

УДК 631.41:631.417

АНТИОКСИДАНТЫ В ГУМИНОВЫХ КИСЛОТАХ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

© 2022 г. Н. В. Юдина^{1,*}, А. В. Савельева^{1,**}, Е. В. Линкевич^{1,***}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: natal@ipc.tsc.ru

**e-mail: anna@ipc.tsc.ru

***e-mail: maltseva2@gmail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 17.02.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Вольтамперометрическим методом показано, что гуминовые кислоты (ГК) разного происхождения, извлеченные из почв, сапропелей, торфов и бурых углей, проявляют выраженные антиоксидантные свойства. По результатам корреляционного анализа показано, что антиоксидантная активность ГК зависит от содержания фенольных гидроксильных и карбоксильных групп в области рН 10–5.5. Максимальной антиоксидантной активностью характеризуются ГК торфов.

Ключевые слова: почва, сапропели, торф, бурый уголь, гуминовые кислоты, состав, антиоксидантные свойства

DOI: 10.31857/S0023117722040090

ВВЕДЕНИЕ

Природные антиоксиданты (АО) широко распространены в биосфере и оказывают влияние на процессы биохимической трансформации органического вещества, обеспечивая устойчивость к окислению. К наиболее эффективным ингибиторам окисления относятся соединения с функциональной группой, имеющей подвижный атом водорода (фенолы, ароматические амины, аминифенолы, пигменты и другие вещества), способные переводить свободные радикалы в неактивную форму [1–4]. Соединения, имеющие сравнительно слабые –ОН- и –NH-связи вступают во взаимодействие с пероксидными радикалами, обрывая основную цепь окисления [5].

Гуминовые кислоты (ГК), представляющие собой гетерогенные редокс-активные органические макромолекулы, способны регулировать окислительно-восстановительные процессы. Особой характеристикой ГК является их антиоксидантная способность, влияющая на концентрацию и продолжительность жизни активных форм кислорода в почвах и водных системах [6]. Гуминовые кислоты могут также выполнять защитные функции в экосистемах, прерывая радикальные реакции и предотвращая повреждение клеточных мембран и биологических макромолекул [7, 8].

Было установлено, что при заданных значениях рН и E_h электронодонорная способность ГК

в окислительных условиях хорошо коррелирует с содержанием фенольных фрагментов [6]. Фенольные фрагменты, образующиеся из более сложных молекул-предшественников, таких как лигнин и дубильные вещества, были предложены в качестве основных электронодонорных фрагментов ГК, обеспечивающих их антиоксидантную способность.

По результатам сравнительного анализа индексов реакционной способности модельной структуры ГК разработаны критерии оценки антиоксидантной способности по величине энергии адсорбции молекулярного кислорода гидроксильной группой [9].

Значения рН оказывают важное влияние на восстановительную способность АО. В кислых условиях восстановительная способность может быть ограничена за счет протонирования антиоксидантных соединений, тогда как в основных условиях протонная диссоциация фенольных соединений увеличила бы восстановительную способность образца [10]. Антиоксидантная активность ГК в кислой области рН в основном связана с присутствием азотсодержащих групп, таких как пептиды и аминокислотные остатки [11–13].

При определении антиоксидантной активности широко применяют различные методы: хемилюминесценцию [14], спектрофотометрию [15], электрохимические [16, 17], газометрические [18] и т.д. Достаточно удобным для определения АО и

их активности является вольтамперометрический метод, весьма чувствительный к наличию в среде кислорода и его активных радикалов.

Цель данной работы – исследование антиоксидантной активности ГК различного происхождения в зависимости от молекулярной структуры и рН среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовались гуминовые кислоты, выделенные из чернозема (ЧП), дерновоподзолистой (ДП), подзолистой (ПЗ) почвы, сапропелей органического (ОР), органожелезистого (ОЖ) и карбонатного (КР) типа, верхового торфа фускум (ТВФ), верхового древесно-травяного (ТДТ) и низинного древесного (ТД) из района Васюганской природной провинции. Источником ГК более преобразованных каустобиолитов служили окисленные угли месторождений Чуй-Кэнул (ОУ, Китай), Баганур (ОУ1, Монголия) и бурые угли месторождений Чинг-Чай (БУ, Китай) и Барандатского месторождения Канско-Ачинского угольного бассейна (БУ1). В качестве стандартов использовали ГК фирмы “Merk” (Германия) и нефракционированную смесь гуминовых и фульвокислот ГК фирмы “Sigma Aldrich” (США).

Каустобиолиты предварительно измельчались в дезинтеграторе *Nossen 8255* до размера частиц 1–3 мм.

Гуминовые кислоты выделяли из каустобиолитов 0.1 н NaOH при температуре 20°C и перемешивании в течение 1 ч. Щелочную экстракцию повторяли трижды. Гуминовые кислоты в щелочном растворе осаждали 4%-ной HCl до значения рН 2. Бурый аморфный осадок ГК отделяли центрифугированием, затем отмывали дистиллированной водой до значения рН 7 и высушивали в чашке Петри в вакуумном шкафу до постоянной массы.

Методом потенциометрического титрования определяли содержание кислых ионогенных групп. Во время титрования ГК ионную силу раствора поддерживали на постоянном уровне насыщенным раствором хлорида натрия. На полученных кривых титрования выделяли три четких перегиба в области рН 10–11 (фенольные гидроксилы $C_{Ar}OH$), рН 5.5–8.5 (карбоксильные группы при ароматическом кольце $C_{Ar}COOH$), рН 2.5–5.0 (карбоксильные группы при углеводородных цепочках $C_{Alk}COOH$). Расчет точки эквивалентности проводили с помощью численной интерполяции.

Элементный состав ГК определяли на элементном анализаторе *Vario El Cube* (Германия).

Регистрацию ИК-спектров ГК проводили на ИК-Фурье-спектрометре *Nikolet 5700* с *Raman*-модулем (корпорация “*Thermo Electron*”, США) в

таблетках с КВг при соотношении 1:300 соответственно в интервале значений частоты от 400 до 4000 cm^{-1} с компенсацией сигналов адсорбированной воды. Для количественной оценки интенсивности полос поглощения применен метод базовых линий и относительных оптических плотностей (D) с использованием компьютерной программы. Содержание структурных групп рассчитывали в виде отношения значений оптической плотности в максимуме характеристической полосы поглощения (п.п.) и реперной п.п. 1465 cm^{-1} .

Фрагментный состав ГК анализировали методом ^{13}C -ЯМР-спектроскопии на радиоспектрометре фирмы *Bruker 300* (Германия), имеющем рабочую частоту по углероду 125 МГц, с использованием Фурье-преобразования с накоплением. Время накопления изменялось от нескольких часов до суток. Обработку спектров проводили с использованием программы *WINNMR* фирмы *Bruker*. Кроме регистрации спектров ЯМР осуществляли запись интеграла, что позволило определить относительное содержание магнитных ядер углерода, принадлежащих к той или иной группе атомов.

Вольтамперометрическим методом катодного восстановления кислорода с использованием ртутного пленочного электрода (“Антиоксидант АОА”) определяли антиоксидантные свойства ГК [17]. Ошибка измерений не превышает 10%. Фоновым электролитом являлся фосфатный буфер (рН 6.8) и боратный буфер (рН 9.18). Концентрация ГК в ячейке изменялась от $0.5 \cdot 10^{-5}$ г/мл до $2.0 \cdot 10^{-5}$ г/мл. По результатам определений строился график зависимости функции $(1 - I/I_0)$ от времени (t). Данный график обрабатывался методом наименьших квадратов. По линейной части кривой $d(1 - I/I_0)/dt$ определяли тангенс угла наклона и рассчитывали кинетический критерий K , мкмоль/л·мин:

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

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

Используемые материалы: NaOH (х.ч., “Реахимприбор”), HCl (х.ч., ООО “ХИМТОРГ”), NaCl (х.ч., ООО “ХИМТОРГ”), фосфатный буфер (100-кратный концентрат, рН 6.8, “Абрис+”), боратный буфер (рН 9.18, “ЛенРеактив”).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гуминовые кислоты относятся к ароматическим оксиполикарбоновым кислотам, перифери-

Таблица 1. Физико-химическая характеристика гуминовых кислот

Образец ГК	Атомное отношение			Содержание функциональных групп, мг-экв/г		
	H/C	O/C	C/N	C _{Alk} COOH	C _{Ar} COOH	C _{Ar} OH
Чернозем ЧП	0.86	0.51	14.8	Не определено	Не определено	Не определено
ДП	1.01	0.50	16.4	–	–	–
Подзолистая	1.08	0.56	11.9	–	–	–
Сапрпель ОР	1.36	0.62	21.5	–	–	–
Сапрпель ОЖ	1.61	0.57	13.6	–	–	–
Сапрпель КБ	1.89	0.77	17.0	–	–	–
Торф ТВФ	1.24	0.66	29.7	3.2 ± 0.1	7.5 ± 0.1	10.2 ± 0.3
Торф ТДТ	1.22	0.48	35.4	3.1 ± 0.2	6.5 ± 0.1	9.2 ± 0.2
Торф ТД	1.21	0.50	28.1	3.1 ± 0.1	6.8 ± 0.1	8.5 ± 0.2
ОУ Чуй-Кэнул	1.20	0.46	37.3	1.6 ± 0.1	6.1 ± 0.2	8.4 ± 0.1
ОУ1 Баганур	1.19	0.45	41.3	2.0 ± 0.1	5.8 ± 0.2	8.3 ± 0.1
БУ Чинг-Чай	1.10	0.39	72.3	2.4 ± 0.1	5.1 ± 0.2	8.1 ± 0.1
БУ1 Барандатское	1.13	0.38	71.9	0.8 ± 0.1	4.7 ± 0.2	8.0 ± 0.2
ГФК “Aldrich”	1.15	0.71	39.7	2.3 ± 0.1	6.1 ± 0.3	8.7 ± 0.2

ческая часть макромолекулы которых обогащена кислородсодержащими группами. Как показано в [8], количество функциональных групп в пересчете на одну макромолекулу ГК составляет: – COOH – 50, –OH – 25.

В табл. 1 и 2 приведены физико-химические характеристики ГК, выделенных из почв, сапрпелей, торфов и углей. Исследованные ГК существенно различались по своим структурно-молекулярным характеристикам. Самые высокие значения атомного отношения H/C характерны для ГК из сапрпелей и торфов, что свидетельствует о большей насыщенности молекулярной структуры водородом и преобладанием алифатических и ациклических фрагментов. Низкими значениями H/C отличаются ГК из почв и углей. Последние характеризуются более конденсированными структурами с меньшей долей в них водорода. Преобразование органического вещества (ОВ) в процессе гумификации в системе “торф–уголь” сопровождается конденсацией молекул и приводит к снижению атомного отношения H/C в ГК.

В процессе трансформации ОВ в структуре ГК уменьшается не только доля водорода, но и азота. Содержание азота в молекулах ГК изученных объектов снижается в ряду: почвы > сапрпель > торф > окисленный уголь > бурый уголь. Вторым по количеству элементом в молекулах ГК после углерода является кислород, что определяет содержание кислых функциональных групп. Максимальные значения атомных отношений O/C характерны для ГК из сапрпелей, почв и торфов, снижающихся для ГК окисленных и бурых углей. В ГФК “Aldrich” отношение O/C достигает значений 0.71.

По результатам потенциометрического титрования содержание фенольных C_{Ar}OH и карбоксильных групп C_{Ar}COOH в ГК торфов и ГФК “Aldrich” выше по сравнению с ГК углей (табл. 1).

Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о более высокой доле алкильных заместителей D_{2910}/D_{1465} , гидроксильных групп D_{3350}/D_{1465} и карбонильных групп D_{1720}/D_{1465} и D_{1270}/D_{1465} в макромолекулах ГК из торфов и сапрпелей, чем в ГК из углей (табл. 2).

Структурно-молекулярная характеристика ГК дана на основании показателей, рассчитанных по

Таблица 2. Структурно-групповой состав ГК по данным ИК-Фурье-спектроскопии

Образец ГК	Содержание структурных групп, о. е.			
	D_{3350}/D_{1465}	D_{2910}/D_{1465}	D_{1720}/D_{1465}	D_{1270}/D_{1465}
Сапрпель ОР	0.88	0.91	0.86	0.83
Сапрпель ОЖ	0.87	0.89	0.89	0.85
Сапрпель КР	0.86	0.90	0.82	0.82
Торф ТВФ	0.89	0.82	1.02	0.85
Торф ТДТ	1.05	0.88	0.93	0.82
Торф ТД	0.85	0.86	0.89	0.82
ОУ Чуй-Кэнул	0.83	0.75	0.88	0.78
ОУ1 Баганур	0.80	0.71	0.82	0.72
БУ Чинг-Чай	0.76	0.69	0.84	0.78
БУ1 Барандатское	0.72	0.63	0.81	0.75

Таблица 3. Структурно-молекулярная характеристика гуминовых кислот

Образец ГК	$C_{\text{Alk}}O/C_{\text{Alk}}$	$\Sigma C_{\text{Ar}}O + C_{\text{Ar}}\text{CH}$	$C_{\text{Ar}}O/C_{\text{Ar}}O + C_{\text{Ar}}\text{CH}$	K , мкмоль/л · мин
Почва ЧП	0.67	43.9	0.27	0.32
Почва ДП	0.56	39.6	0.17	0.24
Почва ПЗ	0.38	35.5	0.35	0.25
Сапропель ОР	1.0	33.5	0.32	0.77
Сапропель ОЖ	0.95	32.4	0.22	0.59
Сапропель КР	0.91	28.4	0.20	0.89
Торф ТВФ	0.91	20.8	0.11	0.91
Торф ТДТ	0.89	32.7	0.17	0.73
Торф ТД	0.88	28.4	0.56	0.62
ОУ Чуй-Кэнул	0.57	44.5	0.29	0.41
ОУ1 Баганур	0.67	50.0	0.25	0.39
БУ Чинг-Чай	0.47	50.0	0.35	0.32
БУ1 Барандатское	0.38	45.6	0.28	0.27
ГК "Merk"	0.67	35.8	0.11	0.43
ГФК "Aldrich"	0.68	43.8	0.24	0.49

результатам ЯМР ^{13}C -спектроскопии (табл. 3) [19]. Отношение $C_{\text{alk}}O/C_{\text{alk}}$, характеризующее количество атомов гетероалкильного углерода к алкильному, снижается в ГК почв в ряду: чернозем > дерновоподзолистая > подзолистая. Наибольшая степень окисленности алкильных фрагментов отмечается в молекулах ГК из сапропелей и торфов. Степень окисленности алкильных фрагментов заметно уменьшается в ГК в процессе трансформации органического вещества при переходе от торфов к окисленным и бурым углям.

Существенные отличия в ГК наблюдаются в количестве ароматических фрагментов $\Sigma C_{\text{Ar}}O + C_{\text{Ar}}\text{CH}$ (табл. 3). В макромолекулах ГК, выделенных из чернозема и углей, от 43.9 до 50 отн. % углерода принадлежит ароматическим фрагментам. Торфяные, сапропелевые и ГК "Merk" характеризуются близкими значениями степени ароматичности. В ГК торфов ТВФ и ТДТ, дерновоподзолистой почве отмечается низкая степень окисленности ароматических фрагментов, рассчитанная как $C_{\text{Ar}}O/(C_{\text{Ar}}\text{H,C} + C_{\text{Ar}}O)$, сравнимая со степенью окисленности данных фрагментов в ГК "Merk".

В табл. 3 приведены значения кинетического критерия K антиоксидантной активности гуминовых кислот, отражающего количество кислорода и активных кислородных радикалов, прореагировавших с антиоксидантом за 1 мин при рН 10. Как полагают в работах [5–8], антиоксидантную активность ГК определяют фенольные фрагменты, образованные из более сложных молекул-предшественников растений, таких как лигнин и дубильные вещества. Для ГК из торфов

и сапропелей отмечаются максимальные значения K и минимальные – для ГК из почв ДП и ПЗ и ГФК "Aldrich".

Благодаря присутствию в ГК широкого спектра функциональных групп разной природы их антиоксидантные свойства могут проявляться во всем диапазоне рН. На рис. 1 показано влияние рН в области 10–5.5 на величину критерия K для гуминовых кислот, выделенных из торфов и углей. В основных условиях протонная диссоциация фенольных соединений увеличивает восстановительную способность ГК, а в кислых условиях восстановительная способность может быть ограничена из-за протонирования антиоксидантных фрагментов [10]. При рН 10 максимальной антиоксидантной способностью характеризуются ГК из верхового торфа ТВФ. Для ГК из бурых углей отмечается наименьшее значение K . Снижение рН до 6.5 приводит к уменьшению критерия K для всех образцов ГК. В этой области рН диссоциируют карбоксильные группы.

Для понимания взаимосвязи антиоксидантных свойств и структурных особенностей ГК был проведен корреляционный анализ данных элементного состава, ЯМР ^{13}C , потенциометрического титрования с содержания АО. На рис. 2, а приведена зависимость критерия K от атомного отношения O/C в макромолекулах ГК, характеризующаяся положительной линейной связью с высокой степенью аппроксимации, что объясняется наличием в структуре ГК кислых функциональных групп. На основании анализа данных ЯМР ^{13}C -спектроскопии ГК установлена взаимосвязь показателя степени окисленности алкиль-

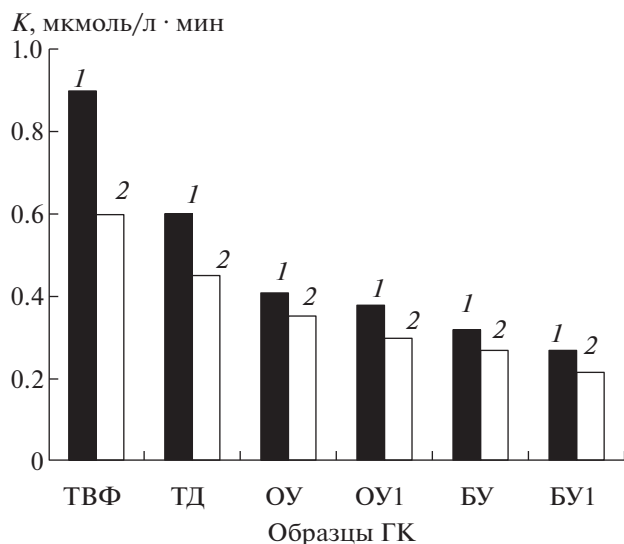
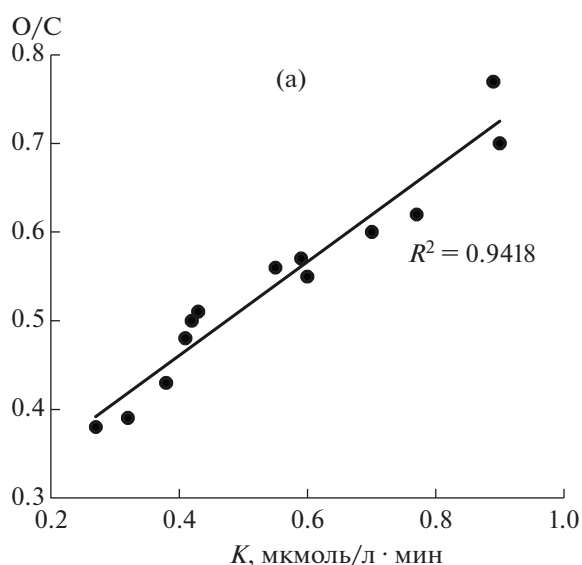


Рис. 1. Влияние pH среды на антиоксидантную активность ГК торфов и углей.

ных фрагментов $C_{Al}O/C_{Al}$ в ГК с критерием K (рис. 2, б).

На рис. 3, а показана взаимосвязь между содержанием фенольных групп $C_{Ar}OH$ в ГК, определяемых потенциометрическим титрованием, и кинетическим критерием K при pH 10. Наибольшее содержание фенольных групп установлено в ГК торфа ТВФ, наименьшее – в ГК из бурого угля, что отразилось на значении их антиоксидантной активности. Величина достоверности аппроксимации удовлетворительная.



Зависимость критерия K при pH 6.5 от содержания $C_{Ar}COOH$ -групп в ГК торфов и углей приведена на рис. 3, б. При снижении содержания карбоксильных групп в ряду “ГК торф > ГК окисленный уголь > ГК бурый уголь” уменьшается их антиоксидантная активность с достаточно высокой степенью достоверности.

Реакционная способность одноступенчатых групп в макромолекуле ГК зависит от их пространственного расположения. В зависимости от расположения карбоксильных групп антиоксидантная активность фенольных гидроксидов может снижаться за счет удаления электронной плотности из фенольного кольца, а при их депротонировании при pH 6.5 повышает антиоксидантную активность фенольных гидроксидов [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Антиоксидантная активность ГК зависит от их молекулярной структуры, определяемой происхождением. Макромолекулы ГК, выделенные из почв, характеризуются низкой насыщенностью водородом и высоким содержанием азота. В составе ГК торфов и сапропелей, обогащенных водородом и кислородом, преобладают алифатические и ациклические фрагменты и кислые функциональные группы.

Антиоксидантную активность ГК в зависимости от pH среды определяют соединения, включающие $-OH$ - и $-NH$ -связи. Значения критерия антиоксидантной активности K для торфяных и угольных ГК снижаются с уменьшением основности с pH 10 до pH 5.5. Установлена положительная линейная зависимость критерия антиокси-

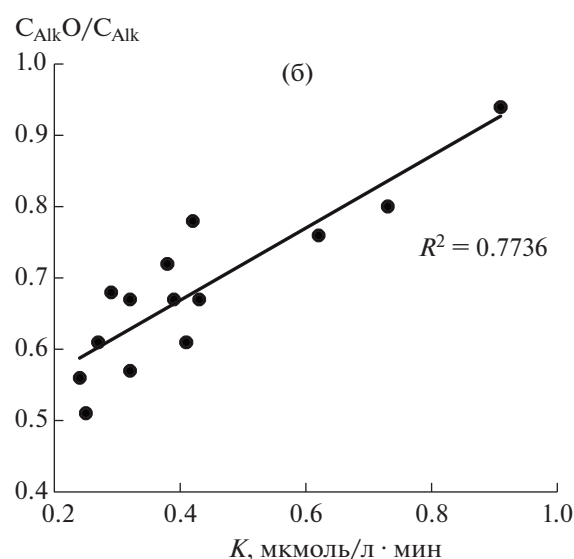


Рис. 2. Зависимость критерия K от атомного отношения O/C (а) и $C_{Al}O/C_{Al}$ (б) в гуминовых кислотах.

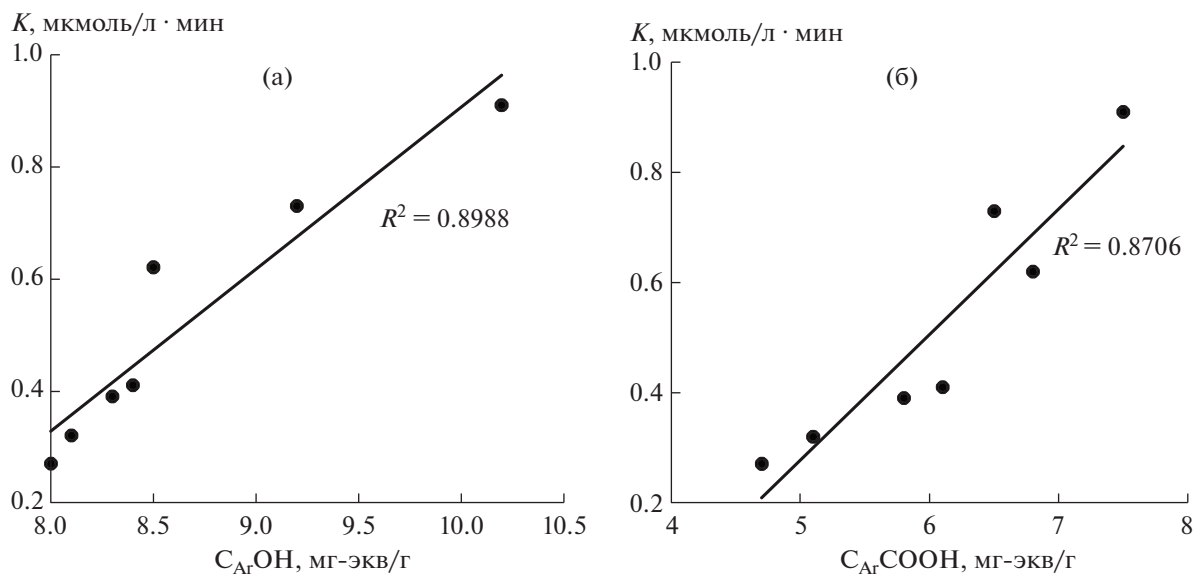


Рис. 3. Зависимость критерия K в ГК торфов и углей от содержания $C_{Ar}OH$ при pH 10 (а); содержания $C_{Ar}COOH$ при pH 5.0–7.5 (б).

дантной активности ГК от содержания фенольных гидроксидов при pH 10 и от содержания карбоксильных групп при pH 6.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Miliauskas G., Venskutonis P.R., Van Beek T.A.* // Food Chem. 2004. V. 85. № 2. P. 231. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.05.007>
2. *Silva B.A., Ferreres F., Malva J.O., Dias A.C.P.* // Food Chem. 2005. V. 90. № 1. P. 157. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.03.049>
3. *Варданян Л.Р., Атабекян Л.В., Айрапетян С.А., Варданян Р.Л.* // ХПС. 2018. № 3. С. 61. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2018033697>
4. *Luximon-Ramma A., Bahorun T., Soobrattee M.A., Ariota O.I.* // J. Agric. Food Chem. 2002. V. 50. № 18. P. 5042. <https://doi.org/10.1021/jf0201172>
5. *Смирнова О.В., Ефимова И.В., Хилько С.Л., Онейда И.А., Рыбаченко В.И.* // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2010. Т. 8. № 4. С. 835.
6. *Aeschbacher M., Graf C., Schwarzenbach R.P., Sandner M.* // Environ Sci Technol. 2012. V. 46. № 9. P. 4916. <https://doi.org/10.1021/es300039h>
7. *Tarasova A.S., Stom D.I., Kudryasheva N.S.* // Environ Monit Assess. 2015. V. 187. № 3. P. 4304. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4304-1>
8. *KhiГ'ko S.L., Efimova I.V., Smirnova O.V.* // Solid Fuel Chemistry. 2011. V. 45. № 6. P. 367. [*Хилько С.Л., Ефимова И.В., Смирнова О.В.* // ХТТ. 2011. № 6. С. 3. <https://doi.org/10.3103/S036152191106005X>]
9. *Яркова Т.А., Гюльмалиев А.М.* // ХТТ. 2020. № 1. С. 49. [Solid Fuel Chemistry, 2020, vol. 54, no. 1, p. 42. <https://doi.org/10.3103/S0361521920010103>]
<https://doi.org/10.31857/S0023117720010119>
10. *Huang D., Ou B., Prior R.L.* // J. Agric Food Chem. 2005. V. 53. P. 1841. <https://doi.org/10.1021/jf030723c>
11. *Klein O.I., Kulikova N.A., Filimonov I.S., Koroleva O.V., Konstantinov A.I.* // J. Soils Sediments. 2018. V. 18. № 4. P. 1355. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1538-7>
12. *Nimalaratne C., Lopez-Lutz D., Schieber A., Wu J.* // Food Chem. 2011. V. 129. P. 155. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.04.058>
13. *Schlichting A., Rammer D.L., Eckhardt K.-U., Heumann S., Abbott G.D., Leinweber P.* // Soil Biol. Biochem. 2013. V. 58. P. 16. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.10.040>
14. *Юдина Н.В., Чайковская О.Н., Соколова И.В., Мальцева Е.В., Нечаев Л.В.* // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 5. С. 790. [Russ. J. Appl. Chem., 2011, vol. 84, no. 5, p. 820. <https://doi.org/10.1134/S1070427211050144>]
15. *Moyer R.A., Hummer K.E., Finn C.E., Frei B., Wroldstad R.E.* // J. Agric. Food Chem. 2002. V. 50. № 3. P. 519.
16. *Korotkova E.I., Karbainov Y.A., Avramchik O.A.* // Anal. Bioanal. Chem. 2003. V. 375. № 3. P. 465.
17. *Romera-Castillo C., Jaffé R.* // Marine Chemistry. 2015. V. 177. № 4. P. 668. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.10.008>
18. *Ермилова Е.В., Кадырова Т.В., Краснов Е.А., Писарева С.И., Пынченков В.И.* // Химико-фармацевтический журнал. 2000. Т. 34. № 11. С. 28.
19. *Бямбагар Б., Кушнарев Д.Ф., Федорова Т.Е., Новикова Л.Н., Яковлева Ю.Н., Островская Р.М., Пройдаков А.Г., Калабин Г.А.* // ХТТ. 2003. № 1. С. 83.
20. *Al-Sehemi A.G., Irfan A.* // Arab. J. Chem. 2017. V. 10. P. 1703. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2013.06.019>