characteristics and parameters of polymer mesh showed that the optimal method is the introduction of biofungicide at the synthesis stage, which allows for high sorption characteristics: the values of the equilibrium degree of swelling in water and in physiological solution were, respectively, Q_∞ = 410 g/g and Q_∞ = 50 g/g. Such values are achieved

Для цитирования
Крылач И.В., Успенская М.В., Олехнович Р.О., Черникова Н.В. Разработка методики получения почвенного кондиционера на основе акрилового гидрогеля, модифицированного биофунгицидом «Триходермин» // Вестник ВГУИТ. 2026. Т. 88. № 2. С. 1–13. doi:10.20914/2310-1202-2026-2-1-13

For citation
Krylach I.V., Uspenskaya M.V., Olekhnovich R.O., Chernikova N.V. Development of a method for producing soil conditioner based on acrylic hydrogel modified with biofungicide ‘Trichodermin’. Vestnik VGUIT [Proceedings of VSUET]. 2026. vol. 88. no. 2. pp. 1–13. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2026-2-1-13

© 2026, Крылач И.В. и др. / Krylach I.V. et al.
This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License

by forming a low-defect polymer mesh with a low content of sol fraction (S=0.04) and a high proportion of active chains (Vc ~ 0.70). The resulting material is promising for use as a soil conditioner with prolonged biofungicide release.

Keywords: Acrylic acid, acrylamide, biofungicide, Trichoderma harzianum, radical polymerization, Trichodermin, soil conditioner.

Введение

В последние десятилетия активно развивается направление полимерной агрохимии, направленное на создание комбинированных материалов, совмещающих функции почвенных кондиционеров и средств биологической защиты растений для повышения урожайности сельскохозяйственных культур [1–3]. Одним из способов получения таких продуктов является методика инкапсуляции микроорганизмов (бактерий, грибов), применяемых в качестве биопестицидов, в полимерные матрицы.

Преимуществами инкапсулированных форм по сравнению со стандартными биопрепаратами являются увеличение срока годности, устойчивость биоагента к биотическим и абиотическим факторам окружающей среды, а также пролонгированное действие на патоген за счет контролируемого высвобождения [4].

Одними из наиболее широко применяемых биофунгицидов в мире являются грибы рода *Trichoderma*, на долю которых приходится 50–60% мирового рынка биопестицидов [5–6].

Среди них вид *Trichoderma harzianum* – один из наиболее востребованных, что обусловлено его высокой антагонистической активностью в отношении фитопатогенов, а также способностью индуцировать системную устойчивость растений и стимулировать их рост [7].

Анализ литературы показывает, что для инкапсуляции *T. harzianum* преимущественно используются природные полимерные матрицы, такие как альгинат натрия [8], целлюлоза и хитозан [9], гуммиарабик [10] и другие.

Лишь в единичных исследованиях описана инкапсуляция *T. harzianum* в композитные матрицы на основе природных и синтетических полимеров, таких как желатин, хитозан и поливиниловый спирт [11] или альгин натрия и полиэтиленгликоль [12].

При этом полностью синтетические полимерные матрицы для иммобилизации *T. harzianum* ранее не исследовались, что может быть связано с рядом ограничений: потенциальной токсичностью мономеров и органических растворителей, а также нефизиологическими условиями синтеза (экзотермический эффект, отклонения pH), способными приводить к снижению или полной потере функциональной активности агента биологического контроля.

В связи с этим ключевым требованием, предъявляемым к полимерным матрицам, является сохранение функциональной активности биологического агента как в процессе синтеза, так и в условиях длительного функционирования материала в почве. Именно поэтому на практике для инкапсуляции микроорганизмов наибольшее распространение получили методы, позволяющие проводить процесс в мягких условиях: ионное гелеобразование, распылительная сушка и экструзия [3].

Вместе с тем хорошо известно, что синтетические полимеры, в частности полиакрилаты, обладают рядом существенных преимуществ: высокой механической и химической стабильностью, воспроизводимостью свойств от партии к партии, а также простотой химической модификации, позволяющей целенаправленно регулировать их свойства. Кроме того, высокая влагоудерживающая способность акриловых гидрогелей защищает микроорганизмы от высыхания, тем самым повышая их выживаемость [13].

Литературный анализ показывает, что, несмотря на широкое распространение методики инкапсуляции биопестицидов, ее применение с акриловыми полимерами, полученными методом радикальной полимеризации, не изучено и является перспективным направлением для исследований в этой области.

Цель работы – разработка методики получения почвенного кондиционера с высокими сорбционными характеристиками на основе сополимера акриловой кислоты и акриламида, модифицированного биофунгицидом «Триходермин», обеспечивающей сохранение функциональной активности микроорганизма.

Материалы и методы

В работе использовали следующие материалы и реактивы: акриловая кислота (ЗАО «Вектон», Россия), акриламид (ЗАО «Вектон», Россия), N,N′-метиленбисакриламид (ЗАО «Вектон», Россия), персульфат аммония (ООО «ОКТАНТ», Россия), N,N,N′,N′-тетраметилэтилендиамин (Sigma-Aldrich, США), гидроксид калия (ООО «ОКТАНТ», Россия), вода дистиллированная, физиологический раствор (0,9% NaCl, ООО «Гротекс», Россия), этанол 96% (ООО «Химмед», Россия),

биофунгицид «Триходермин», содержащий *Trichoderma harzianum Rifai* $2 \cdot 10^9$ спор/г (ООО «ПК ВАГ», Россия), агар 79 Б.

Методика получения контрольного образца акрилового гидрогеля. Акриловые гидрогели получали методом свободнорадикальной сополимеризации акриловой кислоты (АК) и акриламида (АА) в водной среде в присутствии окислительно-восстановительной системы – персульфата аммония (ПСА) и N, N, N′, N′-тетраметилэтилендиамина (ТМЭД).

Акриловую кислоту нейтрализовали 8 н раствором КОН до степени нейтрализации 0,8. Затем в реакционную смесь последовательно вводили акриламид при массовом соотношении АК: АА=5:1, сшивающий агент N, N′-метилен-бисакриламид (МБА) в количестве 0,1% (мас.) от массы мономеров. Реакцию полимеризации инициировали последовательным добавлением 2% растворов ПСА и ТМЭД в количестве, соответствующем 1% (мас.) каждого инициатора от общей массы мономеров. Общую концентрацию мономеров доводили до 30% (мас.) добавлением дистиллированной воды.

Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 300 об/мин в течение 10 мин, после чего реакционную смесь переносили в чашки Петри и помещали в термостат, нагретый до 30 °С, на 48 ч.

Модификация акриловых гидрогелей биофунгицидом «Триходермин». Введение биофунгицида «Триходермин» в полимерную матрицу осуществляли тремя различными способами:

Схема 1: Образец акрилового гидрогеля синтезировали по методике получения контрольного образца ~~описанной в п. 2.2~~, со следующими изменениями: сразу после завершения полимеризации, которое определяли визуально по прекращению изменений вязкости реакционной смеси и отсутствию экзотермического эффекта, образец извлекали из термостата и погружали в избыток 2% водного раствора биофунгицида «Триходермин» на 48 ч при комнатной температуре. По истечении указанного времени образец извлекали и возвращали в термостат, нагретый до 30 °С, на 48 ч.

Схема 2: Образец акрилового гидрогеля, синтезировали по методике получения контрольного образца ~~описанной в п. 2.2~~. Далее высушенный образец погружали в избыточное количество 2% водного раствора биофунгицида «Триходермин» на 48 ч при комнатной температуре. Затем образец извлекали и повторно термостатировали при 30 °С в течение 48 ч.

Схема 3: Биофунгицид «Триходермин» в количестве 2% (мас.) от массы мономеров вводили непосредственно в реакционную смесь на стадии синтеза до инициирования полимеризации. Далее синтез проводили по методике получения контрольного образца акрилового гидрогеля ~~описанной в п. 2.2~~.

Раствор, содержащий 2% биофунгицида «Триходермин», готовили следующим образом: навеску биофунгицида «Триходермин» массой 20 г. помещали в мерный цилиндр и доводили объём дистиллированной водой до 1 л.

Исследование морфологии поверхности образцов. Исследование морфологии поверхности полученных полимерных образцов проводили на оптическом микроскопе Olympus STM6 в проходящем свете.

Инфракрасная спектроскопия. ИК-спектры образцов гидрогелей и биофунгицида «Триходермин» ~~*Trichoderma harzianum*~~ регистрировали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на спектрометре Bruker TENSOR 37 в диапазоне 4000–600 $см^{-1}$ (разрешение 2 $см^{-1}$, усреднение по 32 сканам). Обработку спектральных данных проводили с использованием программного пакета OPUS.

Исследование сорбционных характеристик материалов. Определение степени набухания свежеприготовленных образцов гидрогелевых материалов проводилось в дистиллированной воде и физиологическом растворе при температуре 25 °С и вычислялась по формуле:

$$Q_t = \frac{m_t - m_0(1-\gamma)}{m_0(1-\gamma)} \quad (1)$$

где m_0 и m_t – масса исследуемого полимерного образца до набухания и в момент времени t соответственно, г; γ – массовая доля влаги в образце до набухания, найденная гравиметрически при высушивании образца до постоянной массы при температуре 120 °С.

Для описания диффузии растворителя в полученные образцы гидрогелей применялась модель Фика [14]:

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = kt^n \quad (2)$$

где Q_t, Q_∞ – степень набухания в момент времени t и равновесная степень набухания соответственно, г/г; k – константа, связанная со

структурой полимерной сетки; n – число, определяющее тип механизма диффузии.

Показатели n и k определяли графическим методом путём преобразования уравнения (2) к линейному виду при выполнении условия: $\lg(Q_t / Q_\infty) \le 0,6$:

$$\lg\left(\frac{Q_t}{Q_\infty}\right) = \lg k + \mathrm{n}\lg t \qquad (3)$$

Исследование параметров сетки полученных акриловых гидрогелей. Золь-фракцию (S) определяли гравиметрически после экстракции навесок гидрогелевых материалов массой m_1 в дистиллированной воде в течение 3 суток для извлечения низкомолекулярных и несшитых компонентов. Далее экстракт отделяли от набухшего образца и высушивали при температуре 120 °С до постоянной массы m_2. Величина S рассчитывалась по соотношению:

$$S = \frac{m_2}{m_1} \qquad (4)$$

где m_1 – масса образца гидрогеля до экстракции, г; m_2 – масса золь-фракции, г.

Степень сшивания j вычислялась по формуле:

$$j = \frac{1}{S + \sqrt{S}} \qquad (5)$$

Долю активных цепей V_c, способных нести нагрузку, определяли по формуле:

$$V_c = \left(1 - S\right)^2 \left(1 - 2Sj\right)\left(1 + JS\right) \qquad (6)$$

Плотность образцов гидрогелей ρ определяли пикнометрическим методом с использованием в качестве рабочей жидкости 96% этанол:

$$\rho = \frac{m_1 \rho_{\text{рж}}}{m_1 + m_2 - m_3} \qquad (7)$$

где m_1 – масса образца в воздухе, г; $\rho_{рж}$ – плотность рабочей жидкости, г/мл; m_2 – масса пикнометра с рабочей жидкостью, г; m_3 – масса пикнометра с рабочей жидкостью и образцом, г.

Объемная доля полимера φ_2 в равновесно набухшем состоянии определяется уравнением [15]:

$$\varphi_2 = \frac{1/\rho_2}{Q_\infty / \rho_1 + 1/\rho_2} \qquad (8)$$

где ρ_1 – плотность растворителя, г/мл; ρ_2 – плотность полимера, г/мл.

Объемная доля растворителя φ_1 вычисляется по уравнению:

$$\varphi_1 = 1 - \varphi_2 \qquad (9)$$

Молекулярная масса между узлами сшивки M_c вычисляется по формуле:

$$\frac{1}{\mathrm{M_c}} = \frac{\left(-V/V\right)\left(\ln(1-\varphi_2) + \varphi_2 + \chi\varphi_2^2\right)}{\varphi_2^{\frac{1}{3}} - \varphi_2/2} \qquad (10)$$

где V – удельный объем полимера, мл/г; V_1 – молярный объем растворителя, мл/моль; χ – параметр Флори–Хаггинса (0,43).

Определение функциональной активности Trichoderma harzianum. Функциональную активность *Trichoderma harzianum* оценивали в составе исходного биофунгицида «Триходермин», а также в гидрогелевых образцах, модифицированных этим препаратом по схемам 1–3. В качестве контроля использовали немодифицированный акриловый гидрогель. Исследование проводили на агаре 79 Б.

Приготовление агара 79 Б осуществлялось следующим образом: K_2HPO_4 – 0,5 г, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,2 г, NaCl – 0,1 г, $CaCO_3$ – следы, дрожжевой экстракт – 1 г, маннит – 10 г, горох – 50 г заливали 1 л дистиллированной водой, отваривали в течение 40 мин и отфильтровывали. Далее добавляли агар в количестве 20 г/л (pH = 7,2), затем стерилизовали в автоклаве при давлении 1 атм (121 °С) в течение 20 мин.

Навески полученных полимерных образцов массой 0,02 г вносили в стерильные чашки Петри и заливали расплавленным агаром, охлажденным до 36 ± 1 °С, равномерно распределяя по дну емкости. После застывания среды чашки инкубировали в перевернутом положении при температуре 24 °С. Учет результатов осуществляли на седьмые сутки, оценивая плотность роста и морфологические особенности колоний *T. harzianum.*

Результаты и обсуждения

В ходе работы были получены образцы почвенного кондиционера на основе полимерной акриловой матрицы с инкапсулированным 2% биофунгицидом «Триходермин». Внешний вид и микрофотографии поверхности синтезированных полимерных образцов почвенных кондиционеров, полученных по схемам 1–3, представлены на рисунке 1.

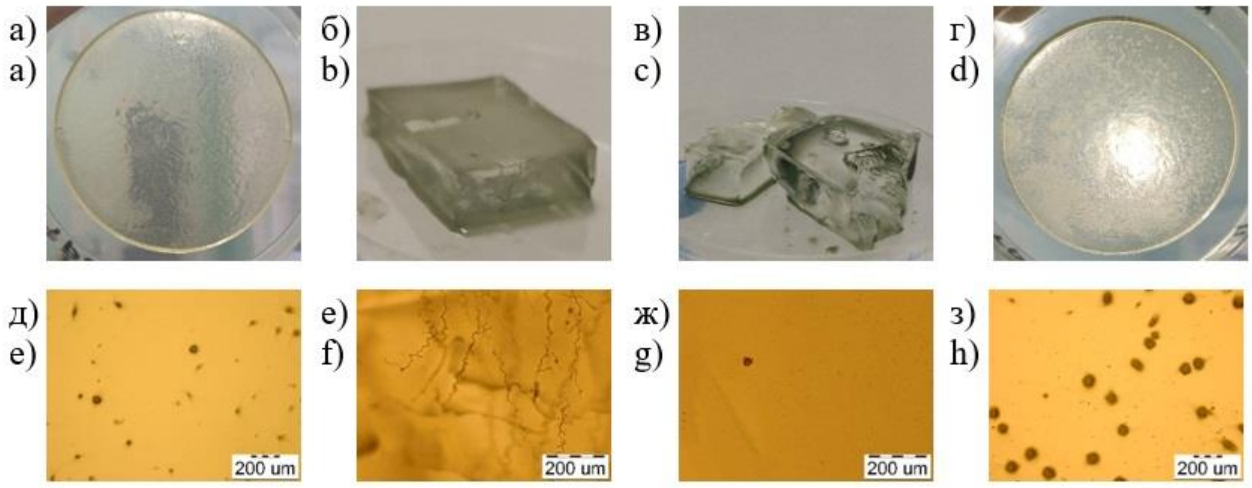


Рисунок 1. Фотографии (а-г) и микрофотографии (д-з) поверхности образцов: а, д – контрольный образец акрилового гидрогеля; б, е – акриловый гидрогель, модифицированный биофунгицидом «Триходермин» по схеме 1; в, ж – акриловый гидрогель, модифицированный биофунгицидом «Триходермин» по схеме 2; г, з – акриловый гидрогель, модифицированный биофунгицидом «Триходермин» по схеме 3.

Figure 1. Photographs (a-d) and micrographs (e-h) of the sample surfaces: a, e – control acrylic hydrogel sample; b, f – acrylic hydrogel modified with the biofungicide Trichodermin according to scheme 1; c, g – acrylic hydrogel modified with the biofungicide Trichodermin according to scheme 2; d, h – acrylic hydrogel modified with the biofungicide Trichodermin according to scheme 3.

Как видно из рисунка 1е, 1ж на микрофотографиях синтезированных полимерных образцов, полученных по схемам 1 и 2, четко визуализируется мицелий и конидии *Trichoderma harzianum*. Введение биофунгицида в реакционную смесь до инициирования полимеризации (схема 3) сопровождается увеличением размера агломератов на поверхности образца до 100 мкм (рисунок 1г, 1з), что может быть связано с агрегацией спор *Trichoderma harzianum* в объёме полимерной матрицы.

ИК-спектры всех исследуемых полимерных образцов (рисунок 2) свидетельствуют об успешной инкапсуляции биофунгицида «Триходермин» в акриловую матрицу. В ИК-спектрах акриловых гидрогелей, модифицированных биофунгицидом «Триходермин» по схемам 1 и 2, наблюдается уширение полосы поглощения в области 3500–3200 $см^{-1}$ и смещение её максимума с 3340 до 3315 $см^{-1}$ по сравнению с контрольным образцом. Данные изменения, вероятно, обусловлены совокупным вкладом двух факторов: присутствием биомассы *Trichoderma harzianum*, характеризующейся собственным поглощением в указанной области (полисахариды и белки клеточной стенки), и увеличением числа межмолекулярных водородных связей в полимерной матрице, вызванным большей продолжительностью термостатирования.

В ИК-спектрах всех модифицированных образцов акриловых гидрогелей присутствует характеристическая полоса поглощения в области 1015 $см^{-1}$, соответствующая группе С–О–Р полисахаридов клеточной стенки гриба *Trichoderma harzianum* [16]. Наименьшая интенсивность данной полосы зафиксирована для образца, синтезированного по схеме 3, что, вероятно, обусловлено отсутствием стадии набухания, которая в схемах 1 и 2 создаёт благоприятные условия для метаболической активности гриба.

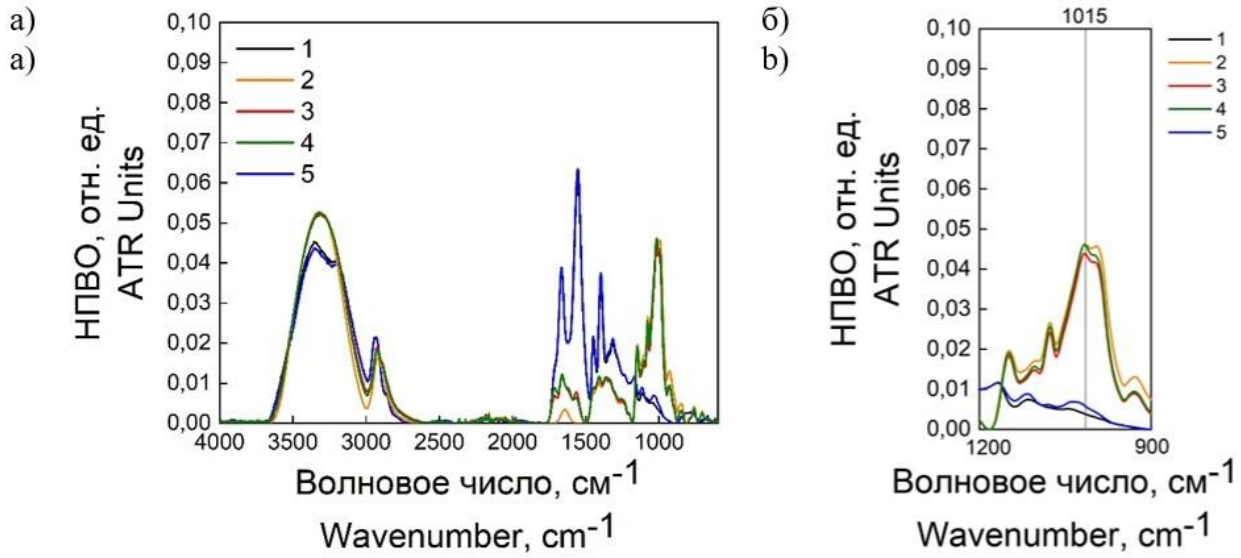


Рисунок 2. ИК-спектры (а) и фрагмент ИК-спектров в диапазоне 900–1200 см⁻¹, иллюстрирующий изменение интенсивности полосы 1015 см⁻¹ (б): 1 – контрольный образец акрилового гидрогеля; 2 – биофунгицид «Триходермин»; 3 – акриловый гидрогель, модифицированный биофунгицидом «Триходермин» по схеме 1; 4 – акриловый гидрогель, модифицированный биофунгицидом «Триходермин» по схеме 2; 5 – акриловый гидрогель, модифицированный биофунгицидом «Триходермин» по схеме 3.

Figure 2. IR spectra (a) and a fragment of the IR spectra in the 900–1200 cm⁻¹ range illustrating the change in the intensity of the 1015 cm⁻¹ band (b): 1 – control acrylic hydrogel sample; 2 – biofungicide «Trichodermin»; 3 – acrylic hydrogel modified with "Trichodermin" biofungicide (Scheme 1); 4 – acrylic hydrogel modified with "Trichodermin" biofungicide (Scheme 2); 5 – acrylic hydrogel modified with "Trichodermin" biofungicide (Scheme 3).

На рисунке 3 представлены результаты инокуляции биофунгицида «Триходермин», содержащего споры *Trichoderma harzianum*, контрольного образца акрилового гидрогеля, а также гидрогелей, модифицированных биофунгицидом «Триходермин» по схемам 1–3 на агаре 79 Б.

Отсутствие роста на контрольном образце (рисунок 3 а) подтверждает отсутствие внешнего загрязнения в ходе анализа, что обеспечивает достоверность полученных результатов. Активный рост зелёной биомассы *Trichoderma harzianum* (рисунок 3б) подтверждает высокую биологическую активность биофунгицида «Триходермин».

Для образцов, модифицированных по схемам 1 и 2, наблюдался сплошной рост колоний *Trichoderma harzianum* по всей поверхности чашки Петри (рисунок 3в, 3г), что обусловлено особенностями технологического процесса, при котором гидрогели погружали в избыточное количество 2% раствора биофунгицида с высокой концентрацией спор (20 г на 1 л), что исключало возможность контролируемой абсорбции биофунгицида полимерной матрицей.

Изменение цвета колоний у образца, модифицированного биофунгицидом «Триходермин» по схеме 2, вероятно, связано с особенностью технологического процесса, для которого характерно двухэтапное высушивание гидрогеля при 30 °С в течение 48 ч. Хотя данная температура является оптимальной для роста *Trichoderma harzianum*, резкие перепады температуры и влажности, вероятно, вызывают осмотический стресс и замедляют развитие гриба, что проявляется в серовато-зелёной окраске колоний, характерной для молодых культур [17].

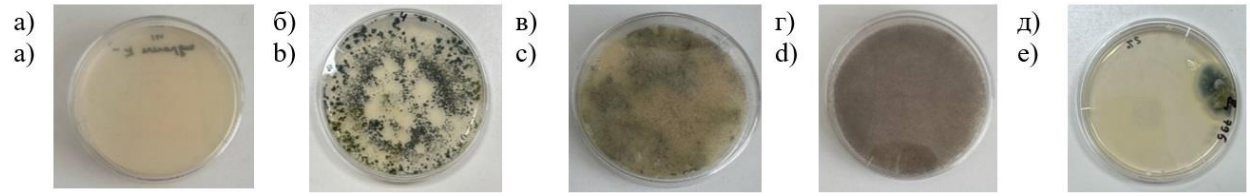


Рисунок 3. Фотографии результатов инокуляции акрилового гидрогеля (а), биофунгицида «Триходермин» (б), акриловых гидрогелей, модифицированных биофунгицидом «Триходермин» по схеме 1 (в), 2 (г), 3 (д) на агаре 79 Б

Figure 3. Photographs of the results of inoculation of acrylic hydrogel (a), biofungicide “Trichodermin” (b), acrylic hydrogels modified with biofungicide “Trichodermin” according to scheme 1 (c), 2 (d), 3 (e) on agar 79 B

В образце, полученном по схеме 3 (рисунок 3 д), также визуализируется рост *Trichoderma harzianum,* но с меньшей интенсивностью. Это, вероятно, связано с более глубокой иммобилизацией спор в объеме полимерной матрицы, что обусловливает пролонгированный механизм высвобождения мицелия из полимерной матрицы.

Исследование степени набухания полученных полимерных материалов проводилось в дистиллированной воде (рисунок 4 а) и физиологическом растворе (рисунок 4б). Сорбционные характеристики всех образцов проявляют одинаковую тенденцию к набуханию как в дистиллированной воде, так и в физиологическом растворе.

Наибольшей способностью к набуханию в исследуемых растворах обладает образец акрилового гидрогеля, модифицированный биофунгицидом «Триходермин», по схеме 3. Снижение степени набухания, наблюдаемое у образцов акриловых гидрогелей, полученных по схемам 1 и 2, вероятно, связано с увеличенным временем сушки, что способствует образованию дополнительных водородных связей в полимерной матрице и как следствие, уплотнению полимерной сетки.

Расчёты сорбционных характеристик полученных акриловых гидрогелевых материалов представлены в таблице 1.

Для контрольного образца и акрилового гидрогеля, модифицированного биофунгицидом «Триходермин» по схеме 3, значение показателя n удовлетворяет условию: $0,5 < n < 1$, что характерно для механизма аномальной диффузии, когда скорость релаксации полимерной сетки и скорость диффузии растворителя сопоставимы.

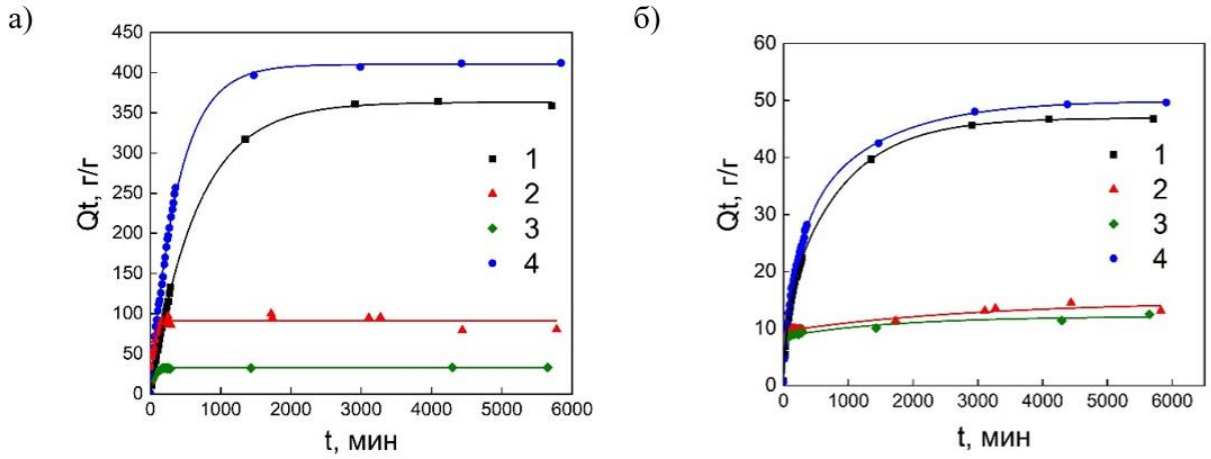


Рисунок 3. Зависимость степени набухания образцов акриловых гидрогелей от времени в дистиллированной воде (а) и в физиологическом растворе (б): 1 – контрольный образец акрилового гидрогеля; 2 – акриловый гидрогель, модифицированный биофунгицидом «Триходермин» по схеме 1; 3 – акриловый гидрогель, модифицированный биофунгицидом «Триходермин» по схеме 2; 4 – акриловый гидрогель, модифицированный биофунгицидом «Триходермин» по схеме 3

Figure 4. Dependence of the degree of swelling of acrylic hydrogel samples on time in distilled water (a) and in saline (b): 1 – control acrylic hydrogel sample; 2 – acrylic hydrogel modified with "Trichodermin" biofungicide (Scheme 1); 3 – acrylic hydrogel modified with "Trichodermin" biofungicide (Scheme 2); 4 – acrylic hydrogel modified with "Trichodermin" biofungicide (Scheme 3).

Таблица 1.

Сорбционные характеристики контрольного образца акрилового гидрогеля и акриловых гидрогелей, модифицированных биофунгицидом «Триходермин» по схемам 1–3.

Table 1.

Sorption characteristics of the control sample of acrylic hydrogel and acrylic hydrogels modified with the biofungicide "Trichodermin" according to schemes 1–3.

Образец Sample	Дистиллированная вода Distilled water				Физиологический раствор Saline solution			
	Q∞, г/г	n	k	R^2	Q∞, г/г	n	k	R^2
Контроль | Control	365	0,86	0,003	0,9995	45	0,53	0,025	0,9975
1	100	~~0,43~~ 0,57	~~0,099~~ 0,059	~~0,9872~~ 0,9943	15	0,12	~~0,384~~ 0,392	~~0,8615~~ 0,9892
2	33	~~0,33~~ 0,32	~~0,174~~ 0,177	1	13	-	-	-
3	410	0,67	0,011	0,9928	50	0,53	0,025	0,9963

Для образцов, модифицированных биофунгицидом «Триходермин» по схемам 1 и 2, значение показателя n < 0,5, что соответствует малой диффузии Фика, при которой скорость проникновения растворителя значительно ниже скорости релаксации полимерной сетки [18]. Это следует из расчетных параметров полимерной сетки, представленных в Таблице 2, где для образцов, полученных по схемам 1 и 2, наблюдается снижение молекулярной массы между узлами сшивки, что приводит к снижению степени набухания и может негативно сказываться на десорбционных свойствах материала.

Для образца гидрогеля, модифицированного по схеме 2 при набухании в физиологическом растворе значения показателей *n* и *k* не были получены, поскольку отсутствовали экспериментальные точки, удовлетворяющие условию $\lg(Qt/Q\infty) \leq 0{,}6$. Это также подтверждается и значительным снижением молекулярной массы между узлами сшивки, см. таблицу 2.

Хорошо известно, что об упорядоченной структуре полимерной сетки свидетельствуют низкая доля золь-фракции и высокая доля активных цепей [19]. Для всех исследуемых полимерных образцов, как видно из таблицы 2, введение биофунгицида «Триходермин» приводит к уменьшению содержания золь-фракции и повышению доли активных цепей полимерной матрицы.

Таблица 2.

Некоторые параметры сетки контрольного образца акрилового гидрогеля и акриловых гидрогелей, модифицированных биофунгицидом «Триходермин» по схемам 1–3.

Table 2.

Some parameters of the grid of the control sample of acrylic hydrogel and acrylic hydrogels modified with the biofungicide "Trichodermin" according to schemes 1–3.

Образец Sample	γ	S	j	Vc	ρ, г/мл	φ_2	φ_1	Mc, г/моль
Контроль | Control	0,45	0,08	2,76	0,58	1,39	0,002	0,998	~~61~~ $11\cdot10^6$
1	0,85	0,03	5,02	0,77	1,03	0,010	0,990	~~19~~ $5\cdot10^5$
2	0,85	0,07	2,89	0,60	0,96	~~0,031~~ 0,032	~~0,969~~ 0,968	~~9~~ $1\cdot10^5$
3	0,38	0,04	3,99	0,70	1,44	0,002	0,998	~~68~~ $15\cdot10^6$

Оптимальное соотношение параметров наблюдается для образца, синтезированного по схеме 3: высокая молекулярная масса между узлами сшивки (Mc=$15\cdot10^6$ г/моль), низкая доля золь-фракции (S=0,04) и высокая доля активных цепей (Vc=0,70). Это свидетельствует о формировании упорядоченной и хорошо развитой полимерной сетки, способной к значительному набуханию (φ_2=0,002), что согласуется с данными по сорбционным характеристикам.

Заключение

В работе проведен анализ получения акрилового почвенного кондиционера по трем методикам, отличающихся способом введения биофунгицида «Триходермин» в полимерную матрицу, и определена схема синтеза, обеспечивающая сохранение функциональной активности микроорганизмов в процессе получения и позволяющая синтезировать материалы с высокими сорбционными характеристиками. Введение биофунгицида «Триходермин» в реакционную смесь на этапе синтеза (схема 3) позволяет не только получить материал с набуханием в дистиллированной воде и физиологическом растворе равным, соответственно, Q_∞=410 г/г и Q_∞ = 50 г/г, сохраняющим функциональную активность микроорганизмов *T. Harzianum* в процессе синтеза, но и регулируемыми параметрами полимерной матрицы: низкой долей золь-фракции (S=0,04) и высокой долей активных цепей (Vc=0,70), обеспечивающие пролонгированное высвобождение спор гриба *Trichoderma harzianum*. Полученные материалы перспективны при дальнейшем исследовании в сельском хозяйстве в качестве почвенных кондиционеров, модифицированных средствами биологической защиты растений для повышения урожайности сельскохозяйственных культур.

Литература

1 Balla A., Silini A., Cherif-Silini H., Chenari Bouket A. et al. Recent advances in encapsulation techniques of plant growth-promoting microorganisms and their prospects in the sustainable agriculture // Applied Sciences. 2022. V. 12. № 18. P. 9020. doi:10.3390/app12189020.

2 Singh G., Paithankar I. Encapsulation of biofertilizers, biopesticides and biocontrol agents. In Sustainable Agriculture Reviews 60: Microbial Processes in Agriculture Cham: Springer Nature Switzerland. 2023. P. 121–150. doi: 10.1007/978–3–031–24181–9_6.

3 De Souza Coelho C.C., da Silva T.B.M., de Lima A.C.P., dos Santos Mota M.F. et al. The role of encapsulation in promoting fungi and bacteria as biopesticides: Insights from a Bibliometric Review // Biocatalysis and Agricultural Biotechnology. 2025. V. 70. P. 103802. doi: 10.1016/j.bcab.2025.103802.

4 Rathore S., Desai P.M., Liew C.V., Chan L.W. et al. Microencapsulation of microbial cells // Journal of food engineering. 2013. V. 116. № 2. P. 369–381. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2012.12.022.

5 Tyśkiewicz R., Nowak A., Ozimek E., Jaroszuk-Ściseł J. Trichoderma: The current status of its application in agriculture for the biocontrol of fungal phytopathogens and stimulation of plant growth // International journal of molecular sciences. 2022. V. 23. № 4. P. 2329. doi: 10.3390/ijms23042329.

6 Guzmán-Guzmán P., Kumar A., de Los Santos-Villalobos S., Parra-Cota F.I. et al. Trichoderma species: Our best fungal allies in the biocontrol of plant diseases – A review // Plants. 2023. V. 12. № 3. P. 432. doi: 10.3390/plants12030432.

7 Ding H., Li X., Wang S., Yang Y. et al. Trichoderma harzianum for the control of agricultural pests: Potential, progress, applications and future prospects // Revista Argentina de Microbiología. 2025. V. 58. № 1. P. 101–118. doi:10.1016/j.ram.2025.09.004.

8 Phuengsanthia K., Bussaman P., Namsena P., Sa-uth, C. Encapsulation of Trichoderma harzianum with sodium alginate and evaluation of efficacy against fungal plant pathogen // Food Agricultural Sciences and Technology. 2024. V. 10. № 3. P. 55–67. doi: 10.14456/fast.2024.20.

9 Malavathu K., Godbole V., Singh A., Chandrika K.P. et al. Porous biopolymer matrices: advanced seed delivery platforms for beneficial microbes to combat Soilborne diseases // ACS omega. 2025. V. 10. № 20. P. 20723–20731. doi:10.1021/acsomega.5c01710.

10 Muñoz-Celaya A.L., Ortiz-García M., Vernon-Carter E.J., Jauregui-Rincón J. et al. Spray-drying microencapsulation of Trichoderma harzianum conidias in carbohydrate polymers matrices // Carbohydrate polymers. 2012. V. 88. № 4. P. 1141–1148. doi:10.1016/j.carbpol.2011.12.030.

11 Martínez-Vela L.D.J., Montero-Cortés M.I., Qui-Zapata J.A., Farias-Cervantes V.S. et al. Gelatin–Chitosan–PVA Hydrogels Incorporating Trichoderma and Their Application in the Control of Phytopathogens // Gels. 2026. V. 12. № 2. P. 144. doi: 10.3390/gels12020144.

12 Bae Y.S., Knudsen G.R. Effect of sclerotial distribution pattern of Sclerotinia sclerotiorum on biocontrol efficacy of Trichoderma harzianum // Applied Soil Ecology. 2007. V. 35. № 1. P. 21–24. doi:10.1016/j.apsoil.2006.05.014.

13 Rahimi Mamaghani K., Alikarami M., Saremi H. Polymeric Hydrogels in Agriculture: Environmental Performance, Sustainability Challenges, and Future Perspectives // ACS Agricultural Science & Technology. 2025. V. 5. № 12. P. 2341–2360. doi:10.1021/acsagscitech.5c00808.

14 Peppas N.A., Franson, N.M. The swelling interface number as a criterion for prediction of diffusional solute release mechanisms in swellable polymers // Journal of polymer science: polymer physics edition. 1983. V. 21. № 6. P. 983–997. doi: 10.1002/pol.1983.180210614.

15 Ganji F., Vasheghani-Farahani S., Vasheghani-Farahani E. Theoretical description of hydrogel swelling: a review // Iranian Polymer Journal. 2010. V. 19. № 5. P. 375–398.

16 Shoaib A., Aslam N., Aslam N. Trichoderma harzianum: adsorption, desorption, isotherm and FTIR studies // The Journal of Animal and Plant Sciences. 2013. V. 23. № 5. P. 1460–1465.

17 Chaverri P., Branco-Rocha F., Jaklitsch W., Gazis R. et al. Systematics of the Trichoderma harzianum species complex and the re-identification of commercial biocontrol strains // Mycologia. 2015. V. 107. № 3. P. 558–590. doi: 10.3852/14–147.

18 Wang J., Wu W., Lin Z. Kinetics and thermodynamics of the water sorption of 2-hydroxyethyl methacrylate/styrene copolymer hydrogels // Journal of applied polymer science, 2008. V.109. № 5. P. 3018–3023. doi: 10.1002/app.28403.

19 Flory P.J. Principles of polymer chemistry. Cornell university press.1953. 672 p.

References

1 Balla A., Silini A., Cherif-Silini H., Chenari Bouket A. et al. Recent advances in encapsulation techniques of plant growth-promoting microorganisms and their prospects in the sustainable agriculture. Applied Sciences. 2022. vol. 12. no. 18. pp. 9020. doi:10.3390/app12189020.

2 Singh G., Paithankar I. Encapsulation of biofertilizers, biopesticides and biocontrol agents. In Sustainable Agriculture Reviews 60: Microbial Processes in Agriculture Cham: Springer Nature Switzerland. 2023. pp. 121–150. doi: 10.1007/978–3–031–24181–9_6.

3 De Souza Coelho C.C., da Silva T.B.M., de Lima A.C.P., dos Santos Mota M.F. et al. The role of encapsulation in promoting fungi and bacteria as biopesticides: Insights from a Bibliometric Review. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology. 2025. vol. 70. pp. 103802. doi: 10.1016/j.bcab.2025.103802.

4 Rathore S., Desai P.M., Liew C.V., Chan L.W. et al. Microencapsulation of microbial cells. Journal of food engineering. 2013. vol. 116. no. 2. pp. 369–381. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2012.12.022.

5 Tyśkiewicz R., Nowak A., Ozimek E., Jaroszuk-Ściseł J. Trichoderma: The current status of its application in agriculture for the biocontrol of fungal phytopathogens and stimulation of plant growth. International journal of molecular sciences. 2022. vol. 23. no. 4. pp. 2329. doi: 10.3390/ijms23042329.

6 Guzmán-Guzmán P., Kumar A., de Los Santos-Villalobos S., Parra-Cota F.I. et al. Trichoderma species: Our best fungal allies in the biocontrol of plant diseases – A review. Plants. 2023. vol. 12. no. 3. pp. 432. doi: 10.3390/plants12030432.

7 Ding H., Li X., Wang S., Yang Y. et al. Trichoderma harzianum for the control of agricultural pests: Potential, progress, applications and future prospects. Revista Argentina de Microbiología. 2025. vol. 58. no. 1. pp. 101–118. doi:10.1016/j.ram.2025.09.004.

8 Phuengsanthia K., Bussaman P., Namsena P., Sa-uth, C. Encapsulation of Trichoderma harzianum with sodium alginate and evaluation of efficacy against fungal plant pathogen. Food Agricultural Sciences and Technology. 2024. vol. 10. no.3. pp. 55–67. doi: 10.14456/fast.2024.20.

9 Malavathu K., Godbole V., Singh A., Chandrika K.P. et al. Porous biopolymer matrices: advanced seed delivery platforms for beneficial microbes to combat Soilborne diseases. ACS omega. 2025. vol. 10. no. 20. pp. 20723–20731. doi:10.1021/acsomega.5c01710.

10 Muñoz-Celaya A.L., Ortiz-García M., Vernon-Carter E.J., Jauregui-Rincón J. et al. Spray-drying microencapsulation of Trichoderma harzianum conidias in carbohydrate polymers matrices. Carbohydrate polymers. 2012. vol. 88. no.4. pp. 1141–1148. doi:10.1016/j.carbpol.2011.12.030.

11 Martínez-Vela L.D.J., Montero-Cortés M.I., Qui-Zapata J.A., Farias-Cervantes V.S. et al. Gelatin–Chitosan–PVA Hydrogels Incorporating Trichoderma and Their Application in the Control of Phytopathogens. Gels. 2026. vol. 12. no. 2. pp. 144. doi: 10.3390/gels12020144.

12 Bae Y.S., Knudsen G.R. Effect of sclerotial distribution pattern of Sclerotinia sclerotiorum on biocontrol efficacy of Trichoderma harzianum. Applied Soil Ecology. 2007. vol. 35. no. 1. pp. 21–24. doi:10.1016/j.apsoil.2006.05.014.

13 Rahimi Mamaghani K., Alikarami M., Saremi H. Polymeric Hydrogels in Agriculture: Environmental Performance, Sustainability Challenges, and Future Perspectives. ACS Agricultural Science & Technology. 2025. vol. 5. no.12. pp. 2341–2360. doi:10.1021/acsagscitech.5c00808.

14 Peppas N.A., Franson, N.M. The swelling interface number as a criterion for prediction of diffusional solute release mechanisms in swellable polymers. Journal of polymer science: polymer physics edition. 1983. vol. 21. no. 6. pp. 983–997. doi: 10.1002/pol.1983.180210614.

15 Ganji F., Vasheghani-Farahani S., Vasheghani-Farahani E. Theoretical description of hydrogel swelling: a review. Iranian Polymer Journal. 2010. vol. 19. no.5. pp. 375–398.

16 Shoaib A., Aslam N., Aslam N. Trichoderma harzianum: adsorption, desorption, isotherm and FTIR studies. The Journal of Animal and Plant Sciences.2013. vol. 23. no. 5. pp. 1460–1465.

17 Chaverri P., Branco-Rocha F., Jaklitsch W., Gazis R. et al. Systematics of the Trichoderma harzianum species complex and the re-identification of commercial biocontrol strains. Mycologia. 2015. vol. 107. no.3. pp. 558–590. doi: 10.3852/14–147.

18 Wang J., Wu W., Lin Z. Kinetics and thermodynamics of the water sorption of 2-hydroxyethyl methacrylate/styrene copolymer hydrogels. Journal of applied polymer science, 2008. vol.109. no.5. pp. 3018–3023. doi: 10.1002/app.28403.

19 Flory P.J. Principles of polymer chemistry. Cornell university press.1953. 672 p.

Сведения об авторах

Ирина В. Крылач аспирант, центр химической инженерии, Университет ИТМО, Кронверкский пр., д. 49, литер А. г. Санкт-Петербург, 197101, Россия, irina-krylach93@mail.ru
https://orcid.org/0009-0007-5224-2190

Майя В. Успенская д.т.н., профессор, институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр., д. 26, Петергоф, Санкт-Петербург, 198504, Россия, mv_uspenskaya@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-2510-2639

Роман О. Олехнович к.т.н., доцент, институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр., д. 26, Петергоф, Санкт-Петербург, 198504, Россия, r.o.olekhnovich@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-6894-1224

Надежда В. Черникова инженер-микробиолог, лаборатория биоразнообразия сельскохозяйственных микроорганизмов, ВНИИ сельскохозяйственной микробиологии, шоссе Подбельского, д. 3, Пушкин-8, г. Санкт-Петербург, 196608, Россия, nv.chernikova@arriam.ru
https://orcid.org/0009-0004-5285-7062

Information about authors

Irina V. krylach postgraduate student, chemical engineering center, ITMO University, Kronverksky Ave., 49, building A, St. Petersburg, 197101, Russia, irina-krylach93@mail.ru
https://orcid.org/0009-0007-5224-2190

Mayya V. Uspenskaya Dr. Sci. (Engin.), professor, institute of chemistry, Saint Petersburg State University, Universitetsky Ave., 26, Peterhof, Saint Petersburg, 198504, Russia, mv_uspenskaya@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-2510-2639

Roman O. Olekhnovich Cand. Sci. (Engin.), associate professor, institute of chemistry, Saint Petersburg State University, Universitetsky Ave., 26, Peterhof, Saint Petersburg, 198504, Russia, r.o.olekhnovich@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-6894-1224

Nadezhda V. Chernikova microbiologist, agricultural microorganism biodiversity laboratory, All-Russian Research Institute of Agricultural Microbiology, Podbelsky highway 3, Pushkin 8, Saint-Petersburg, 196608, Russia, nv.chernikova@arriam.ru
https://orcid.org/0009-0004-5285-7062

Вклад авторов

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

Contribution

All authors are equally involved in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 29/06/2026	**После редакции** 04/08/2025	**Принята в печать** 17/08/2026

Received 29/06/2026	**Accepted in revised** 04/08/2025	**Accepted** 17/08/2026