УДК 536.653:544.723.2.023.2: 54-145.83

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ТОРФЯНЫХ ГУМАТОВ

[1]Парфенова Л.Н., [1]Труфанова М.В., [1,2]Селянина С.Б., [1,2]Боголицын К.Г., [1]Орлов А.С., [3]Стригуцкий В.П.

[1]ФГБУН «Институт экологических проблем Севера» УрО РАН, Архангельск, e-mail: smssb@yandex.ru;

[2]ФГАОУ ВПО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова», Архангельск, e-mail: k.bogolitsin@narfu.ru;

[3]ГНУ «Институт природопользования НАН Беларуси», Минск, e-mail: nature@ecology.basnet.by

С использованием методов динамического светорассеяния и тензиометрии изучено распределение частиц по размерам и поверхностно-активные свойства растворов биополимеров гумусовой природы, экстрагированных из верхового торфа. Установлено, что растворы торфяных гуматов можно отнести к наноразмерным жидкофазным системам. Бимодальность на гистограммах распределения частиц по размерам объясняется динамическим равновесием между отдельными макромолекулами и их ассоциатами. Показано, что в растворах биополимеров гумусовой природы формирование равновесного адсорбционного слоя на границе раздела фаз жидкость – газ протекает в течение 20–24 часов. При этом способность снижать поверхностное натяжение воды торфяных гуматов сопоставима с такими классическими поверхностно-активными веществами, как олеат натрия и абиетат натрия, а кинетические параметры процесса формирования поверхностного слоя на границе раздела фаз жидкость – газ растворов водорастворимых производных биополимеров гумусовой и лигнинной природы близки по значениям.

Ключевые слова: торф, гуматы, гуминовые кислоты, гидродинамические свойства, поверхностная активность

HYDRODYNAMIC AND SURFACE-ACTIVE PROPERTIES OF PEAT HUMUS

[1]Parfenova L.N., [1]Trufanova M.V., [1,2]Selyanina S.B., [1,2]Bogolitsyn K.G., [1]Orlov A.S., [3]Strigutskiy V.P.

[1]Institute of Environmental Problems of the North of the Ural Branch of RAS, Arkhangelsk, e-mail: smssb@yandex.ru;

[2]Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, e-mail: bmvmicha@mail.ru;

[3]Institute for Nature Management NAS of Belarus, Minsk, e-mail: nature@ecology.basnet.by

The distribution of particle size and surface-active properties of solutions of humus biopolymer, extracted from peat were studied using the methods of dynamic light scattering and tensiometry. It was established that solutions of peat humates can be attributed to the nanoscale liquid-phase systems. The bimodality on the histograms of the particle size distribution is explained by dynamic balance between individual macromolecules and their associates. It was shown that the adsorption layer at the interface solution-air is formed for 20–24 hours in the solutions of humus biopolymers. The ability of peat humates solutions to reduce surface tension is comparable with the classical surface-active substances, such as sodium oleate and abietate sodium. Values of kinetic parameters of the process of adsorption layer formation at the interface solutions-air of humus and lignin biopolymers solutions are comparable and close enough.

Keywords: peat, humates, humic acids, hydrodynamic properties, surface activity

Растворы полимеров, как синтетических, так и природных, имеют специфические особенности, отличающие их от растворов низкомолекулярных веществ: высокая вязкость растворов по сравнению с вязкостью растворителя, замедленная диффузия макромолекул, способность к светорассеянию, набухание полимерных молекул. Основная причина этих отличий – разница в размерах молекул растворителя и полимера, а также склонность к образованию ассоциатов даже в очень разбавленных растворах. Ароматические биополимеры лигнинной и гумусовой природы характеризуются наличием как гидрофобного каркаса, так и гидрофильных фрагментов с функциональными группами, способными к ионизации, что предопределяет их поверхностную активность. Структурные единицы ГВ, учитывая их коллоидно-химическую характеристику, являются дифильными молекулами. Поэтому они, как следует из теории коллоидной химии, за счёт сил наведённой индукции могут самопроизвольно образовывать сфероидные ассоциированные коллоидные мицеллы.

К фундаментальным свойствам гуминовых веществ, по мнению И.В. Перминовой [13], относятся: нестехиометричность состава, нерегулярность строения,

гетерогенность структурных элементов и полидисперсность. Спецификой гуминовых веществ является стохастический (вероятностный) характер их структуры, что предопределяет следующие особенности анализа таких объектов: отсутствие адекватных образцов сравнения и необходимость адаптации аналитических методик к полидисперсности и гетерогенности объекта.

В результате многолетних исследований выявлены принципиальные отличия состава и свойств гуминовых веществ торфа от гуминовых веществ, извлекаемых из других природных источников [4, 7–9]. Важнейшая генетическая особенность гуминовых веществ торфа – зависимость их состава и свойств от химического состава растений-торфообразователей, прежде всего от содержания в них лигнина – главного источника ароматических фрагментов торфяного гумуса.

По данным различных исследователей гуминовые кислоты способны снижать поверхностное натяжение на 10–15 мН/м. Не учитывая длительность установления адсорбционного равновесия в растворах высокомолекулярных поверхностно активных соединений, большинство авторов делают вывод об их слабой поверхностной активности [2, 3, 5, 6, 10, 11, 14].

Цель данного исследования – получить информацию о распределении частиц по размерам в растворах торфяных гуматов и оценить их поверхностно-активные свойства.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования в данной работе были использованы торфяные биополимеры гумусовой природы в солевой форме – гуматы натрия, полученные щелочной экстракцией образцов торфа мохового типа (основное растение-торфообразователь – сфагнум), отобранного в районе научно-исследовательского полигона (Иласское олиготрофное болото, расположенное в Приморском районе Архангельской области). Степень разложения торфа 15–20 %, зольность 5,7 %, выход биополимеров гумусовой природы (в пересчете на гуматы) при экстракции 0,1 Н раствором NaOH – 42,4 %. В качестве образца сравнения использовали препарат гуминовых кислот производства фирмы Aldrich.

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики гуматов натрия и гуминовых кислот Aldrich

Образец	Mw, кДа	Mn, кДа	Mw/Mn
Гуматы натрия	19,5	4,4	4,3
Гуминовые кислоты фирмы Aldrich	13,6	3,3	4,1

Размеры частиц в анализируемых растворах определяли методом динамического светорассеяния с помощью анализатора размеров частиц LB-550 фирмы «Horiba». Данный метод определения размеров частиц в растворах основан на измерении спектральных свойств квазиупругого рассеяния света (релеевское рассеяние). Известно, что релеевское рассеяние на частицах, совершающих броуновское движение, сопровождается увеличением ширины спектра исходного излучения – диффузионное уширение. Таким образом, метод позволяет определять коэффициент диффузионного уширения, с последующим расчетом коэффициента диффузии, а значит и размера рассеивающих частиц с использованием уравнения Эйнштейна – Стокса:

$$R_h = kT/6\pi\eta D, \qquad (1)$$

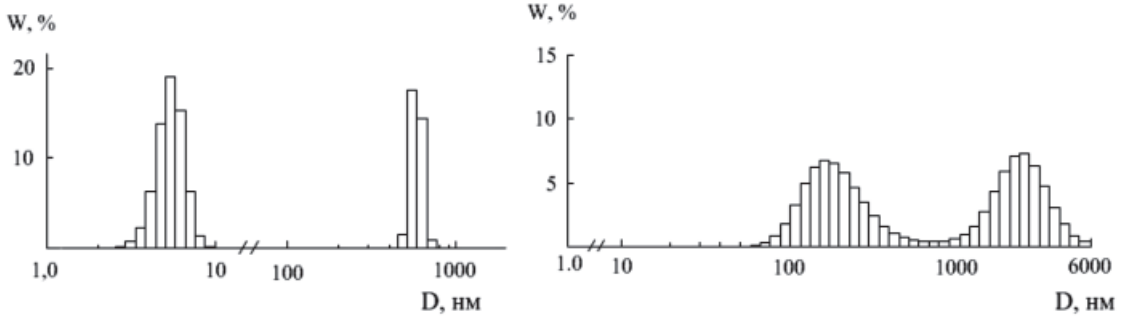
где k – постоянная Больцмана, Дж/К; T – абсолютная температура, К; η – вязкость раствора, Па·с; D – коэффициент диффузии, см^2/с.

Поведение гуматов в растворах на границе раздела фаз жидкость – газ характеризовали по изменению поверхностного натяжения σ растворов, измеренному методом Вильгельми. Данный метод позволяет изучать кинетику образования поверхностного адсорбционного слоя и отличается высокой точностью и воспроизводимостью результатов.

На рис. 1 представлена гистограмма распределения частиц по размерам в зависимости от вклада в рассеяние (W, %) в водных растворах торфяных гуматов. Первое, что необходимо отметить при рассмотрении гистограммы, – это наличие двух мод. Анализируя гидродинамические размеры обеих групп частиц в растворах биополимеров гумусовой природы и сопоставляя их с литературными данными по размерами частиц близких по происхождению и строению растворимых производных биополимеров лигнинной природы [1], можно утверждать, что первая группа частиц представлена отдельными макромолекулами с выраженной полидисперсностью.

Группа частиц, ответственная за появление второй моды на гистограмме, – это ассоциаты макромолекул. Для растворов как синтетических, так и природных полимеров

характерно явление ассоциатообразования. Причем между отдельными макромолекулами в растворе и их надмолекулярными образованиями существует динамическое равновесие, положение которого можно смещать в ту или другую сторону, изменяя, например, термодинамическое качество растворителя.



а б

Рис. 1. Гистограмма распределения частиц по размерам в растворах гуматов натрия: а – при концентрации раствора ниже ККМ; б – при концентрации раствора выше ККМ

Явление ассоциатообразования необходимо тщательно анализировать и учитывать при выборе условий определения молекулярно-массовых характеристик самыми различными методами [12], и особенно теми, которые основаны на измерении коллигативных свойств растворов и фракционировании с помощью различных методов хроматографии, где фактически разделение происходит не по молекулярной массе, а по гидродинамическому размеру.

То, что размеры макромолекул биополимеров гумусовой природы относятся к наноразмерному диапазону, а также наличие второй группы частиц (ассоциатов макромолекул) объясняет появление у растворов полимеров признаков коллоидных систем: способности рассеивать свет, а также проявление поверхностно-активных свойств.

Макромолекулы биополимеров гумусовой природы имеют дифильное строение, обусловленное наличием, с одной стороны, гидрофобного ароматического каркаса, а с другой – пептидных и углеводных фрагментов. Заключение исследователей об их слабой поверхностной активности сделано без учета того факта, что для растворов высокомолекулярных поверхностно-активных соединений, к каким относятся биополимеры гумусовой природы (молекулярная масса составляет 4–25 кДа [4, 8, 13]), в отличие от низкомолекулярных ПАВ, характерна значительная продолжительность установления адсорбционного равновесия.

Часто при измерении поверхностного натяжения растворов полимеров используют сталагмометрический метод, метод максимального давления пузырька и получают при этом заниженные результаты [2, 3, 11], так как в случае применения этих методов невозможно учесть кинетику изменения поверхностного натяжения. В случае длительности установления адсорбционного равновесия более достоверные результаты позволяют получить: метод поднятия жидкости в капилляре, метод Вильгельми (втягивающейся пластинки), метод Дю-Нуи (отрыва кольца, серьги, пластинки).

Основываясь на генетической связи структур биополимеров гумусовой и лигнинной природы [4, 7–9], на наш взгляд, корректно для оценки поверхностно-активных свойств гуматов использовать метод Вильгельми, апробированный ранее на водорастворимых производных лигнина [1, 15]. Например, установлено, что время достижения равновесия на границе раздела фаз жидкость – газ в растворах лигносульфонатов и сульфатных лигнинов определяется концентрацией и изменяется в пределах 3–20 ч [14, 15].

Для получения достоверных данных о поверхностном натяжении провели исследования кинетики процесса адсорбции гуматов из объемной фазы растворов на границу раздела фаз жидкость – газ. Сравнение кинетических зависимостей поверхностного натяжения растворов гуматов натрия различной концентрации, представленных на рис. 2, показывает, что в растворах с высокой концентрацией быстрее происходит снижение поверхностного натяжения и достижение равновесного состояния адсорбционного слоя, чем в растворах с низкой концентрацией.

При изучении кинетики адсорбционных процессов высокомолекулярных ПАВ не применимы классические уравнения адсорбции, справедливые для идеальных процессов. В этой связи для описания

экспериментальных зависимостей $\sigma = f(\tau)$ было использовано модифицированное уравнение [1, 15]:

$$\sigma_\tau = (\sigma_0 - \sigma_p)\exp(-k_c\tau)^n + \sigma_p, \qquad (2)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение растворителя (для водных растворов – воды) мН/м; σ_τ и σ_p – поверхностное натяжение раствора в момент времени τ и в условиях равновесия (статическое значение), мН/м; k_c – константа скорости идеальной адсорбции, $с^{-1}$; а степенной коэффициент n – коэффициент, учитывающий взаимодействия частиц в адсорбционном слое, т.е. отклонение исследуемой системы от идеальности. Разность $\sigma_0 - \sigma_p$ соответствует поверхностному давлению π. Для удобства компьютерных расчетов k_c^n можно выразить через β – коэффициент, представляющий собой сумму констант скоростей адсорбции и десорбции реального процесса.

Теоретически при $n = 1$ соблюдается условие идеальности адсорбционного слоя, что отвечает малым степеням его заполнения, т.е. уравнение (2) переходит в кинетическое уравнение ленгмюровского типа:

$$\sigma_\tau = (\sigma_0 - \sigma_p)\exp(-k_c\tau) + \sigma_p. \qquad (3)$$

Представленные на рис. 2 кинетические кривые хорошо описываются уравнением (2). Самую большую значимость из приведенных параметров имеет коэффициент n, который учитывает взаимодействие адсорбат – адсорбат в пограничном слое. В реальных растворах гуматов коэффициент n в зависимости от концентрации изменяется от 0,27 до 0,12 (табл. 2). То есть даже при разбавлении раствора гуматов до концентрации 0,15 г/л, что в пересчете составляет менее 10^{-5} моль/л, идеальное состояние адсорбционного слоя, описываемое уравнением (3), не достигается, а при повышении степени заполнения адсорбционного слоя взаимодействие между адсорбируемыми молекулами закономерно усиливается.

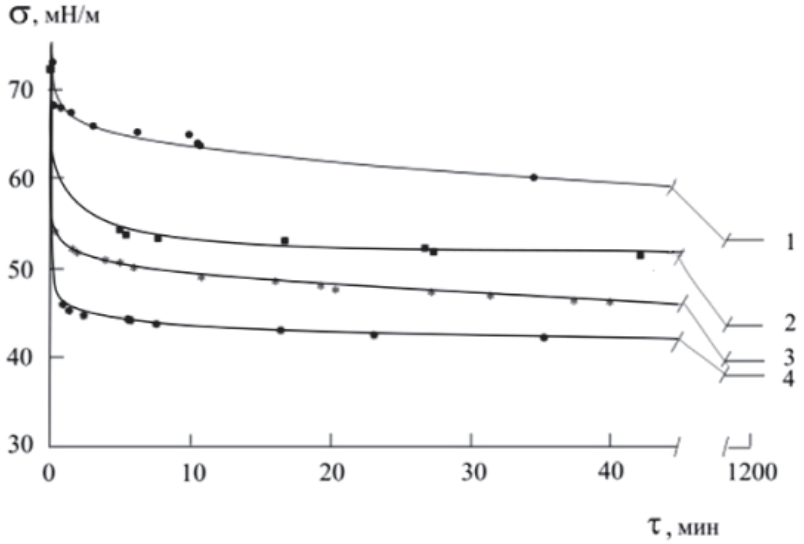


Рис. 2. Кинетические зависимости поверхностного натяжения растворов гуматов натрия с концентрацией: 1 – 0,1; 2 – 1,0; 3 – 10; 4 – 20 г/л

Таблица 2

Коэффициенты уравнений аппроксимации кинетических зависимостей поверхностного натяжения растворов гуматов натрия

Концентрация раствора гуматов натрия, г/л	Коэффициент			
	α, кДж/м²	σ, кДж/м²	β, $с^{-1}$	n
0,1	16,9	55,5	0,12	0,26
1,0	20,8	51,1	0,27	0,24
10	29,9	43,1	0,44	0,21
20	31,4	41,5	0,95	0,13
30	32,4	40,0	1,03	0,12

Скорость достижения адсорбционного равновесия при заданной концентрации раствора определяется коэффициентом β. Согласно данным таблицы скорость перехода молекул из объема раствора в поверхностный слой с повышением концентрации гумата натрия в растворе возрастает. Рост этого показателя по мере заполнения межфазовой границы дополнительно подтверждает сделанный ранее вывод об усилении межмолекулярных взаимодействий в поверхностном слое.

Определенные для растворов торфяных гуматов натрия кинетические параметры процесса формирования адсорбционного слоя на границе раздела фаз жидкость – газ близки к установленным ранее для растворов биополимеров лигнинной природы.

Учитывая то, что для установления равновесного состояния адсорбционного слоя требуется 20–24 часа, измерения поверхностного натяжения растворов гуматов проводили через 24 часа после приготовления растворов.

Были изучены поверхностно-активные свойства гуминовых соединений, полученных из верхового торфа в лабораторных условиях. Проанализированы гуминовые вещества (гуматы), представляющие собой раствор после обработки торфа 0,1 н раствором гидроокиси натрия; гуминовые кислоты, выделенные осаждением 0,1 н раствором соляной кислоты из гуматов; фульвовые кислоты, перешедшие в раствор после выделения гуминовых кислот. Также были изучены поверхностно-активные свойства водно-щелочных растворов гуминовых кислот, производства фирмы Aldrich, полученные из бурых углей.

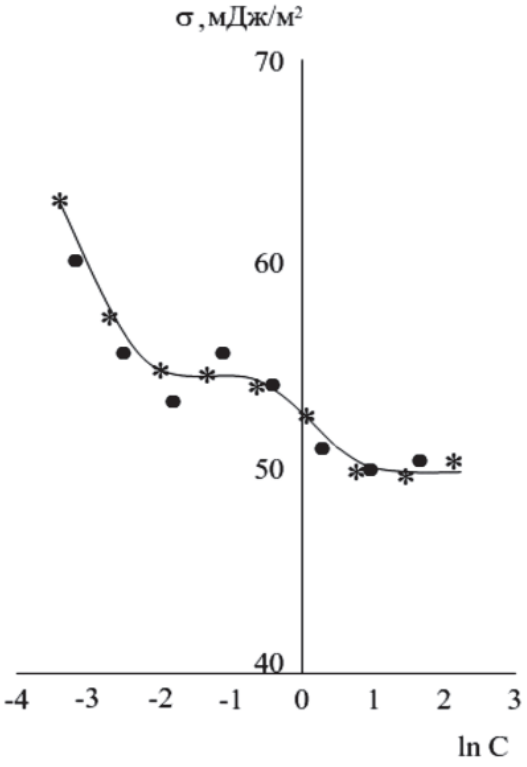


Рис. 3. Концентрационные зависимости поверхностного натяжения растворов ГК: ○ – фирмы Aldrich; • – выделенных из торфа

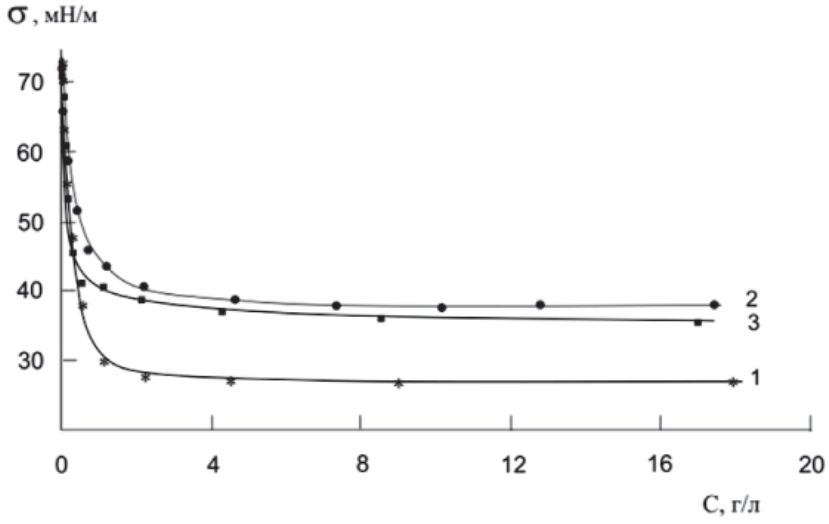


Рис. 4. Концентрационные зависимости поверхностного натяжения растворов: 1 – олеата натрия; 2 – абиетата натрия; 3 – гуматов натрия

На рис. 3 и 4 изображены изотермы поверхностного натяжения гуминовых веществ. В соответствии с рис. 3 равновесное значение поверхностного натяжения водно-щелочных растворов гуминовых кислот, производства фирмы Aldrich, полученных из бурых углей, соответствует значению порядка 50–51 мДж/м^2. Такое же значение

равновесного поверхностного натяжения наблюдается для растворов гуминовых кислот, выделенных нами из торфа в лабораторных условиях (рис. 3). Вместе с тем достижение равновесного состояния системы происходит при близких концентрациях для ГК торфа – 1,2 г/л, для ГК угля – 1,6 г/л.

Поверхностно-активные свойства фракции гуминовых кислот (рис. 3) не столь выражены по сравнению с суммарным образцом (рис. 4), видимо за счет того, что гидрофильно-гидрофобный баланс ГК сдвинут в гидрофобную сторону. Достижение равновесного состояния водно-щелочных растворов гуминовых кислот происходит при концентрации раствора 1,2 г/л. В растворах суммарного образца так называемая ККМ определяется при концентрации 0,3 г/л, а равновесное значение поверхностного натяжения 35 мДж/м^2.

Сравнение концентрационных изотерм поверхностного натяжения растворов гуматов натрия и известных низкомолекулярных мицеллообразующих поверхностно-активных веществ олеата натрия и абиетата натрия, приведенных на рис. 4, показывает, что в области низких концентраций (до 0,01 г/л) изотерма гуматов близка к изотерме олеата натрия, а при концентрациях 0,1–0,25 г/л – приближается к значениям, характерным для абиетата натрия. Таким образом, по способности снижать поверхностное натяжение растворителя гуматы натрия близки к абиетату натрия (максимальное снижение поверхностного натяжения абиетата натрия – 32 мН/м, гумата натрия – 35 мН/м).

Заключение

1. Методом динамического светорассеяния установлено, что растворы торфяных гуматов можно отнести к наноразмерным жидкофазным системам. Бимодальность на гистограммах распределения частиц по размерам объясняется динамическим равновесием между отдельными макромолекулами и их ассоциатами.

2. Показано, что в растворах биополимеров гумусовой природы формирование равновесного адсорбционного слоя на границе раздела фаз жидкость – газ протекает в течение 20–24 часов, что следует учитывать при определении поверхностно-активных свойств.

3. Установлено, что способность снижать поверхностное натяжение воды торфяных гуматов сопоставима с такими классическими поверхностно-активными веществами, как олеат натрия и абиетат натрия, а кинетические параметры процесса формирования поверхностного слоя на границе раздела фаз жидкость – газ растворов водорастворимых производных биополимеров гумусовой и лигнинной природы близки по значениям.

Исследования выполнены при поддержке Программы межрегиональных и межведомственных фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-С-5-1017), Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ № 14-05-90011-Бел_а). Программы ориентированных фундаментальных исследований УрО РАН 12-5-3-008-АРКТИКА, Программы Президиума РАН № 4 (проект № 12-П-5-1021) с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) и ЦКП КТ РФ-Арктика (ИЭПС, ИФПА УрО РАН).

Список литературы

1. Афанасьев Н.И., Тельтевская С.Е., Макаревич Н.А., Парфенова Л.Н Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов. – Екатеринбург, 2005. – 162 с.

2. Вахмистров Д.Б., Зверкова О.А., Дебеец С.Ю., Мишустина Н.Е. Гуминовые кислоты: связь между поверхностной активностью и стимуляцией роста растений // Доклады АН СССР. – 1987. – Т. 293.5. – С. 1277–1280.

3. Горовая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В Гуминовые вещества. – Киев: Наук. думка, 1995. – 304 с.

4. Гостищева М.В., Федько И.В., Щеголихина А.И. Оценка молекулярных параметров гуминовых кислот торфов, полученных разными способами // Новые достижения в создании лекарственных средств: материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Томск, 2006. – С. 71–74.

5. Ковтун А.И., Хилько С.Л., Рыбаченко В.И. Адсорбционное поведение и реологические характеристики поверхностных слоев гумата натрия на границе раздела жидкость – газ // Химическая технология. – 2009. – № 2. – С. 131–139.

6. Лиштван И. и др. Физико-химическая механика гуминовых веществ. – М.: Наука и техника, 1976. – С. 264.

7. Лиштван И.И. и др. Гуминовые кислоты торфа и препараты на их основе // Природопользование. – 2004. – № 10. – С. 114–119.

8. Лиштван И.И. и др. Фракции гуминовых кислот торфа и их свойства // Природопользование. – 1996. – № 1. – С. 4–6.

9. Лиштван И.И., Бамбалов Н.Н., Тишкович А.В. и др. Гуминовые вещества торфа и их практическое использование // Химия твердого топлива. – 1990. – № 6. – С. 14–20.

10. Лиштван И.И., Капуцкий Ф.Н., Абрамец А.М. и др. // Гуминовые вещества в биосфере: тез. докл. 2-й Всерос. конф. – М.: МГУ им. М.В.Ломоносова, 2003.

11. Мальцева Е.В., Иванов А.А, Юдина Н.В. Особенности адсорбционного взаимодействия гуминовых кислот с биоцидами // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. – № 11. – С. 2175–2179.

12. Орлов Д.С. Химия почв. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 259 с.

13. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: автореф. дис. д-ра хим. наук. – М., 2000.

14. Рябова И.Н., Мустафина Г.А., Аккулова З.Г., Сатымбаева А.С. Поверхностно-активные свойства гуминовых

и сульфохлоргуминовых кислот // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71. – № 5. – С. 716–718.

15. Селянина С.Б., Труфанова М.В., Афанасьев Н.И., Селиванова Н.В. Поверхностно-активные свойства сульфатных лигнинов // Журнал прикладной химии. – СПб., 2007. – Т. 80. – № 11. – С. 1807–1810.

References

1. Afanasev N.I., Teltevskaya S.E., Makarevich N.A., Parfenova L.N Struktura i fiziko-himicheskie svoystva lignosulfonatov. Ekaterinburg, 2005. 162 p.

2. Vahmistrov D.B., Zverkova O.A., Debeets S.Yu., Mishustina N.E. Guminovyie kislotyi: svyaz mezhdu poverhnostnoy aktivnostyu i stimulyatsiey rosta rasteniy // Dokladyi AN SSSR, 1987. T. 293.5. pp. 1277–1280.

3. Gorovaya A.I., Orlov D.S., Scherbenko O.V Guminovyie veschestva Kiev: Nauk. dumka, 1995. 304 p.

4. Gostischeva M.V., Fedko I.V., Schegolihina A.I. Otsenka molekulyarnyih parametrov guminovyih kislot torfov, poluchennyih raznyimi sposobami // Materialyi Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii: Novyie dostizheniya v sozdanii lekarstvennyih sredstv. Tomsk, 2006. pp. 71–74.

5. Kovtun A.I., Hilko S.L., Ryibachenko V.I. Adsorbtsionnoe povedenie i reologicheskie harakteristiki poverhnostnyih sloev gumata natriya na granitse razdela zhidkost – gaz // Himicheskaya tehnologiya, 2009. no. 2. pp. 131–139.

6. Lishtvan I. i dr. Fiziko-himicheskaya mehanika guminovyih veschestv. M.: Nauka i tehnika, 1976, pp. 264.

7. Lishtvan I.I. i dr. Guminovyie kislotyi torfa i preparatyi na ih osnove // Prirodopolzovanie, 2004. no. 10. pp. 114–119.

8. Lishtvan I.I. i dr. Fraktsii guminovyih kislot torfa i ih svoystva // Prirodopolzovanie, 1996. no. 1. pp. 4–6.

9. Lishtvan I.I., Bambalov N.N., Tishkovich A.V. i dr. Guminovyie veschestva torfa i ih prakticheskoe ispolzovanie // Himiya tverdogo topliva, 1990. no. 6. pp. 14–20.

10. Lishtvan I.I., Kaputskiy F.N., Abramets A.M. i dr. // Tez. Dokl. 2-oy Vseros. Konf. «Guminovyie veschestva v biosfere». MGU im. M.V. Lomonosova, 2003. p.

11. Maltseva E.V., Ivanov A.A, Yudina N.V. Osobennosti adsorbtsionnogo vzaimodeystviya guminovyih kislot s biotsidami // Zhurnal fizicheskoy himii, 2009. T.83. no. 11. pp. 2175–2179.

12. Orlov D.S. Himiya pochv. M.: Izd-vo MGU, 1992. 259 p.

13. Perminova I.V. Analiz, klassifikatsiya i prognoz svoystv gumusovyih kislot: Avtoref. dis. dokt. him. nauk. M., 2000.

14. Ryabova I.N., Mustafina G.A., Akkulova Z.G., Satyimbaeva A.S. Poverhnostno-aktivnyie svoystva guminovyih i sulfohlorguminovyih kislot // Kolloidnyiy zhurnal. 2009. T. 71. no. 5. pp. 716–718.

15. Selyanina S.B., Trufanova M.V., Afanasev N.I., Selivanova N.V. Poverhnostno-aktivnyie svoystva sulfatnyih ligninov // Zhurnal prikladnoy himii. S-Pb, 2007. T.80. no. 11. pp. 1807–1810.

Рецензенты:

Новожилов Е.В., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой биотехнологии и биотехнических систем, Институт естественных наук и технологий С(А)ФУ, г. Архангельск;

Айзенштадт А.М., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой композиционных материалов и строительной экологии, Институт строительства и архитектуры С(А)ФУ, г. Архангельск.

Работа поступила в редакцию 27.12.2014.