

На правах рукописи

Мальцева Елизавета Владимировна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ
КАУСТОБИОЛИТОВ, И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С БИОЦИДАМИ**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Томск 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии нефти Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
Юдина Наталья Васильевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Колпакова Нина Александровна

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Бурмистрова Татьяна Ивановна

Ведущая организация: Государственное учебно-научное
учреждение Химический факультет
Московского государственного
университета имени М.В. Ломоносова

Защита состоится 02.12.2010 г. в ___ часов в ауд. ___ на заседании
диссертационного совета Д 212.267.06 в Томском государственном
университете по адресу 634050, г.Томск, пр.Ленина, 36, факс (3822)529895

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского
государственного университета

Автореферат разослан 26.10.2010 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
кандидат химических наук,
доцент



Т.И. Изаак

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Одной из фундаментальных проблем химии растворов природных многоатомных молекул является установление взаимосвязи между их структурой и физико-химическими свойствами. Представителями таких высокомолекулярных соединений являются гуминовые кислоты (ГК) – природные органические матрицы с широким спектром функциональных групп. ГК содержатся в высоких концентрациях в различных видах твердых каустобиолитов (торфах, углях и др.), а также в почве и водоемах и благодаря разнообразию их физико-химических свойств играют важную роль в защите окружающей среды, особенно от действия органических токсичных молекул – биоцидов (гербицидов, пестицидов, фунгицидов и др.). В результате антропогенного фактора регулярное применение биоцидов в сельском хозяйстве и деревообрабатывающей промышленности оказывает токсичное действие на объекты окружающей среды. При этом почва и водоемы выступают либо в качестве приемника биоцидов, где они разлагаются и откуда постоянно перемещаются с водными потоками в растения и живые организмы; либо в качестве хранилища, где некоторые из биоцидов могут находиться продолжительное время без разложения.

Необходимость изучения состава и свойств ГК, обеспечивающих реабилитацию загрязненных почв и вод, растет в связи с увеличением разнообразия и стабильности применяемых биоцидов. К настоящему времени подробно изучены комплексобразующие свойства ГК по отношению к тяжелым металлам и сделаны попытки анализа их взаимодействия с ароматическими углеводородами и наиболее распространенными видами гербицидов. При этом мало уделялось внимания изучению влияния структуры и свойств ГК на их связывающую способность. Поэтому актуальной задачей является установление взаимосвязи между составом, физико-химическими свойствами ГК и их взаимодействием с биоцидами.

Кроме того, возможность использования ГК в качестве детоксицирующих агентов при рекультивации загрязненных сред требует разработки методов получения гуминовых препаратов путем направленной модификации их функционального состава и физико-химических свойств. Одним из методов решения данной проблемы является механоактивация (МА) твердых каустобиолитов с применением щелочного реагента, что позволит получить модифицированные ГК, физико-химические свойства которых ранее не изучались.

Целью работы является установление связи между структурно-групповым составом, физико-химическими свойствами гуминовых кислот различной природы, модифицированных в результате механоактивации твердых каустобиолитов, и их взаимодействием с биоцидами.

Для достижения поставленной цели определены следующие **задачи**:

- Изучить влияние условий модификации гуминовых кислот, выделенных из механоактивированных твердых каустобиолитов различной

природы, на их кислотно-основные свойства и поведение в процессе электровосстановления кислорода в зависимости от рН среды;

- исследовать влияние условий модификации гуминовых кислот, выделенных из механоактивированных твердых каустобиолитов различной природы, на их поверхностно-активные свойства;
- исследовать адсорбционные свойства гуминовых кислот по отношению к биоцидам на примере стандартного образца гуминовых кислот ГФК Aldrich;
- изучить взаимодействие модифицированных гуминовых кислот, выделенных из верхового торфа после механоактивации, с некоторыми биоцидами и оценить токсичность образованных комплексов: гуминовые кислоты - биоцид.

Научная новизна работы

Впервые показано, что механоактивация каустобиолитов в присутствии щелочного реагента способствует увеличению количества кислородсодержащих функциональных групп в гуминовых кислотах, при этом диссоциация карбоксильных групп углеводородных цепей снижается для гуминовых кислот торфов и усиливается для гуминовых кислот бурого угля.

Впервые установлено, что модифицированные гуминовые кислоты проявляют иницирующие свойства в процессе электровосстановления кислорода в щелочной среде и ингибирующие – в нейтральной и кислой средах.

Впервые выявлено, что адсорбция смеси биоцидов стандартным образцом гуминовых кислот ГФК Aldrich выше адсорбции биоцидов в отдельности, при этом максимальная адсорбция гуминового препарата соответствует его критической концентрации мицеллообразования. Показано, что модификация гуминовых кислот приводит к снижению критической концентрации мицеллообразования.

Впервые установлена взаимосвязь между функциональным составом, физико-химическими свойствами модифицированных гуминовых кислот и их взаимодействием с биоцидами. Показано, что механоактивация верхового торфа со щелочным реагентом позволяет получить модифицированные гуминовые кислоты с высокой связывающей и детоксицирующей способностью по отношению к биоцидам.

Практическая значимость результатов

Модифицированные гуминовые кислоты в малых концентрациях обладают высокими ассоциирующими свойствами по отношению к биоцидам, что может помочь при очистке водных и почвенных сред от токсичных веществ.

Установленная зависимость между функциональным составом, физико-химическими свойствами модифицированных гуминовых кислот и их взаимодействием с биоцидами может служить основой в разработке препаратов нового поколения с биостимулирующими и защитными

функциями в окружающей среде, в восстановлении почв после природных катаклизмов, в особенности, пожаров.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Зависимость кислотно-основных, иницирующих и ингибирующих свойств модифицированных гуминовых кислот различных каустобиолитов от условий их модификации и pH среды.
2. Зависимость поверхностно-активных свойств модифицированных гуминовых кислот различных каустобиолитов от условий их модификации.
3. Результаты адсорбционных свойств стандартного образца гуминовых кислот ГФК Aldrich по отношению к индивидуальным биоцидам и их смеси.
4. Результаты исследований взаимодействия ципроконазола и тебуконазола с исходными и модифицированными гуминовыми кислотами верхового торфа.

Работа выполнена в рамках стипендиальной программы для студентов DAAD (2006 г., Берлин, Германия), а также в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИХН СО РАН на 2007 – 2009 гг. по теме: «Исследование устойчивости и закономерностей превращений углеродсодержащих газов и компонентов каустобиолитов (нефтей, битумов, углей, торфа и др.) под воздействием электрической, механической и магнитной энергий», ГР № 01.2007 04215, и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг., мероприятие 1.2.1; ГК от 27.08.2009г. П1128Б.

Апробация работы. Основные положения работы докладывались на V и VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск 2004, 2005), Всероссийской конференции молодых ученых «Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии» (Томск, 2006), Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2007), V Всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ» (Уфа, 2008), VI Международном симпозиуме «Контроль и реабилитация окружающей среды» (Томск, 2008), III Международной конференции «Фундаментальные основы механохимической технологии» (Новосибирск, 2009), V Всероссийской конференции «Гуминовые вещества в биосфере» (Санкт-Петербург, 2010), II Российско-Корейской конференции «Современные проблемы химии и биотехнологии природных соединений» (Новосибирск, 2010), V Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2010), VIII Международной конференции «Биоантиоксидант» (Москва, 2010).

Публикации. По материалам работы опубликовано 5 статей в журналах, включенных в список ВАК, и 10 тезисов в трудах международных и всероссийских конференций.

Структура и объем работы. Работа изложена на 127 страницах, содержит 9 таблиц и 30 рисунков. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы из 138 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, перечислены полученные новые результаты, их научная и практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведена общая характеристика состава и физико-химических свойств ГК каустобиолитов различной степени преобразованности, показаны особенности их структурных превращений при модификации сырья методом МА. Рассмотрены способы насыщения окружающей среды биоцидами и взаимодействие биоцидов с ГК в почвенной среде. Описаны основные способы оценки взаимодействия ГК с биоцидами. Сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе приводится описание объектов и методов исследования. Источниками ГК являются каустобиолиты, различающиеся степенью разложения и гумификации органического вещества (ОВ): торф верховой 5% (ГКВ1), торф низинный (ГКН1) 29 % и бурый уголь (ГКУ1). Содержание влаги в образцах – 12 – 20 %. В качестве образца сравнения были использованы стандартные гуминовые кислоты из бурого угля (ГФК) (фирма «Aldrich», марка *Pcode*: 22709097 53680-50G).

Механоактивация каустобиолитов проводилась в мельнице-активаторе планетарного типа АГО-2С (разработка ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск) в двух режимах: режиме измельчения без реагента (образцы ГКВ2, ГКН2, ГКУ2) и режиме диспергирования в присутствии сухого NaOH (чда) в количестве 3 % (образцы ГКВ3, ГКН3, ГКУ3). Частота вращения барабанов - 1820 об/мин⁻¹ и центростремительное ускорение - 600 м/с². Мелющими телами являлись стальные шары диаметром 8 – 10 мм. Масса шаров при загрузке одного барабана – 0,2 – 0,5 кг, навеска каустобиолита – 15 – 20 г. Время обработки каустобиолитов - 2 минуты.

После предварительного удаления липидов и водорастворимых компонентов из образцов каустобиолитов общепринятым методом выделяли ГК 0,1 н раствором NaOH и последующим осаждением 10 %-ным раствором HCl.

Исследования структурных особенностей исходных и модифицированных образцов ГК проводили методами элементного анализа, ЯМР ¹³C-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии с использованием сорбента сефадекс G-75. Физико-химические свойства ГК изучались методами потенциометрического титрования, отрыва кольца (Дю Нуи) и вольтамперометрическим методом катодного электровосстановления кислорода (ЭВ O₂). Исследования взаимодействия биоцидов - ципроконазола (ЦК), тебуконазола (ТК), пропиконазола (ПК), иргарола 1051 (Ирг.), ДЦОИТ - с образцами ГК проводились методами твердофазной экстракции (ТФЭ),

хромато-масс-спектрометрии (ХМС), флуориметрии и измерения электрической проводимости. Исследование детоксицирующих свойств модифицированных ГК по отношению к биоциду ТК проводили на микромицетах почвенной вытяжки в жидкой среде Раймонда.

В третьей главе приведено обсуждение результатов исследований влияния МА твердых каустобиолитов на состав и физико-химические свойства модифицированных ГК.

Содержание ГК повышается с увеличением степени преобразованности органического вещества торфов. В исходных образцах их выход составляет из верхового торфа 4 % (ГКВ1), низинного – 23 % (ГКН1). Исследованный бурый уголь содержит до 9 % образца ГКУ1. МА каустобиолитов приводит к значительному увеличению количества извлекаемых образцов ГК. При МА каустобиолитов без реагента выход ГКВ2 и ГКУ2 повышается в 2 раза и составляет 8,3 и 17,3 %, соответственно. Применение щелочного реагента в процессе МА каустобиолитов способствует значительному увеличению количества извлекаемых модифицированных образцов: ГКВ3 – в 2,7 раза и ГКУ3 – в 4,5 раза. Таким образом, под действием механических сил щелочной гидролиз обеспечивает деполимеризацию лигноцеллюлозных материалов, а также приводит к разупорядочению структуры и повышению выхода и реакционной способности гуминовых остатков. Исследование влияния МА на элементный состав полученных модифицированных ГК торфов показало, что величина атомных отношений Н/С увеличивается в ряду ГКВ3 > ГКВ2 > ГКВ1 и, наоборот, снижается для ГКН3 < ГКН2 < ГКН1. Это свидетельствует о том, что механическое воздействие на верховые торфа с меньшей степенью преобразованности органического вещества приводит к увеличению количества насыщенных связей в макромолекулах ГК в отличие от ГК более преобразованных низинных торфов. Для модифицированных образцов ГК бурого угля это отношение практически не отличается от исходных ГКУ1 и ГФК Aldrich. Таким образом, при МА каустобиолитов вследствие неравномерного распределения внутренних напряжений или локализации энергии удара на отдельных участках цепей макромолекул ГК возникают критические напряжения, в результате которых происходит разрыв химических связей, что приводит к образованию активных частиц (свободных радикалов, ионов или ион – радикалов).

Анализ **фрагментного состава модифицированных ГК** проводили по результатам ^{13}C ЯМР – спектроскопии. Данный метод дает информацию о преобразованиях структуры ГК после модификации по сравнению с исходными образцами. Анализируя полученные данные фрагментного состава ГК различного происхождения видно, что высокой степенью ароматичности обладают образцы ГКУ1, ГФК Aldrich и ГКН1 (табл. 1) с относительно небольшим вкладом углеводных или алкильных фрагментов. Модифицированные ГК различной природы каустобиолитов, претерпевают некоторые структурные превращения по сравнению с исходными ГК. В зависимости от природы источника ГК механическое воздействие

Таблица 1 – Фрагментный состав модифицированных ГК по данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии

Образец	Содержание атома углерода в структурных фрагментах, % отн.				
	$\text{C}_{\text{COOH, C=O}}$	$\text{C}_{\text{Ar, Ar-O}}$	$\text{o-C}_{\text{alk-O, N, C}_{\text{alk-o}}}$	C_{alk}	f_{Ar}
Верховой торф					
B1	12,1	20,8	31,9	35,1	21
B2	13,0	20,8	38,8	27,5	21
B3	9,0	21,2	36,5	33,4	21
Низинный торф					
H1	15,2	28,4	32,8	23,6	28
H2	15,0	31,6	30,1	23,3	32
H3	13,1	33,2	30,9	22,8	33
Бурый уголь					
У1	15,8	39,6	12,2	32,4	40
У2	13,6	44,3	10,2	32,0	44
У3	14,5	41,0	8,5	36,0	41
ГФК Aldrich	18,7	39,8	16,9	24,6	40

приводит к определенным преобразованиям в структуре ГК. В большей степени это отражается во фрагментном составе ГК слабо преобразованного верхового торфа. В ряду $\text{ГКВ1} > \text{ГКВ2} > \text{ГКВ3}$ увеличивается доля $\text{C}_{\text{alk-o}}$ в результате разрыва гликозидных связей и процессов окисления при МА каустобиолитов, и

снижается C_{alk} за счет разрыва углеводородных цепочек в макромолекулах ГК. При этом степень ароматичности остается постоянной.

Модификация ГК низинного торфа и бурого угля приводит к увеличению доли ароматичных фрагментов за счет реакций дегидроконденсации, протекающей под действием механических сил, что обеспечивает повышение их гидрофобного характера.

Результаты гель – хроматографического анализа, свидетельствующие о полидисперсном составе ГК (рис. 1), позволили рассчитать их среднемассовые значения молекулярных масс (M_w).

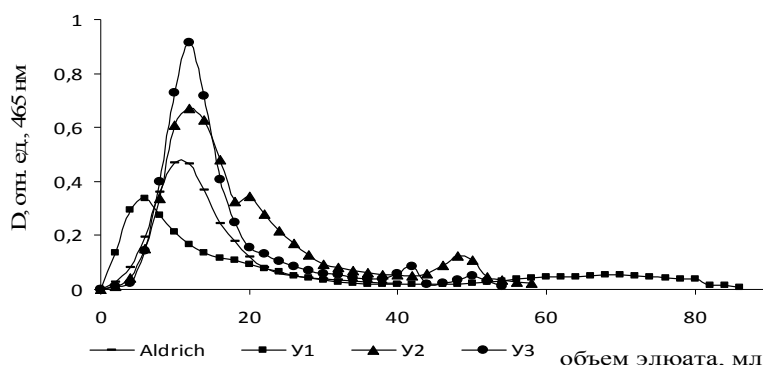


Рисунок 1 – Гель-хроматограмма модифицированных ГК бурого угля и стандартного образца ГФК Aldrich

Наиболее высокими значениями M_w , достигающими 53000-57000 Да, характеризуются ГФК Aldrich, ГК низинного торфа и бурого угля (рис. 2). После МА всех видов каустобиолитов наблюдается снижение M_w в разной степени. Наибольшее понижение M_w отмечено для ГКУ2 (40 %) в отличие от торфяных образцов ГКВ2 и ГКН2 (25 – 30 %). Менее значительно снижается M_w модифицированных ГК, выделенных из каустобиолитов, механоактивированных в присутствии щелочного реагента.

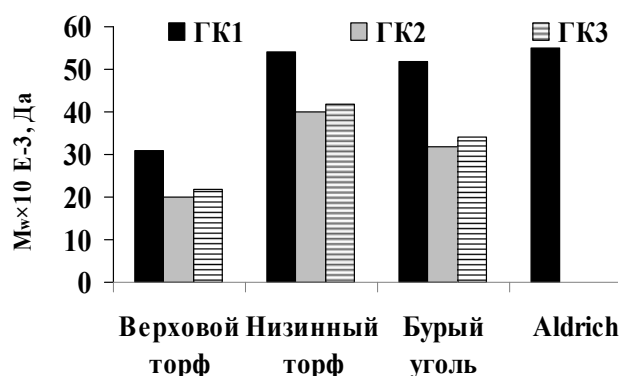


Рисунок 2 – Средние молекулярные массы ГК в зависимости от природы каустобиолитов и условий модификации: ГК1 – из исходного каустобиолита, ГК2 – из каустобиолита после МА, ГК3 – из каустобиолита после МА в присутствии щелочи

Таким образом, в данных условиях преимущественно осуществляется щелочной гидролиз гликозидных связей трудногидролизуемых остатков, за счет которых возрастает количество среднемолекулярной фракции в общей массе ГК.

Кисотно-основные свойства модифицированных ГК определяются наличием различных функциональных групп, основными из которых являются гидроксильные и карбоксильные в ароматическом кольце (ArOH, ArCOOH) и карбоксильные на концах углеводородных цепей (C_nCOOH). Потенциометрическим методом определено содержание функциональных групп в составе фрагментов ГК и рассчитаны константы диссоциации, соответствующие каждому типу групп (табл.2).

Таблица 2 – Содержание кислых ионогенных групп и кажущиеся константы диссоциации модифицированных ГК каустобиолитов различного происхождения

Образец	Содержание функциональных групп, мг-экв/г			Общая кислотность, мг-экв/г	pK _{1д} – C _n COOH	pK _{2д} – ArCOOH	pK _{3д} – ArOH
	C _n COOH	ArCOOH	ArOH				
Верховой торф							
B1	3,2±0,1*	6,2±0,1	9,6±0,3	19,0	3,5	8,3	11,4
B2	3,3±0,1	5,3±0,2	8,2±0,2	16,8	4,0	7,4	10,5
B3	4,5±0,2	5,7±0,1	9,8±0,3	20,0	5,1	7,5	11,2
Низинный торф							
H1	3,1±0,1	6,8±0,1	11,5±0,2	21,4	3,7	8,1	11,4
H2	2,8±0,1	6,3±0,2	11,9±0,3	21,0	4,0	8,0	12,0
H3	3,8±0,2	7,8±0,2	13,4±0,3	25,0	4,0	8,3	11,3
Бурый уголь							
У1	0,8±0,1	4,8±0,2	9,3±0,2	14,9	4,5	7,1	11,3
У2	0,8±0,1	5,1±0,1	9,8±0,2	15,7	4,1	7,0	11,3
У3	1,1±0,1	6,5±0,2	10,3±0,4	17,9	3,7	7,6	11,8
ГФК Aldrich	2,3±0,1	6,1±0,3	10,5±0,2	19,0	4,2	8,1	11,1

* - Указан доверительный интервал, m = 3, P = 0,95

По данным табл. 2 видно, что МА каустобиолитов способствует изменению количества функциональных групп ГК по сравнению с исходными образцами в зависимости от их природы. В модифицированных

ГК всех каустобиолитов после МА со щелочным реагентом наблюдается увеличение общего содержания кислых групп, кроме ArCOOH-групп в образце ГКВ3. МА торфов без реагента снижает содержание указанных групп в ГКВ2 и ГКН2. Однако в образце из угля ГКУ2 при тех же условиях наблюдается увеличение их количества. В связи с этим следует отметить, что МА каустобиолитов оказала меньшее влияние на повышение содержания функциональных групп в составе фрагментов ГК по сравнению с действием щелочного механохимического гидролиза.

Содержание кислых групп не всегда пропорционально средним значениям констант диссоциации (рК), что свидетельствует о существенных различиях в строении макромолекул ГК. Сила кислоты, определяемая данной константой диссоциации, зависит от природы заместителей и связана как с их полярностью, так и со степенью их ненасыщенности, а также с расстоянием между заместителями и карбоксильной группой. Анализируя полученные данные кажущихся констант диссоциации для каждого типа функциональных групп фрагментов ГК, приведенные в таблице 2, показывают, что модификация ГК торфов приводит к ослаблению кислотных свойств карбоксильных групп ГК, расположенных на концах углеводородных цепочек. Обратный эффект наблюдается для бурого угля: сила кислот увеличивается после модификации ГК, что объясняется более короткими алифатическими цепями с функциональными группами на концах, чем в структуре ГК торфов. Кислотные свойства групп ArOH и ArCOOH фрагментов ГК усиливаются только для ГКВ2 и ГКВ3. Неоднозначное влияние оказала МА торфов без реагента на величину pK_{3d} модифицированных ГК: сила кислотных свойств увеличивается для образца ГКВ2 и, наоборот, кислотные свойства ослабляются для ГКН2.

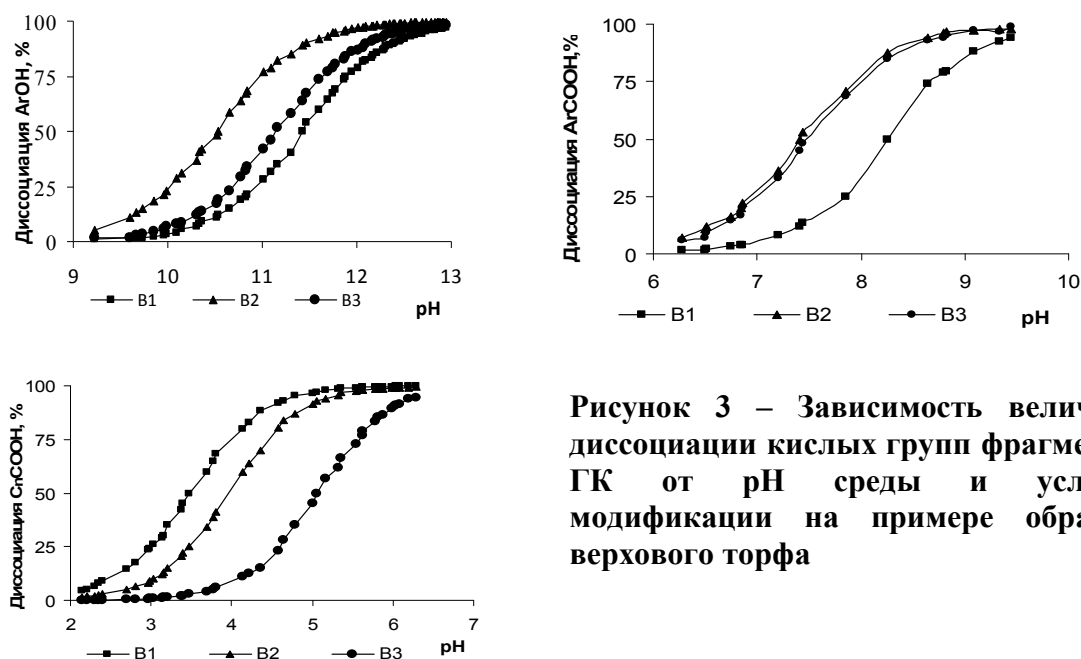


Рисунок 3 – Зависимость величины диссоциации кислых групп фрагментов ГК от рН среды и условий модификации на примере образцов верхового торфа

Исследовано влияние условий модификации ГК различного происхождения на диссоциацию их ионогенных групп (рис.3).

В исходном образце ГКВ1 наиболее полная их диссоциация происходит при крайних значениях pH: в более щелочной среде - группы ArOH и ArCOOH фрагментов ГК, в кислой среде - C_nCOOH. После модификации ГК функциональные группы более полно диссоциируют в области, расположенному ближе к нейтральному диапазону pH. (рис. 3).

Рассчитанные значения энергии диссоциации (ΔF) свидетельствуют, что максимальной их величиной в макроструктурах ГК характеризуются группы ArOH, что согласуется с литературными данными (рис. 4).

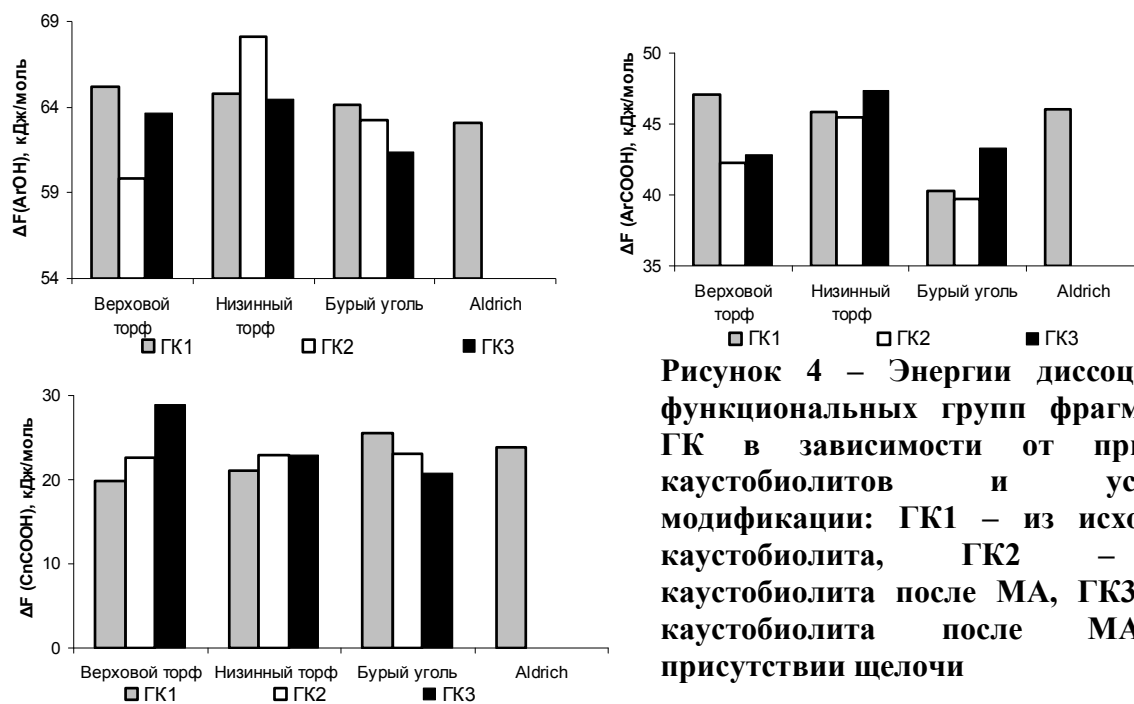


Рисунок 4 – Энергии диссоциации функциональных групп фрагментов ГК в зависимости от природы каустобиолитов и условий модификации: GK1 – из исходного каустобиолита, GK2 – из каустобиолита после МА, GK3 – из каустобиолита после МА в присутствии щелочи

Величина энергии диссоциации ΔF функциональных групп ArOH, ArCOOH и C_nCOOH фрагментов исходных ГК для всех видов каустобиолитов колеблется в узком диапазоне: 64 – 66, 40 – 47 и 20 – 24 кДж/моль, соответственно. С повышением степени преобразованности органического вещества каустобиолитов ΔF (ArOH, ArCOOH) исходных образцов в ряду ГКВ1 > ГКН1 > ГКУ1 снижается, облегчая процесс диссоциации соответствующих групп и увеличивается для C_nCOOH-групп.

Поэтому можно констатировать, что наиболее активными группами в ГК угля по сравнению с исходными торфяными образцами, принимающими участие в ионообменных процессах, являются ArCOOH и ArOH, для торфов - C_nCOOH.

Из рис. 4 видно, что МА верхового торфа привела к снижению энергии диссоциации групп ArOH и ArCOOH в составе фрагментов ГКВ2 и ГКВ3, но при этом способствовала увеличению ΔF (C_nCOOH). В результате МА бурого угля ΔF уменьшилась для групп ArOH и C_nCOOH в модифицированных образцах ГКУ2 и ГКУ3.

Не оказала существенного влияния МА низинного торфа на величину ΔF всех типов кислых групп в образцах ГКН2 и ГКН3.

Таким образом, влияние МА на кислотно-основные свойства модифицированных ГК будет зависеть от природы каустобиолитов, в которых формируется определенная микроструктура полиэлектролитов. Ионизированные функциональные группы фрагментов ГК с фиксированными зарядами стремятся принять определенное положение в пространстве, которое характеризуется некоторой энергией электростатического взаимодействия с противоионами. Таким образом, варьируя полученными результатами, можно выбирать условия модификации ГК с получением препаратов, обладающих определенным кислотно-основным характером.

Поверхностно-активные свойства модифицированных ГК. Методом отрыва кольца получены зависимости поверхностного натяжения от концентрации исходных и модифицированных ГК различных каустобиолитов, подверженных МА (рис. 5). Изотерма каждого образца ГК $\sigma = f(C)$ состоит из двух участков. На начальном участке поверхностное натяжение монотонно уменьшается по мере увеличения концентрации. Далее характер ее зависимости при определенной критической концентрации ГК резко меняется – значения поверхностного натяжения остаются постоянными.

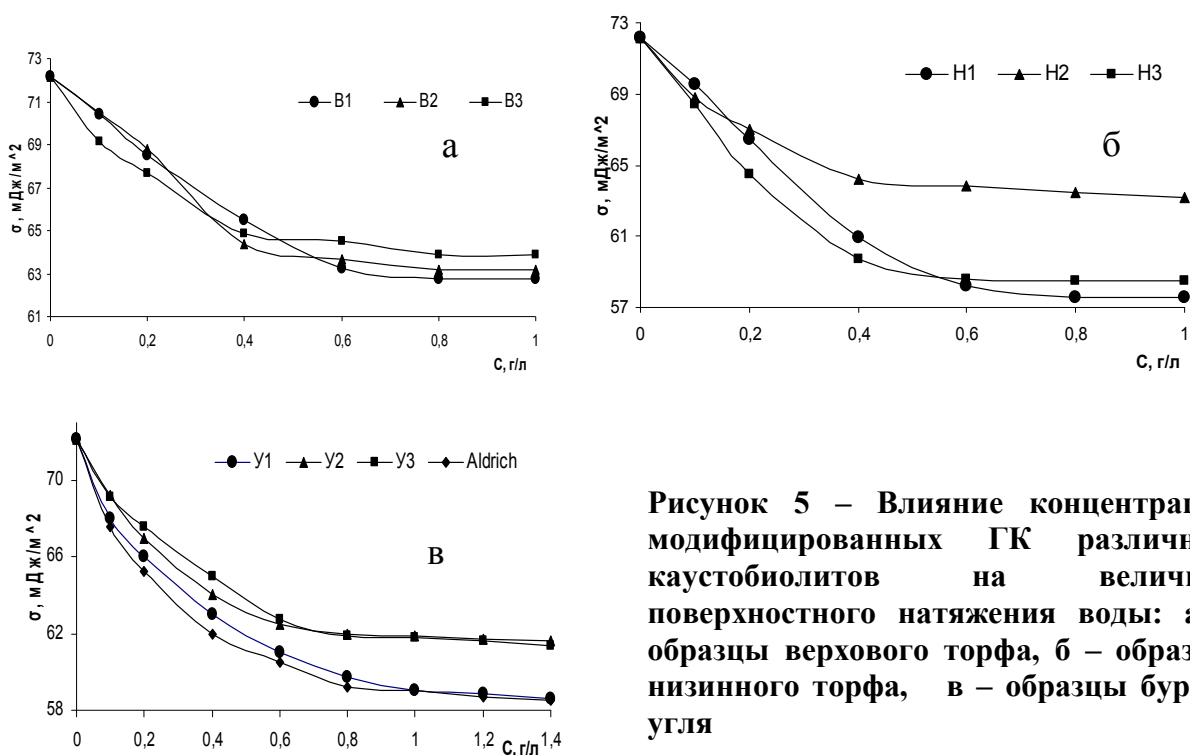


Рисунок 5 – Влияние концентрации модифицированных ГК различных каустобиолитов на величину поверхностного натяжения воды: а – образцы верхового торфа, б – образцы низинного торфа, в – образцы бурого угля

Это связано с тем, что при определенной величине критической концентрации ГК в системе формируются мицеллы из макромолекул, не обладающие поверхностной активностью и не вызывающие дальнейшего снижения поверхностного натяжения растворителя на границе раздела фаз.

Амфифильный характер строения ГК способствует формированию супрамолекулярных агрегатов – мицелл за счет ассоциации относительно малых гетерогенных молекул за счет слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

По данным рис. 5 видно, что модифицированные ГК менее эффективно снижают поверхностное натяжение воды. Такое поведение связано со снижением средней молекулярной массы, а также с увеличением количества ионизированных функциональных групп. При этом формирование мицелл происходит при меньшей концентрации модифицированных ГК по сравнению с необработанными образцами.

Определяющим фактором при формировании мицелл является гидрофильный характер макромолекул ГК. Согласно литературным данным, снижение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) обусловлено наличием в гидрофильной части молекулы протоно-донорных групп О-Н и N-Н. Тогда в макромолекулах образуются внутримолекулярные водородные связи, в результате чего происходит перетягивание противоионов ГК (Na^+) из диффузной части двойного электрического слоя мицелл в слой Штерна и уменьшение количества диссоциируемых функциональных групп, в основном C_nCOOH , так как они обладают наиболее сильными кислотными свойствами по сравнению с остальными группами ГК. Уменьшение диссоциации макромолекул ГК приводит к снижению в них энергии электростатического отталкивания и в итоге к снижению ККМ образцов ГК, что согласуется с полученными значениями энергий ионизации для C_nCOOH – групп (рис. 3).

Также на изменение ККМ может оказывать влияние гидрофобное взаимодействие макромолекул ГК внутри мицеллы. Однако при высоких концентрациях препарата ГК гидрофобный характер структуры становится менее значимым из-за снижения электростатического отталкивания ионизированных функциональных групп.

Поскольку ГК склонны к мицеллообразованию, для них характерны солюбилизующие свойства. Особое значение эти свойства приобретают при изучении взаимодействия биоцидов с ГК. Растворимость органических соединений резко повышается в присутствии ГК в водных средах. Удержание инородных органических молекул ассоциатами ГК при высоких концентрациях препаратов осуществляется в результате мицеллообразования.

Модификация ГК методом МА каустобиолитов способствует изменению величины их ККМ за счет наличия электрофильных атомов в составе гидрофильной части макромолекул ГК. Увеличение количества функциональных групп модифицированных ГК и снижение их диссоциации в результате внутримолекулярных взаимодействий способствует уменьшению величины ККМ. В результате, связывание биоцидов мицеллами модифицированных ГК может наступать раньше, по сравнению с исходными образцами.

Ингибирующие и иницирующие свойства модифицированных ГК каустобиолитов различного происхождения оценивались методом катодного электровосстановления кислорода по кинетическому критерию антиоксидантной активности K (K АОА), отражающему количество активных кислородных радикалов, взаимодействующих с макромолекулами ГК (рис. 6).

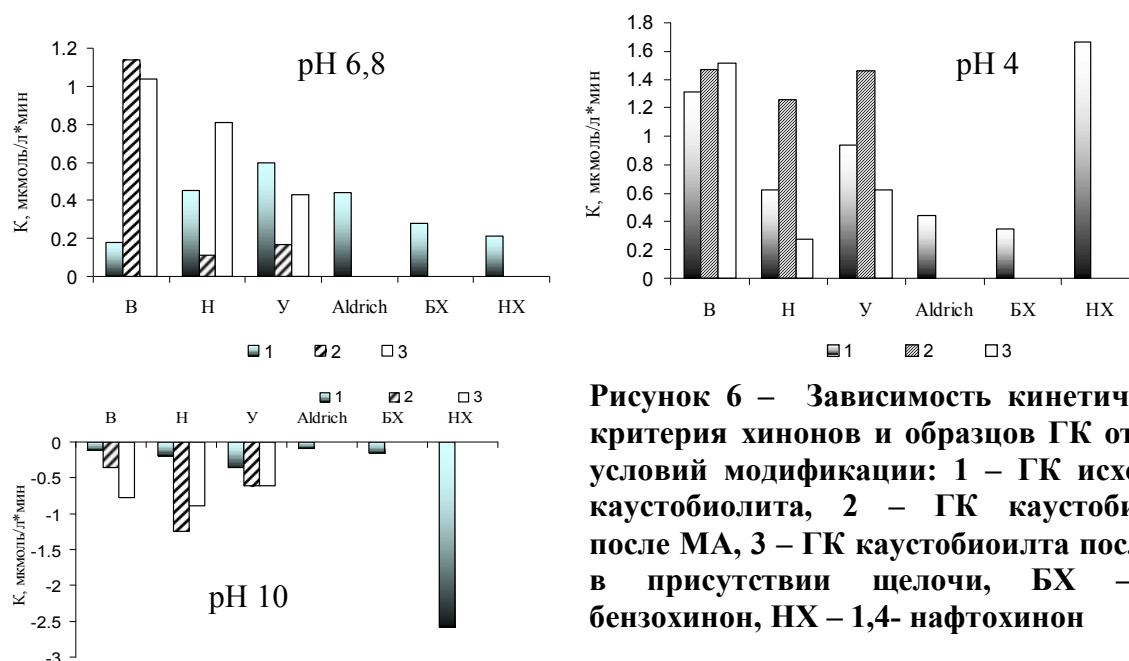


Рисунок 6 – Зависимость кинетического критерия хинонов и образцов ГК от pH и условий модификации: 1 – ГК исходного каустобиолита, 2 – ГК каустобиолита после МА, 3 – ГК каустобиолита после МА в присутствии щелочи, BX – 1,4-бензохинон, HX – 1,4-нафтохинон

Расчет K , мкмоль/(л·мин), проводится по формуле: $K = C_{O_2}^0 \cdot (1 - I/I_0) / t$, где I – ток ЭВ O_2 в присутствии ГК в растворе, мкА; I_0 – ток ЭВ O_2 в отсутствии ГК в растворе, мкА; $C_{O_2}^0$ – исходная концентрация кислорода в растворе, мкмоль/л; t – время протекания процесса, мин. За счет наличия большого количества функциональных групп ГК способны выполнять в определенных условиях роль ингибиторов или инициаторов процесса ЭВ O_2 в различных диапазонах pH. Изменение кинетического критерия K образцов ГК в процессе ЭВ O_2 зависит от природы каустобиолитов, их модификации и pH среды. Согласно литературным данным наиболее реакционноспособными группами в составе ГК, отвечающими за иницирующие и ингибирующие свойства в процессе ЭВ O_2 , являются хиноидные фрагменты. Поэтому в качестве образцов сравнения выбраны 1,4 бензохинон (BX), 1,4-нафтохинон (HX), образующие редокс-пары с гидрохинонами.

Количественной характеристикой окислительной способности хинонов является нормальный редокс-потенциал E^0 . Значение E^0 для BX составляет 0,70 В, а для HX – 0,47 В при pH 7. Хиноны, подобно любому компоненту, имеющему окислительно-восстановительный потенциал, могут усиливать анти- или прооксидантный эффект в зависимости от условий реакции. По данным рисунка 6 видно, что BX превосходит по окислительно-восстановительным свойствам хиноны нафталинового ряда (HX) при pH 6,8, эффективнее ингибируя процесс ЭВ O_2 .

Значения K исходных образцов ГК в нейтральной среде располагается в ряд ГК угля > ГК Aldrich > ГК низинного торфа > ГК верхового торфа (рис. 6). После МА каустобиолитов образцы ГК верхового торфа характеризуются максимальной ингибирующей активностью, что нельзя сказать о ГК низинного торфа и угля. Для этих образцов после МА каустобиолитов без реагента NaOH существенно снижается значение K АОА.

В кислой среде ингибирование процесса ЭВ O_2 хинонами и образцами ГК возрастает в отличие от нейтральной среды (рис. 6). Причем АОА БХ увеличилась незначительно, а значение K НХ увеличивается в 8 раз. Ингибирующая активность стандартного образца ГК Aldrich практически не меняется и остается невысокой как при рН 6,8, так и при рН 4. Максимальное повышение значений K АОА отмечается для ГК верхового торфа.

При рН 10 независимо от типа и МА каустобиолитов образцы ГК и хиноны в разной степени инициируют процесс ЭВ O_2 , регенерируя кислород в электрохимической ячейке. Поскольку в щелочной среде $I > I_0$, кинетический критерий АОА имеет в данной области рН отрицательное значение. По инициирующей способности исходные образцы располагаются в ряд: ГК Aldrich < ГК верхового торфа < БХ < ГК низинного торфа < ГК угля < НХ. Максимальная отрицательная величина кинетического критерия в процессе ЭВ O_2 отмечена для НХ. Механоактивация каустобиолитов вызывает повышение инициирующей способности ГК и в большей степени после МА низинного торфа (рис. 6).

Полученные результаты исследования ингибирующих и инициирующих свойств модифицированных ГК показывают, что МА твердых каустобиолитов способствует изменению количества редокс – активных гуминовых производных за счет наличия функциональных групп, содержащих гетероатомы. Характер данных свойств ГК в различных диапазонах рН аналогичен поведению БХ и НХ.

Согласно литературным данным в щелочной среде проявление инициирующих свойств ЭВ O_2 обусловлено образованием семихинонового радикала, что согласуется с полученными значениями кинетического критерия для БХ и НХ. При этом модифицированные ГК активнее инициируют регенерацию кислорода в электрохимической ячейке. Одной из причин ингибирования процесса ЭВ O_2 образцами ГК при рН < 7, является наличие гидрохинонных фрагментов. При этом МА верхового торфа наиболее эффективно повышает реакционную способность образцов ГК при ингибировании процесса ЭВ O_2 в кислой среде.

В 4 главе приведены результаты исследования взаимодействия биоцидов с образцами ГК.

Постановка эксперимента изучения адсорбционных свойств стандартного образца ГК Aldrich с биоцидами основывалась на комплексном использовании биоцидов в деревообрабатывающей промышленности и сельском хозяйстве. Обычно применяют определенное

сочетание различных типов экотоксикантов, которое обеспечивает максимальный эффект защиты объектов. Поскольку биоциды со временем попадают в почву и различные водоемы, необходимо было оценить поведение каждого биоцида в индивидуальных растворах и в их смеси при контакте с ГК.

Методом ТФЭ и ХМС определено количество несвязанных биоцидов с образцом Aldrich. Согласно рисунку 7 при концентрации ГФК 1 г/л адсорбция биоцидов в смеси составляет 58 – 63 %, кроме ЦК (44 %).

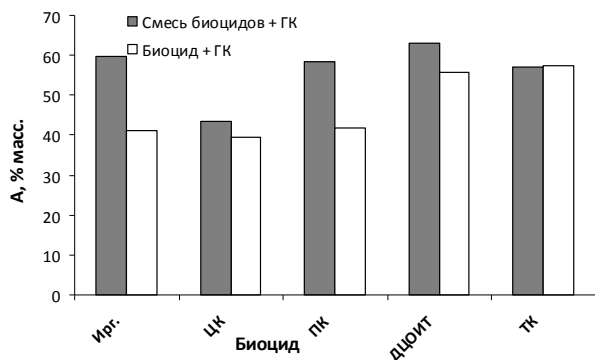


Рисунок 7 – Диаграмма зависимости величины адсорбции раствором стандартного образца ГФК Aldrich (pH 4,0 – 4,5) от типа индивидуального биоцида и каждого биоцида в составе смеси

Значение оптимальной концентрации ГФК в процессе адсорбции (А) позволит определить условия проведения эксперимента, при которой достигается максимальное связывание каждого биоцида, а также рассчитать константы адсорбции.

Зависимость адсорбции смеси биоцидов от концентрации ГФК Aldrich показывает, что существенный рост ее величины наблюдается в интервале концентраций ГФК 0,5-1,0 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации образца ГФК Aldrich влияет на адсорбцию биоцидов (рис. 8). Оптимальной концентрацией ГК для адсорбции биоцидов является 1,0 – 1,5 г/л. Характер кривых зависимостей концентрации ГФК от адсорбции биоцидов практически одинаков. Максимальная величина адсорбции для ЦК составляет всего 60 %, при этом остальные биоциды адсорбируются до 80 – 90 %.

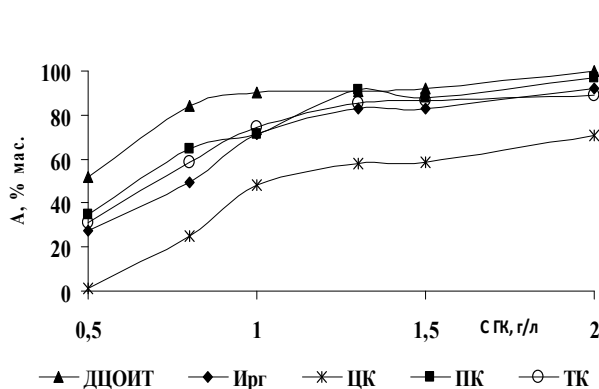


Рисунок 8 – Влияние концентрации стандартного образца ГФК Aldrich на адсорбцию биоцидов в смеси

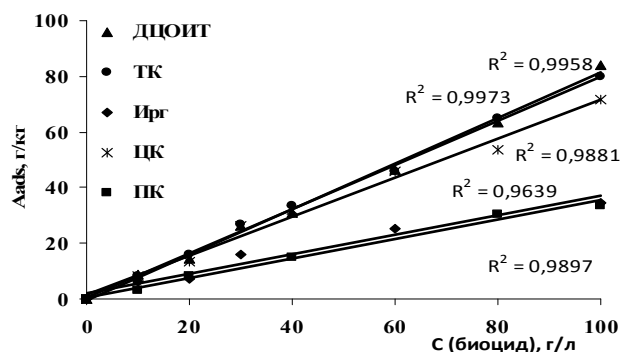


Рисунок 9 – Изотермы адсорбции биоцидов стандартным образцом ГФК Aldrich, T = 25 °C

Согласно классификации Джайлса, полученные изотермы адсорбции биоцидов, представленные на рисунке 9, относятся к Constant-типу (С-тип). Изотермы С-типа показывают, что число адсорбционных центров остается постоянным независимо от количества адсорбированного вещества. Это происходит, когда молекулы растворенного вещества одинаково хорошо поглощаются как на поверхности самого адсорбента, так и на ранее адсорбированном слое. Рассчитанные изотермы адсорбции биоцидов ГФК Aldrich указывают на менее интенсивный характер адсорбции тебуконазола и ципроконазола (рис. 9). По изотермам адсорбции биоцидов стандартным образцом Aldrich были рассчитаны константы связывания.

Таблица 3 – Эмпирические константы Фрейндлиха для биоцидов, адсорбированных стандартным образцом ГФК Aldrich

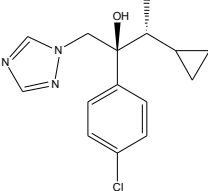
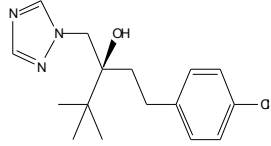
Биоцид	$K_f \times 10^{-5}$, л/кг
ДЦОИТ	$3,5 \pm 0,1^*$
Иргарол 1051	$3,1 \pm 0,2$
Ципроконазол	$3,3 \pm 0,1$
Пропиконазол	$3,5 \pm 0,1$
Тебуконазол	$4,3 \pm 0,1$

* \pm доверительный интервал для $m = 3$, $P = 0,95$

и изотермы адсорбции биоцидов согласуются с мицеллярным строением макромолекул ГК. В результате в ядрах мицелл углеводородные цепи раздвигаются и мицеллы увеличиваются. Солюбилизация в водных растворах поверхностно-активных веществ возрастает с повышением гидрофобности ГФК Aldrich и гидрофильности солюбилизата, обеспечивая встраивание органических экотоксикантов в макромолекулы ГФК. Однако на практике применение ГК высоких концентраций в качестве сорбентов органических экотоксикантов является очень дорогостоящим процессом в связи с переработкой большого количества каустобиолитов. Поэтому необходимо изучить взаимодействие ГК с биоцидами на более низких концентрациях.

Взаимодействие модифицированных ГК с биоцидами. Из биоцидов были выбраны ципроконазол (ЦК) и тебуконазол (ТК) (табл.4), которые проявили различное поведение при взаимодействии со стандартным образцом ГФК Aldrich.

Таблица 4 – Название и структура биоцидов ЦК и ТК

Название	Ципроконазол (ЦК)	Тебуконазол (ТК)
Химическое название по ИЮПАК	2-(4-хлорфенил)-3-циклопропил-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)-бутан-2-ол	п-хлорфенил-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-ил-метил)-пентан-3-ол
Структура		
Растворимость, г/л	0,14 в воде, 230 в ацетоне и метаноле	0,032 в воде, 200 в ацетоне, метаноле

Изучение взаимодействия ГК с биоцидами проводили на концентрациях образцов, приближенных к природным условиям. Исследование связывающей способности ГК проводили на примере образцов верхового торфа как наиболее подверженных изменениям в результате модификации.

Константы ассоциации K_{ac} , количественно характеризующие взаимодействие ГК с биоцидами, определяли с помощью метода измерения тушения флуоресценции биоцида образцом ГК, предполагающего образование устойчивых нефлуоресцирующих комплексов ГК – биоцид. Установлено, что исследованные биоциды способны флуоресцировать в подкисленном водном растворе до pH 4-4,5 при $\lambda_{возб.} = 260$ нм.

Возможны различные механизмы переноса энергии возбуждения между молекулами флуорофора и тушителя - ГК. На рис. 10 приведены результаты измерения тушения флуоресценции ЦК и ТК модифицированными ГК верхового торфа. Графики в координатах Штерна - Фольмера представляют собой линейную зависимость, что указывает на проявление только одного механизма тушения.

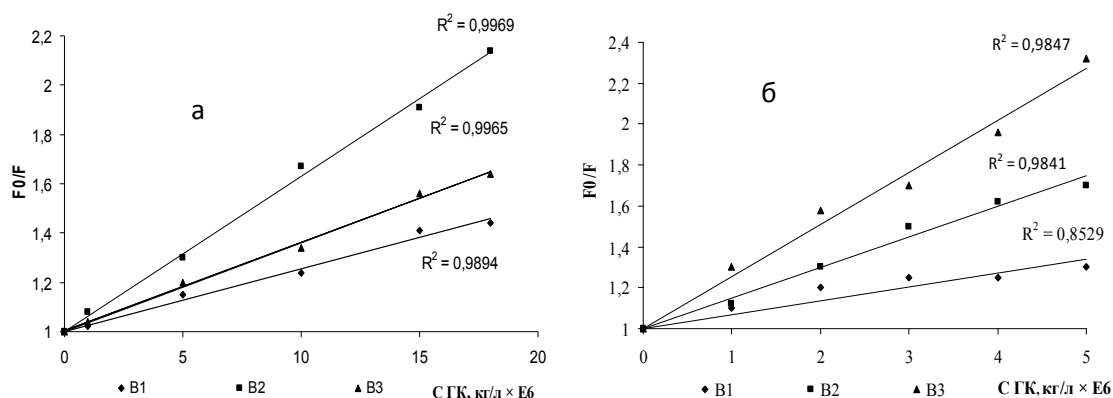


Рисунок 10 – Графические зависимости тушения флуоресценции ЦК (а) и ТК (б) исходными и модифицированными ГК верхового торфа

По наклону графика были определены константы ассоциации K_{ac} и доверительные интервалы. Из таблицы 5 видно, что значения K_{ac} для всех типов ГК выше при взаимодействии с ТК, чем с ЦК. При этом структурная модификация ГК в результате МА верхового торфа способствует более эффективному связыванию обоих биоцидов. Значение K_{ac} , соответствующая ТК, возрастает в 2 – 3,6 раза при взаимодействии с модифицированными ГК по сравнению с исходным образцом. Среди торфяных ГК наибольшим значением K_{ac} характеризуется образец ГKB3, полученный после МА торфа в присутствии щелочного реагента.

Таблица 5 – Константы ассоциации биоцидов с модифицированными ГК

Образец	K_{ac} (ЦК) × 10^{-5} , л/кг	K_{ac} (ТК) × 10^{-5} , л/кг
ГKB1	0,26 ± 0,01*	0,72 ± 0,02
ГKB2	0,65 ± 0,02	1,45 ± 0,01
ГKB3	0,35 ± 0,01	2,56 ± 0,01

* ± доверительный интервал для $m = 3$, $P = 0,95$

Для объяснения механизма взаимодействия ГК с биоцидами в настоящее время используется концепция гидрофобного связывания. Согласно результатам ^{13}C ЯМР – спектроскопии количество гидрофобных фрагментов меняется в ряду ГKB1 > ГKB3 > ГKB2 (табл.1).

Таким образом, среди торфяных образцов ГКВ1 должен обладать наибольшей эффективностью по сравнению с ГКВ2 и ГКВ3 при взаимодействии с биоцидами. Однако модифицированные ГКВ2 и ГКВ3 превосходят ГКВ1 по константам ассоциации с исследуемыми биоцидами. Следовательно, для данного типа каустобиолитов механизм взаимодействия основывается не только на гидрофобном связывании биоцидов макромолекулами ГК.

Немаловажную роль играют структурные особенности биоцидов. Оценку термодинамически устойчивой конформации молекул биоцидов проводили с использованием ChemOffice CS Chem3D 8.0 методами молекулярной механики (ММ2) и молекулярной динамики. Согласно рис. 11 после подкисления растворов до pH 4,5 ЦК сохраняет геометрию молекулы, а протонирование молекулы ТК приводит к изменению взаимного расположения бензольного и триазолового колец, что может способствовать увеличению вероятности формирования π - π комплексов с образцами ГК верхового торфа по донорно-акцепторному механизму.

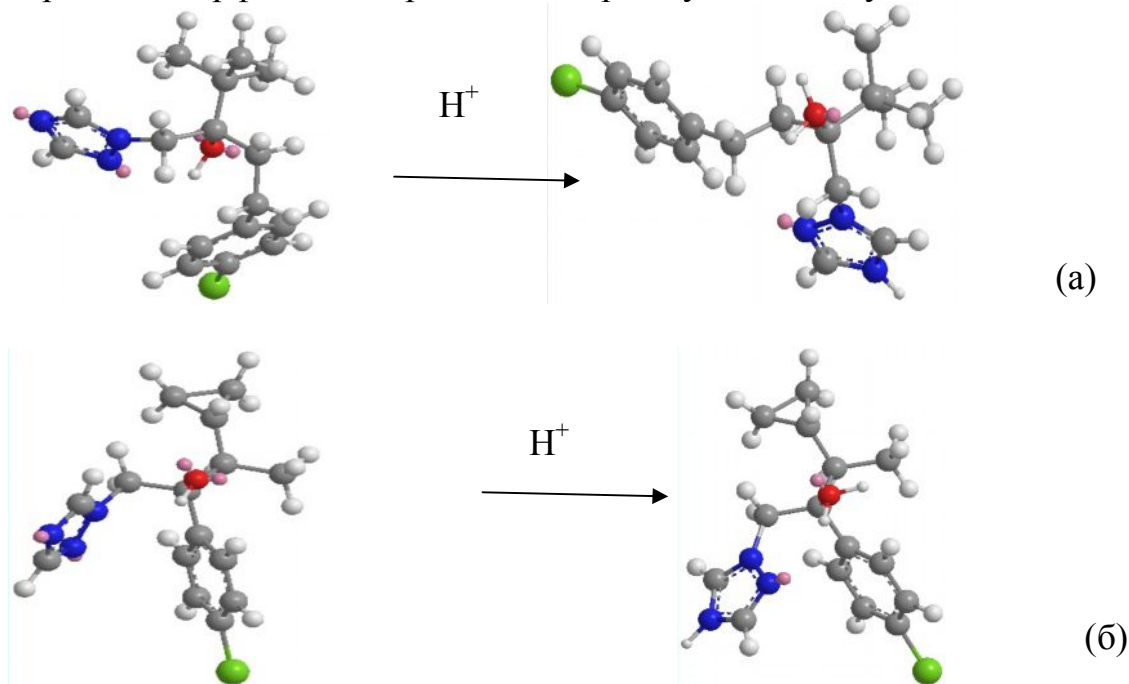


Рисунок 11 – Схематичное изображение геометрии молекул ТК (а) и ЦК (б) в зависимости от pH среды

Одним из способов оценки вклада электростатического взаимодействия биоцидов с модифицированными ГК является измерение общей электрической проводимости растворов ГК без биоцида и в его присутствии.

Определение электропроводности проводили на примере ГК с добавлением ТК, что позволит наглядно оценить происходит ли взаимодействие функциональных групп ГК с биоцидами. По данным рисунка 12 видно, что возрастание значений электропроводности (χ) наблюдается для всех модифицированных ГК твердых каустобиолитов по сравнению с исходными образцами (ГКВ1, ГКН1, ГКУ1). Такое поведение может быть

обусловлено за счет наличия функциональных групп фрагментов ГК, формирующих отрицательный заряд образцов.

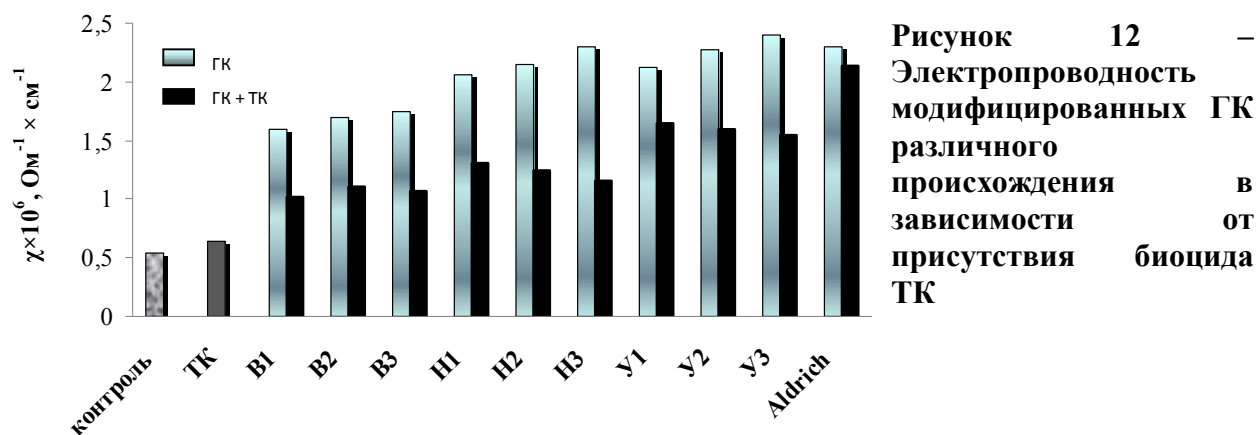


Рисунок 12 – Электропроводность модифицированных ГК различного происхождения в зависимости от присутствия биоцида ТК

После добавления ТК в растворы ГК электропроводность снижается для всех образцов, и снижение зависит от типа каустобиолитов и условий модификации ГК. Снижение χ подтверждает участие ионизированных функциональных групп фрагментов ГК в связывании протонированного биоцида.

Детоксицирующие свойства модифицированных ГК верхового торфа. Для исследования детоксицирующей способности ГК по отношению к биоцидам в водной среде были выбраны образцы ГКВ1, ГКВ2, ГКВ3. В качестве модельного биоцида использовали ТК, который проявил максимальную связывающую способность с ГК. Бiotестирование проводили на почвенных грибах – микромицетах, поскольку ТК является фунгицидом, обладающим противогрибковым действием. ТК в водной среде в течение 2 суток полностью угнетает рост микромицетов (рис. 13).

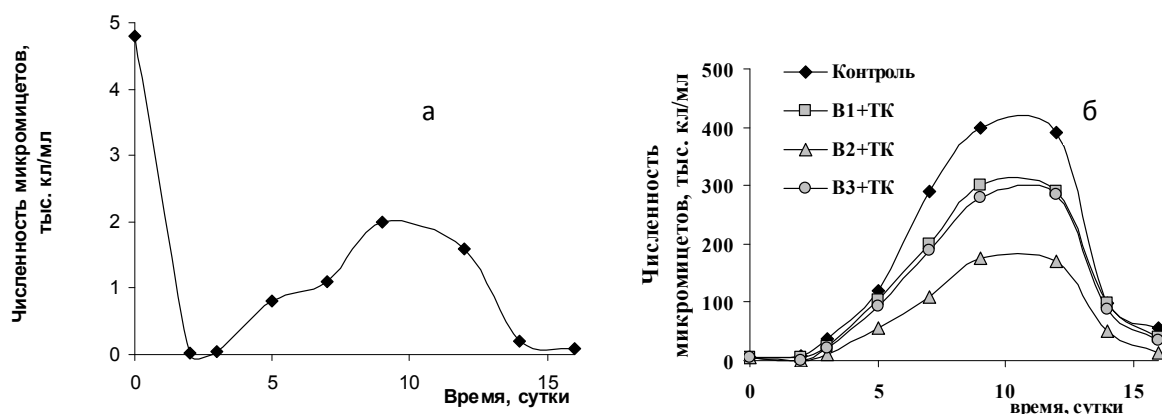


Рисунок 13 – Изменение численности почвенных микромицетов в присутствии биоцида ТК (а) и после добавления модифицированных ГК верхового торфа (б)

Проведенные эксперименты показали, что внесение ГК в биотестируемую систему способствовало снижению токсичности ТК. Полученные результаты подтверждают связывание ТК модифицированными ГК, которые при этом оказывают различное детоксицирующее действие на

микروмицеты. Максимальную детоксицирующую способность проявили образцы ГКВ1 и ГКВ3. Невысокие эффекты детоксикации для образца ГКВ2, вероятно, связаны со стабильностью его комплекса с ТК.

Таким образом, МА верхового торфа позволяет получать новые продукты, которые характеризуются высокой реакционной способностью по отношению к различным органическим токсикантам. Образцы ГК способны связывать биоциды в комплексы благодаря своим структурным особенностям и разнообразию присутствующих в ГК функциональных групп. При этом устойчивость формирующегося комплекса ГК – биоцид определяется пространственным расположением макромолекул ГК, молекул биоцидов и рН среды. Модифицированные ГКВ2, связывая биоцид в водной системе, не способен полностью нейтрализовать его вредное воздействие на почвенные микробиоты.

Выводы

1. Модификация гуминовых кислот торфов в присутствии щелочного реагента приводит к увеличению общего содержания кислых ионогенных групп. Кислотные свойства карбоксильных групп углеводородных цепочек фрагментов гуминовых кислот ($\text{pH} < 7$) ослабляются для торфяных образцов и усиливаются для образцов бурого угля после модификации при различных условиях.
2. Модифицированные гуминовые кислоты различных каустобиолитов в процессе электровосстановления кислорода в электрохимической ячейке в щелочной среде проявляют иницирующие свойства, а в нейтральной и кислой средах – ингибирующие свойства.
3. Модификация гуминовых кислот различных каустобиолитов, подверженных механоактивации, способствует снижению критической концентрации мицеллообразования.
4. Методами твердофазной экстракции и хромато-масс-спектрометрии проведены сравнительные исследования адсорбционных свойств стандартного образца гуминовых кислот ГФК Aldrich по отношению к биоцидам в составе смеси и в отдельности. Показано, что максимальная адсорбция биоцидов образцом ГФК Aldrich наблюдается при критической концентрации мицеллообразования и составляет 0,8 – 1 г/л. Величина адсорбции для смеси биоцидов выше, чем для отдельных молекул. Близкие значения констант связывания адсорбции биоцидов свидетельствуют об одинаковой природе их взаимодействия с гуминовыми кислотами.
5. Выявлены основные закономерности взаимодействия модифицированных гуминовых кислот с биоцидами. Установлено, что модификация гуминовых кислот верхового торфа без реагента увеличивает константы ассоциации в 2,5 раза в случае ципроконазола, а модификация ГК в присутствии щелочи - в 3,6 для тебуконазола. В результате взаимодействия биоцидов с гуминовыми препаратами их токсичность ослабляется и зависит от прочности образованного комплекса.

6. Показано, что механоактивация каустобиолитов различной природы, разрушая структуру, значительно повышает выход гуминовых кислот (в 1,5 - 5 раз), снижает величину их средней молекулярной массы на 25 – 30 % для торфяных образцов и на 40 % - для образцов бурого угля, изменяет структурно-групповой состав гуминовых кислот, который определяется источником происхождения.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Мальцева Е.В., Иванов А.А., Юдина Н.В. Особенности адсорбционного взаимодействия гуминовых кислот с биоцидами // Журн. физ. хим. - 2009. – Т. 83. - №11 - С. 2175-2179 (5/4).
2. Чайковская О.Н, Соколова И.В., Соколова Т.В., Юдина Н.В., Мальцева Е.В., Иванов А.А. Влияние гуминовых кислот на фототрансформацию метилфенолов в воде // Журн. прикл. спектр. - 2008. - Т.75. - №4 - С. 577-582 (6/2).
3. Иванов А.А., Юдина Н.В., Мальцева Е.В., Ломовский О.И. Влияние окислительно-восстановительных условий и механического воздействия на изменение состава гуминовых кислот торфов // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310. - № 2 - С. 159-162 (4/2).
4. Иванов А.А., Юдина Н.В., Мальцева Е.В., Матис Е.Я. Исследование биостимулирующих и детоксицирующих свойств гуминовых кислот различного происхождения в условиях нефтезагрязненной почвы // Химия раст. сырья. – 2007. - № 1 - С. 99-103 (5/3).
5. Иванов А.А., Юдина Н.В., Мальцева Е.В., Матис Е.Я., Сваровская Л.И. Стимуляция активности микроорганизмов нефтезагрязненных почв гуминовыми препаратами // Почвоведение. - 2010. - № 2 - С. 229 – 234 (6/3).
6. Мальцева Е.В. Влияние механообработки на компонентный состав сапропелитов // Химия и химическая технология в XXI веке: Тез. V Всерос. студенч. научно-практич. конф. 11 – 12 мая 2004. – Томск. С. 98 – 99 (1/1).
7. Мальцева Е.В. Особенности изменения химического состава полисахаридов природного органического сырья при механоактивации // Химия и химическая технология в XXI веке: Тез. V Всерос. студенч. научно-практич. конф. 11 – 12 мая 2005. – Томск. С. 129 (1/1).
8. Мальцева Е.В., Иванов А.А., Юдина Н.В., Тухватулин Р.Т. Влияние гуминовых кислот механоактивированного торфа на процесс обратимой агрегации эритроцитов крови // Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии: Материалы 3-й Всерос. конф. молод. уч. 2006. – Томск. С. 33-36 (4/3).
9. Мальцева Е.В., Иванов А.А., Юдина Н.В. Исследование влияния гуминовых кислот механоактивированного торфа на микробиологическую активность нефтезагрязненной почвы // Химия и технология растительных веществ: Материалы V Всерос. науч. конф. 8-12 июня 2008. – Уфа. С. 198 (1/0,5).
10. Мальцева Е.В., Иванов А.А., Матис Е.Я., Юдина Н.В. Использование модифицированных гуминовых кислот торфа для детоксикации

нефтезагрязненных почв // Контроль и реабилитация окружающей среды: Материалы VI Международн. симпоз. 3-5 июля 2008. – Томск. С.332 – 334 (3/2).

11. Mamylov S.P., Yudina N.V., Lomovsky O.I., Maltseva E.V. Chelation ability of Mechanochemically produced humin substances // Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies: III Internat. Conf., May 27 – 30, 2009. – Novosibirsk. P. 198 (1/0,4).

12. Мальцева Е.В., Юдина Н.В., Чайковская О.Н., Соколова Н.В., Нечаев Н.В. Спектрально-люминесцентные и антиоксидантные свойства гуминовых кислот при воздействии УФ-излучения // Гуминовые вещества в биосфере: Труды V Всерос. конф. 1 – 4 марта 2010. - Санкт-Петербург, - С. 336 – 341 (6/4).

13. Tchaikovskaya O.N., Sokolova I.V., Nechaev L.V., Maltseva E.V., Yudina N.V. The Study of Antioxidant Activity of Natural Organic Acids // Current issues of natural products chemistry and biotechnology: 2nd Annual Russian-Korean Conf., March 15-18, 2010. – Novosibirsk. P. 35 (1/0,4).

14. Мальцева Е.В., Иванов А.А., Юдина Н.В., Буркова В.Н. Оценка сорбционных свойств верхового торфа // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: материалы V Всерос. научно-практич. конф. 21-24 сентября 2010. – Томск, - С. 159 – 162 (4/3).

15. Нечаев Л.В., Чайковская О.Н., Соколова И.В., Юдина Н.В., Мальцева Е.В. Сравнительная оценка антиоксидантных свойств гуминовых кислот хемиллюминесцентным и вольтамперометрическим методами // Биоантиоксидант: материалы VIII Международн. Конф. 4-6 октября 2010. – Москва, - С. 325 – 327 (3/1).

– Автор выражает глубокую признательность и благодарность научному руководителю к.т.н. Юдиной Н.В., а также д.х.н., профессору Филимошкину А.Г., д.ф.-м.н., профессору Соколовой И.В., д.х.н., профессору Ломовскому О.И. (ИХТТИМ СО РАН, г.Новосибирск), д.ф.-м.н. доценту Чайковской О.Н. и к.х.н. Петренко Т.В. за помощь в выполнении исследований и ценные советы.