УДК 579.873.6.017.7

РОЛЬ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ДЕТОКСИКАЦИИ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЧВЕ

© 2021 г. Е. В. Линкевич^{1,*}, Н. В. Юдина^{1,**}, А. В. Савельева^{1,***}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, 634055 Томск, Россия *e-mail: maltseva2@gmail.ru **e-mail: natal@ipc.tsc.ru ***e-mail: anna@ipc.tsc.ru Поступила в редакцию 11.12.2020 г. После доработки 10.02.2021 г. Принята к публикации 06.04.2021 г.

Исследовано влияние концентрации и состава гуминовых кислот (ГК) на биодеструкцию нефтяных углеводородов. ГК получены из бурого окисленного угля щелочной экстракцией и при механообработке угля в присутствии 3 и 8 мас. % NaOH (ГК1 и ГК2). Показано, что твердофазный щелочной гидролиз в присутствии 8 мас. % NaOH с последующим выделением ГК2 водой приводит к повышению степени ароматичности и количества фенольных групп. Почвенная микрофлора, стимулированная ГК1 и ГК2, обладает повышенной деструктивной нефтеокисляющей активностью. Методом спектрофотометрии установлено снижение концентрации фенантрена в растворе за счет образования комплекса при взаимодействии с гуминовыми кислотами.

Ключевые слова: уголь, гуминовые кислоты, высокопарафинистая нефть, биодеградация, гетеротрофы, углеводороды

DOI: 10.31857/S0023117721050042

введение

Проблема детоксикации, очистки и восстановления свойств и плодородия почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, является важной и актуальной в деятельности нефтедобывающих, транспортирующих и нефтеперерабатывающих предприятий. К наиболее токсичным компонентам нефти относятся легкие фракции и ароматические углеводороды. Большую опасность для живых организмов представляет группа полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), характеризующихся ярко выраженной мутагенностью и канцерогенностью [1].

Способы ликвидации последствий нефтезагрязнения почвы и водных бассейнов, помимо сорбционных процессов, основаны на биодеградации нефтяных углеводородов, связывании и детоксикации органических загрязнителей [2]. Интенсивность и характер биодеградации нефтяных углеводородов в почве определяются питательной средой и функциональной активностью углеводородокисляющих микроорганизмов, присутствующих в почве [3, 4]. При этом предполагается не только внесение биопрепаратов, содержащих углеводородокисляющие микроорганизмы, но и активация аборигенной микрофлоры загрязненных объектов [2]. Сырьем для производства биопрепаратов служат торф и бурый уголь, поверхностно активными веществами которых являются гуминовые кислоты (ГК), стимулирующие активность микроорганизмов при биодеградации углеводородов [5–7].

Сорбционные и детоксицирующие свойства ГК по отношению к органическим загрязнителям зависят от их функционального состава. Способность вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи определяется наличием в молекулах ГК широкого спектра функциональных групп в сочетании с ароматическими фрагментами [8, 9]. Благодаря этому ГК связывают экотоксиканты (пестициды, полициклоароматические углеводороды, тяжелые металлы) в нетоксичные комплексы [10–13].

Структурно-групповые параметры ГК определяются способом их выделения [14—16]. Установлено, что при минимальных значениях количества щелочи выход ГК понижен, но при этом выше их степень ароматичности и биологическая активность [17]. Условия механообработки (МО) твердых каустобиолитов позволяют снизить щелочность среды и при этом повысить выход ГК и детоксицирующую способность [18, 19].

Цель данной работы — исследование влияния способа выделения ГК на их детоксицирующие свойства по отношению к нефтяным углеводородам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами являлись гуминовые кислоты (ГК), выделенные из бурого окисленного угля (ОУ, месторождение Чай-Кэнул, Китай). Техническая характеристика ОУ: зольность – 16.8 мас. % влажность – 16.7 мас. %. содержание ГК – 35.7 мас. %.

Механообработку угля проводили в планетарной мельнице АГО-2 (Новосибирск) в присутствии 3 и 8 мас. % NaOH (х.ч., "ХПК-Групп", Пенза) [20, 21].

Гуминовые вещества из исходного угля и после МО с 3 мас. % (ГК1) выделяли 0.1 н. NaOH при температуре 90°С в течение 1 ч (рН 11.5), из угля после МО с 8 мас. % NaOH (ГК2) – дистиллированной водой при 20°С (рН 8.5). Растворы фильтровали и осаждали ГК 0.1 н. HCl (рН 2). Осадок ГК промывали на фильтре дистиллированной водой.

Содержание кислых ионогенных групп в ГК определяли методом потенциометрического титрования. Навеску ГК растворяли в 0.1 н. NaOH, добавляли насыщенный раствор NaCl (ч., "ХПК-Групп", Пенза) для создания постоянной ионной силы раствора и титровали 0.1 н раствором HCl (Химпром, Кемерово).

Элементный состав гуминовых кислот определяли на элементном анализаторе Vario El Cube (Германия). Фрагментный состав получен методом ЯМР ¹³С-спектрометрии на радиоспектрометре Bruker 300 (Германия) при рабочей частоте 100 МГц с использованием методики фурье-преобразования с накоплением. Ширина развертки спектра составляла около 26000 Гц, время регистрации сигнала спада свободной индукции 0.6 с, интервал между импульсами 8 с при ширине импульса 90°, длительность накопления спектра 24 ч. Навеску препарата 50–70 мг растворяли в 0.7 см³ 0.3 M NaOD.

Вольтамперометрическим методом катодного восстановления кислорода с использованием ртутного пленочного электрода определяли критерий антиоксидантной активности (AOA) *К*. Фоновым электролитом являлся фосфатный буфер ("ИМС", Москва, pH 6.8). Навеску анализируемого вещества $5 \cdot 10^{-3}$ г растворяли в 5 мл 0.1 н NaOH. Антиоксидантная активность *К* отражает количество кислорода и активных кислородных радикалов, прореагировавших с антиоксидантом за минуту времени [22].

$$K = C_{O_2}^0 (1 - I/I_0)/t,$$

где I – ток электровосстановления (ЭВ О₂) в присутствии ГК в растворе, мкА; I_0 – ток ЭВ О₂ в отсутствие ГК в растворе, мкА; $C_{O_2}^0$ – исходная концентрация кислорода в растворе, мкмоль/л; t – время протекания процесса, мин.

Для создания нефтезагрязнения в дерновоподзолистую почву при интенсивном перемешивании вносили высокопарафинистую нефть в количестве 15 г/кг. Детоксицирующими агентами нефтезагрязнений являлись растворы ГК при рН 7 и концентрации 0.005–0.05 мас. %. В течение 8 нед. определяли численность почвенной микрофлоры на примере гетеротрофов разных физиологических групп методом посева на селективные среды. Контролем служила численность микроорганизмов в чистой и нефтезагрязненной почве.

В нефтезагрязненной почве определяли содержание битумоидов экстракцией хлороформом. Методом колоночной хроматографии из сырой нефти и битумоидов в образцах нефть/почва/ГК (НПГК), нефть/почва/ГК1 (НПГК1) и нефть/почва/ГК2 (НПГК2) выделяли парафинонафтеновые углеводороды (ПНУВ), ароматические углеводороды (АУВ), смолы и асфальтены.

Индивидуальный состав *н*-алканов анализировали на газовом хроматографе *Agilent*-6890 (США). Калибровка проводилась с использованием $n-C_{20}$.

Для количественной оценки взаимодействия фенантрена с ГК в водной среде использовался метод спектрофотометрии на спектрофотометре Agilent Cary Win (США). В исследуемый раствор с известной концентрацией фенантрена (5 · 10^{-5} — $4 \cdot 10^{-4}$ г/л) добавляли раствор ГК с концентрацией 0.005—0.01 г/л и определяли оптическую плотность при той же длине волны. Математическую обработку полученных спектров осуществляли с помощью программы Assayer.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что на выход и состав ГК существенно влияют условия щелочной экстракции. Согласно [12, 21], для максимального извлечения ГК из угля требуется проводить экстракцию с повышенным количеством щелочи. Исследования показали, что при щелочной экстракции ОУ извлекается 35.7 мас. % ГК, в процессе МО угля с 3 мас. % NaOH – 55.4 мас. %, а при 8 мас. % NaOH образуются механокомпозиты, из которых водой экстрагируется 79.0 мас. % водорастворимых гуминовых веществ, содержащих 61.4 мас. % ГК.

По результатам анализа элементного состава ГК1 и ГК2 в большей степени обогащены кислородом по сравнению с ГК, выделенными щелочной экстракцией (табл. 1). Данные ЯМР ¹³С-спек-

Параметр	ГК	ГК1	ГК2
Атомное отношение			
H/C	1.14	1.15	1.16
O/C	0.48	0.51	0.54
Фрагментный состав			
$C_{ar} + C_{ar}O$	40.0	42.0	45.2
$C_{ar}/\Sigma C_{ar} + C_{ar}O$	0.28	0.32	0.37
C _{alk} O/C _{alk}	0.37	0.32	0.28
Содержание С=О, отн. %	15.8	13.6	14.5

Таблица 1. Элементный и фрагментный состав гуминовых кислот

троскопии свидетельствуют об одинаково высокой степени ароматичности ($\Sigma C_{ar} + C_{ar}O$) молекул. В ГК1 и ГК2 повышается доля окисленных ароматических фрагментов, представленных в виде показателя $C_{ar}O/C_{ar} + C_{ar}O$, и снижается содержание окисленных алкильных фрагментов С_{аlk}O/С_{alk} (табл. 1). По результатам потенциометтитрования кислородсодержащих рического групп в ГК2 в большей степени возросло содержание фенольных гидроксилов и снизилось количество карбоксильных групп (табл. 2). Более мягкие условия щелочной экстракции ГК2 (рН 8.5) определили фрагментный и функциональный состав молекул.

При окислении органических веществ в качестве первичных продуктов реакции образуются гидропероксиды, которые распадаются на радикалы, зарождающие цепи окисления с образованием активных форм кислорода (АФК), что приводит к оксидативному стрессу. АФК постоянно образуются в живых клетках как продукты нормального метаболизма кислорода и являются причиной их разрушения [23]. Нейтрализация радикалов и прекращение цепной реакции в биологических объектах осуществляются антиоксидантами (АО). Механизм действия АО ГК заключается в реакции диспропорционирования АФК [22].

$$\rightarrow O_2 + e^- + H^+ \rightleftharpoons HO_2^{-}$$

$$HO_2^{-} + e^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O_2$$

$$2H_2O_2 \xrightarrow{\Gamma K} 2H_2O + O_2$$

Антиоксидантная активность (K) существенно возрастает для образца ГК2, в составе молекул которых выше доля ароматических фрагментов и фенольных гидроксилов. Это обеспечивает контроль АФК и является важной протекторной системой в биохимических процессах (табл. 2).

Снижение щелочности при экстракции, как показали авторы [17], приводит к увеличению степени ароматичности и количества гидроксильных групп в составе ГК1 и ГК2, которые способны участвовать в окислительно-восстановительных реакциях.

Окисление нефти начинается сразу после ее попадания в почву. Общими чертами этого процесса являются разрушение метано-нафтеновых фракций, относительное увеличение доли смолистых веществ в нефти, переход части нефтяных компонентов в нерастворимые в органических растворителях формы. Скорость изменения содержания отдельных углеводородов и фракций зависит от природно-климатических зон, состава исходной нефти и стимулирования биодеградации нефти.

Количество битумоидов в почве без добавок ГК через 8 нед. эксперимента составило 96.0 мас. % (рис. 1). При обработке почвы водными растворами гуминовых кислот максимальная степень деградации нефти наблюдалась при концентрации 0.03 мас. %. При более высоких концентрациях отмечено снижение стимулирующего эффекта ГК, отразившегося на биодеградации нефтяных углеводородов. Из этого эксперимента следует, что процесс биодеградации нефти при низких концентрациях превалирует над процессом адсорбции, проявляющимся при более высоких концентрациях ГК.

В чистой и нефтезагрязненной почвах параллельно деградации нефти определялась численность гетеротрофных микроорганизмов через 8 нед культивирования (рис. 2). В чистой почве

Таблица 2. Функциональный состав и критерий антиоксидантной активности гуминовых кислот

Образен	Функциональный состав, мг-экв./г			K MANDEL /E MILL	
Образец	ArOH	ArCOOH	C _n COOH	к, мкмоль/л мин	
ГК	9.1 ± 0.2	4.8 ± 0.2	1.1 ± 0.1	0.368	
ГК1	10.3 ± 0.4	5.5 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.438	
ГК2	11.8 ± 0.3	4.5 ± 0.2	0.8 ± 0.1	0.695	



Рис. 1. Зависимость степени деградации нефти от концентрации гуминовых кислот.

гетеротрофные микроорганизмы присутствуют в количестве 3.5 · 10⁵ кл/г. В нефтезагрязненной почве их численность резко падает и максимально возрастает при добавлении раствора ГК2 в концентрации 0.03 мас. %.

Корреляция межлу деградацией и численностью микрофлоры отразилась на составе битумоидов, экстрагируемых из нефтезагрязненной почвы. В табл. 3 показано, что за исследуемый период времени в битумоидах снизилось количество парафинонафтеновых углеводородов, в меньшей степени – содержание ароматических углеводородов. При этом возросло содержание смол и асфальтенов. Изменения в составе битумоидов связаны с усилением активности почвенной углеводородокисляющей микрофлоры. Повышение биодоступности связывают с образованием комплекса ГК с углеводородами и целенаправленным переносом его к клеткам бактерий. В [24] показано, что после МО углей выделенные ГК характеризуются возрастанием поверхностной активности, что связано с увеличением гидрофобности молекул и количества кислородсодержащих групп.

Таблица 3. Групповой состав нефти и битумоидов из нефтезагрязненной почвы

Состав	Содержание, мас. %				
	нефть	НПГК	НПГК1	НПГК2	
ПНУВ	83.2 ± 7.5	76.3 ± 6.0	75.4 ± 6.3	73.4 ± 6.3	
АУВ	11.2 ± 0.9	9.2 ± 0.8	9.1 ± 0.9	8.8 ± 0.8	
Смолы	4.0 ± 0.4	10.0 ± 0.9	10.5 ± 0.8	12.8 ± 0.8	
Асфальтены	1.6 ± 0.1	4.5 ± 0.4	5.0 ± 0.5	5.0 ± 0.5	



Рис. 2. Количество гетеротрофных бактерий в нефтезагрязненной почве в присутствии гуминовых кислот.

Известно, что среди нефтяных компонентов микробиологической деградации в первую очередь подвергаются УВ нормального строения. Изменения в составе н-алканов в образцах битумоидов НПГК и НПГК2 наиболее наглядно демонстрируют деструкцию углеводородов (рис. 3). В составе *н*-алканов из битумоидов снижается содержание углеводородов $C_{12}-C_{19}$. Максимум в молекулярно-массовом распределении *н*-алканов в нефти приходится на $C_{17}-C_{18}$, в битумоидах НПГК – $C_{19}-C_{21}$, НПГК2 – $C_{22}-C_{24}$.

Для оценки деградации нефти используют показатели, приведенные в табл. 4. Содержание *н*-алканов C_{12} - C_{18} в нефти выше в 1.5–1.6 раза по сравнению с битумоидами из нефтезагрязненной почвы. При этом в битумоидах НПГК и НПГК2 возросло содержание *н*-алканов C₁₉-C₂₇, менее подверженных микробиологической деструкции за указанный период времени. Об уменьшении доли углеводородов средней молекулярной массы свидетельствует изменение показателя нС₁₇/нС₂₇. Процесс биохимического окисления углеводородов связан с изменением разветвленности углеводородных цепей. Показатель $iC_{19} + iC_{20}/HC_{17} + HC_{18}$ позволяет оценить глубину процессов биодеградации нефти. Из табл. 4 видно, что в битумоиде НПГК2 в большей степени снижается содержание $iC_{19} + iC_{20}$. Исходя из этого, присутствие гуминовых кислот в почве стимулирует процесс биохимического окисления.

Известно, что три- и тетрациклические углеводороды в нефти подвержены биодеградации [25]. Роль ГК в снижении токсичности нефтяных АУВ заключается в связывании их в комплексы за счет наличия в структуре гидрофобного ароматического каркаса. Этот факт подтверждается мето-



Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение н-алканов в битумоидах из НП, НПГК НПГК2.

дом спектрофотометрии при определении конпентрании фенантрена, поглошенного молекулами ГК. Образование комплекса ГК-АУВ зависит от концентрации ГК и фенантрена (рис. 4). Максимальное поглощение фенантрена образцом ГК наблюдалось при его концентрации 5 · 10⁻⁴ г/л и составило 43 отн. %. При возрастании концентрации фенантрена остаточная доля токсичного вещества в растворе увеличивается, что указывает на ограниченную поглощающую способность ГК. Наибольший эффект связывания фенантрена отмечается в присутствии молекул ГК2, характеризующихся большей степенью ароматичности. При увеличении концентрации ГК образуются крупные мицеллоподобные агрегаты, затрудняющие доступ молекул фенантрена к ароматическим фрагментам, поэтому их взаимодействие в этом случае не столь значительно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Повышенной деструктивной окислительной активностью по отношению к нефти обладает почвенная микрофлора, стимулированная подвижными водными растворами гуминовых кис-

Таблица 4. Показатели деградации нефти

Показатель	Нефть	НПГК	НПГК2
ΣнС ₁₂ -нС ₁₈	42.8	29.2	26.5
ΣнС ₁₉ -нС ₂₇	51.4	57.7	61.0
нС ₁₇ /нС ₂₇	2.9	1.9	1.9
$\Sigma i C_{19} + i C_{20} / H C_{17} + H C_{18}$	0.28	0.8	0.7
$2 H C_{29} / H C_{28} + H C_{30}$	1.02	0.9	0.8



Рис. 4. Зависимость поглощения фенантрена гуминовыми кислотами от концентрации фенантрена в растворе.

лот. Максимальная деструкция нефти и рост численности гетеротрофных микроорганизмов наблюдались в присутствии 0.03 мас. % ГК, молекулы которых характеризуются большей гидрофобностью и количеством кислородсодержащих групп. Увеличение концентрации ГК вызвало снижение уровня деградации нефтяных углеводородов, что может быть связано с ингибированием деятельности микроорганизмов.

Стимулирование растворами ГК процесса окислительной деструкции нефтяных углеводородов подтверждается уменьшением количества легких углеводородов и ростом доли смолистых компонентов. Модельный эксперимент с детоксикацией фенантрена показал, что существенное снижение его концентрации достигается в присутствии гуминовых кислот с более высокой долей ароматических фрагментов в их составе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН № 1210315000498 НИОКТР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гречищева Н.Ю., Перминова И.В., Мещеряков С.В. // Экология и промышленность России. 2016. Т. 20 (1). С. 30. https://doi.org/10.18412/1816-0395-2016-1-30-36
- Филатов Д.А., Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головко А.К., Алтунина Л.К. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 8. С. 386. https://doi.org/10.7868/S0028242117040050
- 3. Roger C., Prince, Bryan M. Hedgpeth, Aaron D. Redman // Open J. Marine Sci. 2019. V. 19. № 3. P. 113.
- 4. Иванов А.А., Юдина Н.В., Мальцева Е.В., Матис Е.Я., Сваровская Л.И. // Почвоведение. 2010. Т. 43. № 2 С. 229. [Eurasian Soil Science, 2010. V. 43. № 2. Р. 210. https://doi.org/10.1134/S1064229310020110]
- Prince R.C., Hedgpeth B.M., Redman A.D. and Butler J.D. // Open J. Marine Sci. 2019. 9. P. 113.
- Pineda-Flores G., Boll-Arguello G., Lira-Galeana C., Mesta-Howard A.M. //Biodégradation. 2004. V. 15. № 3. P. 145. https://doi.org/10.4236/ojms.2019.93009
- Chioma Chikere, Blaise Ositadinma Chikere, Gideon Okpokwasili // African J. Biotechnol. 2009. V. 8. № 11. P. 2535.
- 8. *Sutton R.* // Environ. Sci. Tech. 2005. V. 39. № 23. P. 9009.

https://doi.org/10.1021/es050778q

- 9. *Liang Y.-N., Britt D.W., McLean J.E.* // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2007. V. 74. № 6. P. 1368.
- 10. *Smith K.E., Thullner M., Wick L.Y., Harms L.Y.* // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. № 19. P. 7205. https://doi.org/10.1021/es803661s
- Юдина Н.В., Мальцева Е.В., Чайковская О.Н., Нечаев Л.В. // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 9. С. 1676. [Russian Journal of Physical Chemistry A, 2011. V. 85. № 9. P. 1558. https://doi.org/10.1134/S0036024411090147]
- Aniefiok E., Nicola F. Hanney, Kirk T. Semple // Intern. J. Environmental Bioremediation & Biodegradation. 2015. V. 3 № 2. P. 40. https://doi.org/10.12691/ijebb-3-2-1

- Shirshin E.A., Budylin N.Yu., Fadeev V.V., Perminova I.V. // Photochem. Photobiol. Sci. 2016. V. 15. P. 842. https://doi.org/10.1039/c6pp00052e
- Tchaikovskaya O.N., Yudina N.V., Mal'tseva E.V. Sokolova I.V. // Luminescence. 2005. № 20. P. 187– 191. https://doi.org/10.1002/bio.818
- 15. Скрипкина Т.С., Бычков А.Л., Тихова В.Д., Ломовский О.И. // ХТТ. 2018. № 6. С. 16. [Solid Fuel Chemistry, 2018. V. 52, по 6. Р. 356. https://doi.org/10.3103/S0361521918060101]. https://doi.org/10.1134/S0023117718060117
- Skripkina T.S., Bychkov A.L., Tikhova V.D., Smolyakov B.S., Lomovsky O.I. // Environmental Technology & Innovation. 2018. V. 11. P. 74. https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.04.010
- 17. Жеребцов С.И., Вотолин К.С., Малышенко Н.В., Смотрина О.В., Дугаржан Ж., Исмагилов З.Р. // XTT. 2019. № 5. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2019. V. 53. № 5. Р. 253. https://doi.org/10.3103/S0361521919050124]. https://doi.org/10.1134/S0023117719050128
- 18. *Tchaikovskaya O.N., Yudina N.V., Nechaev L.V., Mal'tseva E.V.* // Luminescence. 2016. V. 31. № 5. P. 1098. https://doi.org/10.1002/bio.3077
- Савельева А.В., Мальцева Е.В., Yudina N.V., Ломовский О.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. № 2. С. 263–268. https://doi.org/10.15372/KhUR20160221
- Urazova T.S., Bychkov A.L., Lomovskii O.I. // Rus. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. № 5. P. 651. https://doi.org/10.1007/s11172-015-0997-0
- Юдина Н.В., Савельева А.В., Линкевич Е.В. // ХТТ. 2019. № 1. С. 34. [Solid Fuel Chemistry, 2019. V. 53. № 1. Р. 29. https://doi.org/10.3103/S0361521919010099] https://doi.org/10.1134/S0023117719010092
- 22. Юдина Н.В., Савельева А.В., Иванов А.А., Короткова Е.И., Ломовский О.И. // ЖПХ. 2004. Т. 77. Вып. 1. С. 48–53. [Russian Journal of Applied Chemistry, 2004. V. 77. № 1. Р. 46. https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000024574.01023.fe]
- Klein O.I., Kulikova N.A., Filimonov I.S., Koroleva O.V., Konstantinov A.I. // Soils and Sediments. 2018. V. 18. № 4. P. 1355. https://doi.org/10.1007/s11368-016-1507-1
- 24. Юдина Н.В., Савельева А.В., Ломовский О.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. № 4. С. 637. https://doi.org/10.15372/KhUR2019156
- 25. Антипенко В.Р., Баканова О.С., Филатов Д.А. // Нефтехимия. 2019. Т. 50. № 5. С. 508–515. https://doi.org/10.1134/S0028242119050022