

КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ: ВЛИЯНИЕ pH, ИОННОЙ СИЛЫ И КАРБАМИДА

© 2024 г. М. Г. Чернышева^{а, *}, Г. Н. Тришкин^а, Д. Е. Савельев^а,
Н. А. Куликова^б, Г. А. Бадун^а

^а *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

^б *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет почвоведения*

119991 Москва, Ленинские горы, 1

**e-mail: chernyshevamg@my.msu.ru*

Поступила в редакцию 21.08.2024 г.

После доработки 22.11.2024 г.

Принята к публикации 20.12.2024 г.

Гуминовые кислоты являются природными полиэлектролитами, проявляющими поверхностно-активные свойства на межфазной границе раствор–органическая жидкость. С помощью меченных тритием веществ, жидкостной сцинтилляционной спектроскопии в варианте сцинтиллирующей фазы и метода висящей капли исследовано влияние pH, ионной силы водного раствора и концентрации в нем карбамида на способность гуминовых кислот диффундировать в органическую фазу, адсорбироваться на границе раздела фаз жидкость–жидкость и снижать на ней межфазное натяжение. Эксперимент проводили при концентрациях гуминовых кислот ниже 100 мг/л, когда они проявляют биологическую активность. Показано, что наиболее высокую поверхностную активность гуминовые кислоты проявляют либо в кислых растворах, либо в слабо солевых растворах в присутствии невысоких (около 0.5 моль/л) концентраций карбамида.

DOI: 10.31857/S2308112024040036, EDN: MCNNHP

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые кислоты (ГК) — фракция гуминовых веществ, растворимая при pH выше 2 [1, 2]. Важной особенностью ГК является стохастичность их образования из продуктов разложения органических остатков. При характеристике ГК важно сохранить их целостность как макромолекулярного соединения. Поскольку свойства ГК определяются преобладающей по массе фракцией, для характеристики ГК используют методы, позволяющие определить среднемассовую молекулярную массу, такие как гель-проникающая хроматография и светорассеяние. ГК обладают высокой полидисперсностью, и, по данным ГПХ, средняя молекулярная масса гуминовых веществ составляет от единиц до десятков тысяч [3–6].

Согласно имеющимся представлениям о групповых свойствах гуминовых веществ в целом и гуминовых кислот в частности, они имеют в составе гидрофобное ядро и гидрофильную периферийную часть [1]. Такое строение позволяет предположить наличие у них поверхностно-активных свойств. Однако измерение поверхностного натяжения на границе с воздухом показало, что снижение поверхностного натяжения происходит

в области концентраций около нескольких г/л [7, 8], в то время как биологическая активность ГК проявляется при концентрациях на несколько порядков меньше. Слабая поверхностная активность не позволяет исследовать коллоидно-химические свойства ГК в области низких концентраций с помощью тензометрии.

Для определения гидрофобности гуминовых веществ применим метод спектрофотометрии [9]. Альтернативой ему является метод радиоактивных индикаторов с применением меченных тритием соединений и жидкостной сцинтилляционной спектроскопии в варианте сцинтиллирующей фазы [10]. Последний также позволяет определить количество ГК в поверхностном слое на границе раздела фаз жидкость–жидкость и тем самым охарактеризовать не только гидрофобность, но и поверхностно-активные свойства вещества. Благодаря низкой энергии бета-частиц трития (максимальная энергия 18.6 кэВ) регистрируемая радиоактивность двухфазной системы водный раствор–органический сцинтиллятор, который не смешивается с водой, определяется концентрацией меченого вещества в объеме органической фазы и его концентрацией в поверхностном слое на границе раздела фаз жидкость–жидкость.

Такой подход применим для определения адсорбции на границе раздела фаз поверхностно-активных веществ в области низкой концентрации, а также биополимеров, в том числе таких как гуминовые вещества [11, 12].

В предыдущей работе с помощью меченных тритием гуминовых веществ из различных источников и метода сцинтиллирующей фазы были изучены закономерности изменения их гидрофобности и способности концентрироваться на границе раздела фаз жидкость–жидкость [10]. Цель настоящей работы состояла в определении взаимосвязи между концентрированием ГК на границе раздела фаз жидкость–жидкость и их способностью снижать поверхностное натяжение на этой границе, а также в выявлении влияния на коллоидно-химические характеристики ГК ионной силы раствора, pH и карбамида как вещества, влияющего на водородные связи в биополимерах. В настоящей работе впервые выявлено влияние указанных параметров в области низких (до 100 мг/л) концентраций ГК и показано, что, в отличие от границы раздела раствор–воздух, на границе раздела водный раствор–толуол наблюдается изменение поверхностного натяжения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе исследовали ГК, выделенные из угля (в скобках указано обозначение препарата): ГК, выделенные из коммерческого препарата “Powhumus” (СНА-Pow); ГК “Сахалинский гумат” (ГК Сахалин); ГК, выделенные из препарата “Иркутский гумат” (ГК Иркутск). Препарат ГК Сахалин, содержащий 98% гуминовых кислот, использовали без дополнительной обработки. Препараты СНА-Pow и ГК Иркутск были предоставлены И.В. Перминовой (Лаборатория природных гуминовых систем, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова).

Введение тритиевой метки в гуминовые кислоты

Тритиевую метку в препараты ГК вводили с помощью термической активации трития, согласно методике, описанной в работе [13]. На стенки цилиндрического реакционного сосуда равномерно наносили 0.8 мл раствора натриевой соли ГК с концентрацией 0.4 мг/мл и высушивали лиофилизацией. Реакционный сосуд с готовой мишенью присоединяли к вакуумной установке для работы с газообразным тритием и вакуумировали. Заполняли систему газообразным тритием до давления 0.5 Па, при этом реакционный сосуд полностью охлаждажали жидким азотом и в течение

10 с нагревали электрическим током вольфрамовую спираль, расположенную в центре сосуда, до температуры 1900 К. После окончания процесса остаточный газ откачивали, заполняли реакционный сосуд воздухом, вещество смывали со стенок раствором 0.01 М NaOH. Для удаления из ГК лабильного трития и низкомолекулярных побочных проводили диализную очистку в течение 30 сут с периодической заменой внешнего раствора (через каждые трое сут) против 0.028 М фосфатного буфера через диализные мембраны с размером пор 2000. С помощью ГПХ было показано, что средняя молекулярная масса гуминовых веществ составляет около 10^4 [10, 14], поэтому проведение диализа в таких условиях не приводит к значительным изменениям состава препарата. Полученные вещества использовали для изучения их коллоидно-химических свойств методом сцинтиллирующей фазы.

Изучение поведения веществ в системе раствор–толуол методом сцинтиллирующей фазы

Для изучения поведения ГК в системе раствор–толуол использовали разработанную ранее методику сцинтиллирующей фазы [10]. Водной фазой служили растворы ГК с добавкой HCl или NaOH для получения нужного значения pH, растворы ГК в фосфатном или боратном буфере и растворы ГК с добавками NaCl или карбамида. К 1 мл раствора меченного тритием вещества с удельной радиоактивностью 37–72 кБк/мл и известной концентрацией добавляли 3 мл раствора 2,5-дифенилоксазола в толуоле (8 г/л). Двухфазную систему выдерживали при 25 °С до тех пор, пока скорость счета бета-излучения трития в системе не переставала меняться (от 2 до 7 сут в зависимости от ионной силы раствора). После наступления равновесия с помощью жидкостного сцинтилляционного спектрометра “RackBeta 1215” (ЛКВ, Финляндия) измеряли скорость счета бета-излучения трития в двухфазной системе (I , имп/с). Затем из системы отбирали 1 мл (V_1) органической фазы в другой флакон, содержащий 1 мл такой же сцинтилляционной жидкости, и измеряли скорость счета в отобранной фракции (I_1) и в остатке двухфазной системы (I_2). Концентрацию ГК в фазе толуола (c_0) и на границе раздела фаз жидкость–жидкость (Γ) определяли по уравнениям

$$c_0 = \frac{I_1}{\varepsilon V_1 a_{уд}}, \quad (1)$$

$$\Gamma = \frac{I - I_1 \frac{V}{V_1}}{\frac{1}{2} \varepsilon a_{уд} S} = \frac{I_2 - I_1 \frac{V - V_1}{V_1}}{\frac{1}{2} \varepsilon a_{уд} S}, \quad (2)$$

где V — объем фазы толуола в двухфазной системе (мл); ε — эффективность регистрации

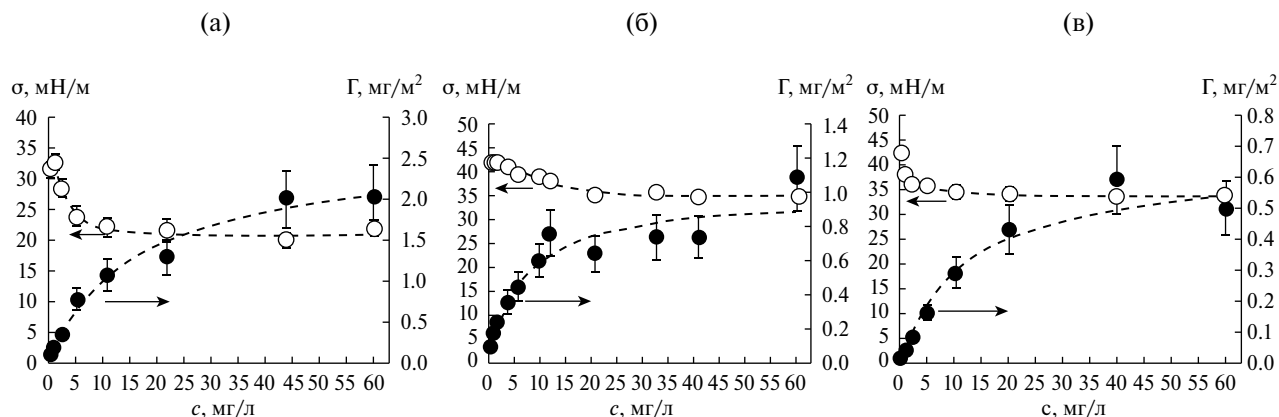


Рис. 1. Изотермы адсорбции (темные точки) и поверхностного натяжения (светлые) СНА-Pow при pH водной фазы 4 (а), 7 (б) и 10 (в). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

бета-излучения трития жидкостным сцинтилляционным спектрометром; $a_{\text{уд}}$ — удельная радиоактивность меченных тритием ГК (Бк/мг); S — площадь границы раздела фаз (м²).

Измерение межфазного натяжения на границе раздела фаз раствор ГК—толуол методом висящей капли

После проведения измерений органическую фазу переносили в кварцевую кювету. Из водной фазы с помощью шприца формировали висящую каплю объемом 6 мкл и измеряли поверхностное натяжение с помощью анализатора краевого угла смачивания “ОСА 15ЕС” (“DataPhysics”, Германия). Каплю фотографировали в режиме “as fast as possible” и определяли поверхностное натяжение согласно уравнению Юнга—Лапласа с помощью программного обеспечения прибора. Измерения проводили в течение 30 мин, за это время межфазное натяжение достигает постоянного значения.

Измерение размера агрегатов ГК в водной фазе методом динамического светорассеяния

Гидродинамический радиус ГК в водном растворе измеряли методом динамического светорассеяния. Кювету с анализируемым раствором помещали в анализатор размера частиц “ZetaSizer Nano ZS” (“Malvern Instruments, LTD”, США). Измерения размеров частиц проводили при 25 °С и угле детектирования 173°. Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения Malvern Instruments. Перед измерением растворы ГК не фильтровали, чтобы избежать адсорбции ГК на фильтрах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние pH и ионной силы на коллоидные свойства гуминовых кислот

В работе определено влияние pH на коллоидно-химические характеристики ГК. В этих исследованиях в качестве водной фазы использовали растворы, pH которых доводили до нужного значения добавкой кислоты или щелочи.

На рис. 1 показаны зависимости адсорбции и поверхностного натяжения СНА-Pow от равновесной концентрации ГК в водной фазе для разных значений pH. Для этого препарата коэффициент распределения составил $(3.6 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ и не зависел от pH и ионной силы раствора при сравнении с ранее полученными для 0.028 М фосфатного буфера [10].

Важно отметить, что на границе раздела с воздухом гуминовые вещества не снижают поверхностное натяжение в области концентраций ниже 100 мг/л [7, 15]. Для границы раздела раствор—органическая жидкость показано, что межфазное натяжение снижается с ростом поверхностной концентрации ГК и перестает меняться, когда адсорбция на межфазной границе достигает постоянного значения. В связи с этим представляется логичным использовать для описания адсорбции ГК классические модели адсорбции. Так как мы рассматриваем молекулярный ансамбль, характеризующийся широким распределением молекул по массам, удобнее выражать адсорбцию в единицах мг/м².

Пунктирными линиями на изотерме адсорбции показана аппроксимация по уравнению, аналогичному уравнению Ленгмюра,

$$\Gamma = \Gamma_{\text{макс}} \frac{c}{1 + c} \frac{K_L}{K_L} \quad (3)$$

с параметрами, приведенными в табл. 1, подбор которых проводили методом наименьших квадратов. Здесь $\Gamma_{\text{макс}}$ — максимальная адсорбция ГК ($\text{мг}/\text{м}^2$), c — равновесная концентрация ГК в водной фазе ($\text{мг}/\text{л}$), K_L — константа, аналогичная константе Ленгмюра ($\text{л}/\text{мг}$).

При низких pH адсорбция была существенно выше, чем при нейтральных и щелочных. В данной работе не рассматривали значения pH, при которых ГК могут выпадать в осадок. Применение боратного буфера в качестве водной фазы привело к увеличению адсорбции ГК на границе раздела фаз жидкость–жидкость почти в 3 раза. Причиной наблюдаемого явления является образование агрегатов ГК [16–18] при компенсации заряда протоном или ионом металла, которые образуются на границе раздела фаз раствор–толуол. При этом межфазное натяжение также сильнее снижается при кислом pH (рис. 1а).

В работе размер агрегатов в водной фазе измеряли методом динамического светорассеяния. Для ГК такой подход применим только для солевых растворов с концентрацией NaCl около 0.15 М. При более высокой ионной силе происходит высаливание ГК, а в растворах с низкой ионной силой (например, 0.028 М фосфатный буфер без добавок NaCl) измерения невозможны из-за высокой флуоресценции ГК. Данные динамического светорассеяния для СНА-Row при концентрации 50 $\text{мг}/\text{л}$ в растворе 0.15 М NaCl с pH 7 представлены на рис. 2.

Влияние NaCl на адсорбцию ГК было исследовано на примере ГК Сахалин. Эксперимент проводили при трех концентрациях ГК (5, 14 и 24 $\text{мг}/\text{л}$) и концентрации соли 0, 0.45 и 0.9%. Результаты эксперимента приведены на трехмерной диаграмме (рис. 3). С результатами измерения адсорбции коррелирует межфазное натяжение: чем выше адсорбция, тем ниже межфазное натяжение.

Как следует из рис. 3, адсорбция ГК увеличивается как с повышением концентрации вещества

Таблица 1. Параметры в уравнении (3) и коэффициент корреляции R для адсорбции СНА-Row при разных значениях pH

pH	$\Gamma_{\text{макс}}$, $\text{мг}/\text{м}^2$	K_L , $\text{л}/\text{мг}$	R
4	2.60	0.061	0.991
7	0.97	0.157	0.948
10	0.65	0.082	0.968
10*	1.79	0.168	0.963

* 0.5 М боратный буфер.

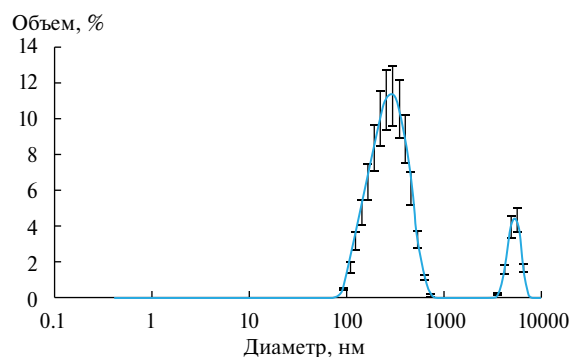


Рис. 2. Кривая динамического светорассеяния СНА-Row при концентрации 50 $\text{мг}/\text{л}$ в растворе 0.15 М NaCl, pH 7.

в растворе, так и с ростом ионной силы. Известно, что при повышенной ионной силе гуминовые вещества лучше поглощаются микроорганизмами [19]. Наши результаты показывают, что с ростом ионной силы поверхностная активность ГК увеличивается, поэтому, вероятно, они лучше адсорбируются на клеточной стенке, а образование “жестких” частиц со средним диаметром порядка 200 нм, по-видимому, позволяет им проще поглощаться.

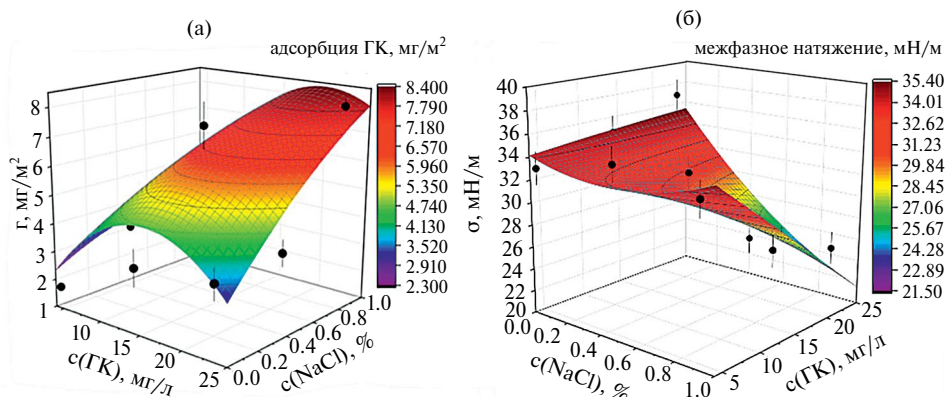


Рис. 3. Зависимости адсорбции (а) и межфазного натяжения (б) от концентрации ГК Сахалин и концентрации NaCl в водной фазе.

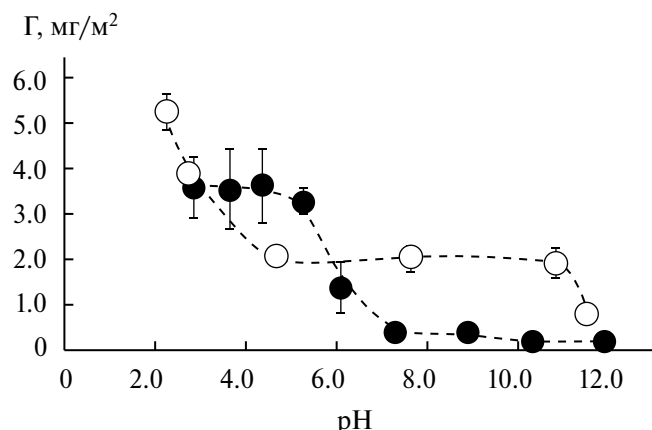


Рис. 4. Зависимость адсорбции от pH для ГК Сахалин (светлые точки) и ГК Иркутск (темные).

Для образцов ГК Иркутск и ГК Сахалин исследованы зависимости адсорбции и распределения от pH при постоянной концентрации в водной фазе, равной 30 мг/л, поскольку изотермы адсорбции гуминовых веществ на границе раздела фаз раствор–органическая жидкость достигают области плато. Отметим, что для препарата ГК Сахалин коэффициент распределения слабо зависел от pH и уменьшался от $(3.6 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ в области кислых и нейтральных pH до $(3.1 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ в области щелочных pH. Для препарата ГК Иркутск коэффициент распределения резко уменьшался от $(2.3 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ при pH 3 до $(3.0 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ при pH 12. Различие может быть связано с количеством карбоксильных групп в составе ГК. По данным ЯМР, образцы ГК Сахалин и СНА-Row характеризуются высоким содержанием карбоксильных групп и высоким отношением О/С [10, 20]. Для гуминовых веществ предложен механизм последовательной диссоциации: когда либо гуминовые вещества сначала растворяются без диссоциации, а на следующей стадии, уже в растворенном виде, диссоциируют на анион и протон, либо растворение происходит сразу посредством диссоциации [21]. Можно предположить, что механизм последовательной диссоциации справедлив для ГК Иркутск. Для данного препарата при низких pH образуются гидрофобные ассоциаты, в которых ГК неполностью диссоциированы, а при переходе к щелочным pH взаимодействие между заряженными частицами ГК ослабевает [22]. ГК Сахалин и СНА-Row сразу диссоциируют на анион и протон, поэтому в эксперименте мы следим только за поведением аниона, так как тритий в ГК находится в СН-положении.

На рис. 4 показана зависимость адсорбции от pH для обоих образцов (концентрация ГК 30 мг/л). Адсорбция препарата ГК Иркутск также

сильнее падала с ростом pH по сравнению с адсорбцией ГК Сахалин.

Для ГК Иркутск зависимость адсорбции от pH была схожа с зависимостью для СНА-Row: высокая адсорбция при pH < 5, затем снижение, связанное с депротонированием карбоксильных групп. Для ГК Сахалин зависимость имела более сложный характер: адсорбция уменьшалась с увеличением pH до 5, не менялась в интервале pH 5–10, оставаясь выше по значению, чем для ГК Иркутск, и при pH > 10 опять понижалась. Для объяснения полученной зависимости было проведено потенциометрическое титрование ГК Сахалин в области от pH 2 до 11. Титрование показало наличие двух точек эквивалентности 4.5 и 8.9, которые соответствуют pK_a карбоксильных и фенольных групп [23, 24]. Таким образом, можно предположить, что в диапазоне pH от 5 до 9 у молекул ГК заряд мало менялся, что объясняет практически постоянное значение адсорбции.

Для обоих препаратов межфазное натяжение мало менялось с изменением pH и составляло 30 ± 3 мН/м для ГК Сахалин и 25 ± 2 мН/м для ГК Иркутск. Соизмеримые значения поверхностного натяжения и различные значения адсорбции ГК на границе раздела фаз могут свидетельствовать о разной структуре ассоциатов ГК: более плотной для ГК Сахалин и менее плотной для ГК Иркутск. Таким образом, поведение ГК на границе раздела фаз раствор–органическая жидкость схоже с адсорбцией белков, когда при образовании плотных слоев (высокой поверхностной концентрации) происходит небольшое изменение поверхностного натяжения [25]. При этом величина поверхностной концентрации ГК определяется значением pH и ионной силой раствора.

Влияние карбамида на коллоидные свойства гуминовых кислот

Поскольку мочеви́на является важнейшим компонентом удобрений, применяемых в сельском хозяйстве [26], следует проанализировать влияние карбамида на коллоидно-химические характеристики гуминовых кислот. Гуминовые кислоты можно рассматривать как макромолекулярные ассоциаты, структура которых поддерживается, в том числе, водородными связями. Влияние карбамида на белки может осуществляться посредством двух механизмов: разрушения внутримолекулярных водородных связей и изменения водного окружения, нарушающего белок-белковые взаимодействия [27–29]. Аналогичное действие следует ожидать у гуминовых веществ. Исследование выполняли на примере ГК Сахалин при концентрации 30 мг/л. При этом к водному раствору ГК добавляли раствор карбамида

с концентрацией от 0.001 до 5 моль/л и проводили эксперимент по методу сцинтиллирующей фазы. Показано, что коэффициент распределения ГК не меняется при добавке мочевины, что косвенно указывает на отсутствие высвобождения компонентов ГК, обладающих большим коэффициентом распределения.

На рис. 5 приведена зависимость адсорбции и поверхностного натяжения от концентрации карбамида в водной фазе.

Наблюдается максимум адсорбции при концентрации мочевины 0.5 моль/л, далее адсорбция ГК понижается, но остается выше, чем для ГК без добавок. Можно предположить, что в данном диапазоне концентраций происходит изменение “конформаций” ГК, аналогично тому, как это имеет место в белках. При концентрации мочевины 0.5 моль/л поверхностное натяжение составило около 26 мН/м. Поверхностное натяжение на границе с толуолом снижалось от 38 до 22 мН/м при увеличении концентрации карбамида до 2.4 моль/л. При высоких концентрациях мочевины поверхностное натяжение снова возрастает, что свидетельствует о связывании поверхностно-активных компонентов, которые, вероятно, выделяются при разрушении водородных связей под действием мочевины. Таким образом, можно предположить, что наибольшей поверхностной активностью будут обладать гуминовые вещества в слабо солевых растворах в присутствии невысоких концентраций карбамида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода радиоактивных индикаторов и тензометрии определены коллоидно-химические характеристики гуминовых кислот. Рассмотрено влияние pH, ионной силы и мочевины на способность гуминовых кислот адсорбироваться на границе раздела фаз раствор–органическая жидкость и снижать межфазное натяжение. Показано, что наиболее высокую поверхностную активность гуминовые кислоты проявляют в кислых растворах, а также в слабо солевых растворах в присутствии невысоких (около 0.5 моль/л) концентраций карбамида. Повышение поверхностной активности ГК в таких растворах будет способствовать их связыванию с поверхностью клеток растений и дальнейшему проникновению в них. Полученные в работе закономерности следует учитывать при использовании гуминовых кислот в качестве компонентов foliarных удобрений в сельском хозяйстве.

Работа выполнена в рамках Госзадания № 122012600116-4 “Получение и использование

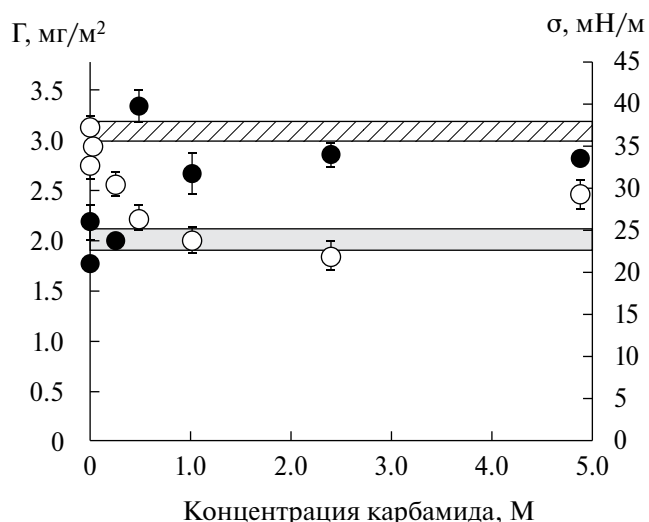


Рис. 5. Зависимость адсорбции (темные точки) и поверхностного натяжения (светлые) на границе раздела фаз раствор ГК–толуол от концентрации карбамида в водной фазе. Горизонтальными линиями показан доверительный интервал адсорбции и поверхностного натяжения ГК без добавок мочевины.

радионуклидов и меченых соединений для целей ядерной медицины, изучения биологически значимых процессов и взаимодействия живых организмов с ионизирующим излучением”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов В.М., Тулина А.С., Семенова Н.А., Иванникова Л.А. // Почвоведение. 2013. № 4. С. 393.
2. Заварзина А.Г., Данченко Н.Н., Демин В.В., Артемьева З.С., Козут Б.М. // Почвоведение. 2021. № 12. С. 1449.
3. Perminova I.V., Frimmel F.H., Kovalevskii D.V., Abbt-Braun G., Kudryavtsev A.V., Hesse S. // Water Res. 1998. V. 32. P. 872.
4. Asakawa D., Iimura Y., Kiyota T., Yanagi Y., Fujitake N. // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. P. 6448.
5. MacKie A.L., Park Y., Gagnon G.A. // J. Environ. Chem. Eng. 2022. V. 10. Art. 108913.
6. Rausa R., Mazzolari E., Calemme V. // J. Chromatogr. 1991. V. 541. P. 419.
7. Yates L.M., Von Wandruszka R. // Soil Sci. Soc. America J. 1999. V. 63. P. 1645.
8. Yonebayashi K., Hattori T. // Sci. Tot. Env. 1987. V. 62. P. 55.
9. Fu H., Liu K., Alvarez P.J.J., Yin D., Qu X., Zhu D. // Chemosphere. 2019. V. 218. P. 922.
10. Chernysheva M.G., Badun G.A., Kulikova N.A., Perminova I.V. // Chemosphere. 2020 V. 238. Art. 124646.

11. Chernysheva M.G., Ivanov R.A., Soboleva O.A., Badun G.A. // Colloids. Surf. A. Physicochem. Eng. Asp. 2013. V. 436. P. 1121.
12. Chernysheva M.G., Badun G.A. // J. Soils Sediments. 2014. V. 14. № 2. P. 280.
13. Badun G.A., Chernysheva M.G., Tyasto Z.A., Kulikova N.A., Kudryavtsev A.V., Perminova I.V. // Radiochim. Acta. 2010. V. 98. P. 161.
14. Kudryavtsev A.V., Perminova I.V., Petrosyan V.S. // Anal. Chim. Acta. 2000. V. 407. P. 193.
15. Chilom G., Bruns A.S., Rice J.A. // Org. Geochem. 2009. V. 40. P. 455.
16. Tombacz E., Meleg E. // Org. Geochem. 1990. V. 15. P. 375.
17. Tombacz E., Rice J.A. // Understanding Humic Substances. Elsevier. 1999. P. 69.
18. Tombacz E. // Soil Sci. 1999. V. 164. P. 814.
19. Kulikova N.A., Perminova I.V., Badun G.A., Chernysheva M.G., Koroleva O.V., Tsvetkova E.A. // Appl. Environ. Microbiol. 2010. V. 76. P. 6223.
20. Zimbovskaya M.M., Polyakov A.Y., Volkov D.S., Kulikova N.A., Lebedev V.A., Pankratov D.A., Konstantinov A.I., Parfenova A.M., Zhilkibaev O.T., Perminova I.V. // Agronomy. 2020. V. 10. P. 1891.
21. Klučáková M., Kolajová R. // React. Funct. Polym. 2014. V. 78. P. 1.
22. Klučáková M., Kargerová A., Nováčková K. // Chem. Papers. 2012. V. 66. P. 875.
23. Klučáková M. // React. Funct. Polym. 2018. V. 128. P. 24.
24. Sumitra P., Sharma T., Saikia D., Saikia P.P., Borah D., Baruah M.K. // Int. J. Plant Soil Sci. 2015. V. 6. P. 218.
25. Tripp B.C., Magda J.J., Andrade J.D. // J. Colloid Interface Sci. 1995. V. 173. P. 16.
26. Swify S., Mažeika R., Baltrusaitis J., Drapanauskaitė D., Barčauskaitė K. // Sustainability. 2024. V. 16. P. 188.
27. Lim W.K., Rösgen J., Englander S.W. // Proc. Nat. Acad. Sci. 2009. V. 106. P. 2595.
28. Gahtori P., Gunwant V., Pandey R. // Chem. Phys. Impact. 2023. V. 7. Art. 100314.
29. Stumpe M.C., Grubmüller H. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 16126.