

УДК 541.64

А.С.Жолболсынова¹, Н.С.Саликова¹, А.Т.Кажмуратова²,
А.У.Бектемисова¹, Т.А.Шейко¹

¹Северо-Казахстанский государственный университет им. М.Козыбаева, Петропавловск;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
(E-mail: kazhмуратова@mail.ru)

О смешанных водных системах желатины и нитрогумата аммония

Изучены реокинетические и реологические свойства смешанных водных систем желатины и нитрогумата аммония. Установлено, что нитрогумат аммония повышает критическую концентрацию структурирования водных растворов желатины, замедляет образование пространственных структур. Повышение содержания нитрогумата аммония в смеси ускоряет гидродинамическое течение разбавленных водных растворов желатины, влияет на форму ее макромолекул, ослабляет структуру образующегося трехмерного комплекса.

Ключевые слова: структурирование, реологические свойства, студни, гелеобразование, гуматы, гидродинамические свойства, полимеры.

Проблема структурирования в растворах биополимеров представляет определенный теоретический интерес, так как при незначительном содержании сухого вещества такие структуры обладают многими свойствами твердого тела. Практическое значение этих исследований определяется тем, что в ряде отраслей промышленности (пищевой, мыловаренной, лакокрасочной и др.) надо получать структуры с заданными свойствами. Образование студней может оказаться и нежелательным явлением, которое надо предотвращать: например, в производстве химических волокон, клеев, растворов дубителей и т.д. Кроме того, сами биологические объекты в большинстве случаев по своей природе представляют студни белков с определенными механическими свойствами. Уникальные свойства интерполимерных комплексов, важнейшее из которых — способность претерпевать фазовые изменения в узких, контролируемых и удобных для работы с биологически активными веществами диапазонах рН и ионной силы растворов, позволяют отнести эти новые макромолекулярные соединения к так называемым «умным» полимерам [1–5].

В настоящее время исследуется возможность использования таких систем в сельском хозяйстве, трансплантационной медицине, рудном деле, биотехнологии и т.д. При этом способность направленного изменения свойств биополимеров за счет влияния внешних воздействий, таких как образование устойчивых продуктов ассоциации с макромолекулами и низкомолекулярными соединениями (спиртами, углеводами, солями и т.д.), делает их одними из наиболее перспективных материалов. Всестороннее изучение особенностей реакции образования комплексов биополимеров, т.е. определение структуры и состава комплексов, раскрытие механизма их образования, а также влияние конформационного состояния макромолекул на процессы формирования комплексов, представляет большой теоретический и практический интерес.

Одним из наиболее широко применяемых в народном хозяйстве является гелеобразующий полимер желатина из класса белков, и получаемый из коллагена. Студни и гели разной природы на основе желатины были предметом изучения многих исследователей, и установлено, что одним из перспективных экологически чистых приемов модификации желатины как гелеобразователя — это получение его смешанных студней с природными полимерами. Мягкие условия формирования, отсутствие токсичных реагентов в сочетании с благоприятными физическими свойствами позволяют счи-

тать такие полимерные комплексы новыми перспективными материалами для применения в биологии, медицине, пищевой промышленности, сельском хозяйстве, косметологии и т.п. Механические характеристики образующихся полимерных смесей и интерполимерных комплексов позволяют применять их в технических отраслях промышленности. Такие белоксодержащие многокомпонентные системы особенно нужны для дальнейшего развития технологии производства искусственных продуктов питания, стимуляторов роста в растениеводстве и животноводстве [6–9].

В работе в качестве модифицирующего агента гелей желатины был применен нитрогумат аммония как производный широко распространенного в последнее время нового поколения регуляторов роста — гуминовых кислот (ГК), получаемых путем химической модификации исходного, содержащего гумус сырья, будь то торф или бурый уголь. Установлено, что гуматы в смеси с полимерами могут проявлять самый разнообразный синергетический эффект с различной степенью активности. Так, известны различные смеси гуминовых кислот, которые применяются в медицине, животноводстве, птицеводстве и технических отраслях (цементной, керамической, нефтедобывающей промышленности и т.д.). Существует ряд фармацевтических препаратов и кремов с добавкой гуматов, биологическая активность которых также связана, прежде всего, с проявлением ценных свойств гуматов. Действием гуминовых гелевых веществ обусловлены многие природные процессы. Полифункциональность гуминовых кислот определяет способность их вступать в реакции ионного обмена, переноса электрона (окислительно-восстановительные реакции) и комплексообразования. Кроме того, гуминовые кислоты участвуют в донорно-акцепторных, гидрофобных и сорбционных взаимодействиях. Это означает, что ГК могут связывать практически все виды экотоксикантов, включая ионы переходных металлов, радионуклиды, нефтяные и хлорированные углеводороды, пестициды, нитроароматические соединения и т.д. Повышения биологической активности ГК можно достичь модификацией их структуры и свойств, например, увеличением содержания азота и повышением степени окисленности и деструкции ГК окислением торфа и бурых углей азотной кислотой с получением нитрогуматов [10–18]. Однако применение гуминовых кислот и их производных требует всестороннего изучения, поскольку зачастую оно сопровождается нежелательными последствиями, связанными с низкой механической прочностью и зависимостью эксплуатационных свойств от физико-химических параметров условий применения [19–21]. Поэтому данная работа направлена на получение смешанных гелей желатины и нитрогумата аммония и исследование их реологических характеристик.

В качестве объекта исследования выбрали нитрогумат аммония, полученный из бурых углей по следующей методике: бурый уголь, предварительно измельченный до размера гранул менее 3 мм, обрабатывали 40–50 %-ным раствором азотной кислоты при массовом соотношении бурый уголь : водный раствор азотной кислоты 1:0,24–0,30 в течение 10–20 мин, с последующим добавлением водного раствора аммиака в количестве 0,10–0,16 % от массы исходного бурого угля и перемешиванием реакционной смеси в течение 10–30 мин и последующей сушкой реакционной смеси до остаточной влажности 10–20 %. Причем для исследования применяют небогатенный или слабообогащенный низкосортный бурый уголь. В работе также использовали пищевой желатин, очищенный и приведенный к изoeлектрическому состоянию с молекулярной массой 70000.

Синтез модифицированных систем осуществляли путем смешения водных растворов желатины и нитрогумата аммония. Содержание последнего варьировали от 0 об.% до 50 об.%. Смешение компонентов проводили при температуре 20 °С на магнитной мешалке в течение 25–30 мин. Во всех случаях образуются гомогенные устойчивые смеси, не расслаивающиеся и со временем структурирующиеся с образованием студней. Высокая устойчивость их к расслаиванию обусловлена действием межмолекулярных сил и образованием связей кулоновской природы между функциональными группами желатины и нитрогумата аммония, а также водородных связей между их гидрофобными участками.

В работе исследовали кинетику студнеобразования через величину вязкости разбавленных растворов и прочностные характеристики возникающих пространственных структур в концентрированных системах желатины и нитрогумата аммония. Несмотря на то, что существуют различные подходы к проведению экспериментов и интерпретации результатов измерений вязкости смесей, для оценки комплексообразования в смесях растворов полимеров во многих работах используется вискозиметрический тест, поскольку он наиболее прост в экспериментальном плане и дает достоверные воспроизводимые результаты.

Измерения относительной вязкости проводили в термостатируемом вискозиметре марки ВПЖ при заданной температуре с точностью $\pm 0,05$ °С. Исследуемые растворы подвергали термостатированию в течение 30 минут. Время истечения определяли 5–7 раз по секундомеру с ценой деления 0,1 с. Точность определения относительной вязкости составила 1 % относительной ошибки.

За временной критерий структурирования (время гелеобразования) принимали время выдержки пробы, характеризующее потерю текучести. Время структурирования определяли известным способом, регистрируя время с момента фиксации температуры (20 °С) до момента застывания, определяемого отсутствием смещения геля под углом 90° в течение 5 с. Для его измерения образец помещается в стакан таким образом, чтобы высота слоя не превышала 5 см, охлаждается с заданной скоростью до 20 °С, помещается в термостат. Через определенные интервалы времени система анализируется (при уточнении показателя интервал времени приближен к установленному в первоначальном опыте), уточнение времени гелеобразования осуществляли не менее 7–8 раз.

Реологические свойства модифицированных систем изучали исследованием как гидродинамических свойств, так и прочностных характеристик. Предельное напряжение сдвига определяли методом тангенциально-сдвигаемой пластинки, которую помещали в середину кюветы, заполненной исследуемым горячим раствором, при помощи специального приспособления, позволявшего опускать ее на фиксированную глубину. Кювету с пластинкой помещали в эксикатор с водой и выдерживали при соответствующей температуре опыта в течение заданного промежутка времени. Предельное напряжение сдвига вычисляли как среднее из шести измерений.

Важным условием гелеобразования является достижение определенной, так называемой критической, концентрации раствора. На основании предварительных опытов была найдена начальная концентрация водных растворов нитрогумата аммония, приводящая к образованию студней с практически измеримой прочностью, равная 10 %.

Исследование образования гелей желатины при добавлении гумата аммония проводилось в определенном интервале соотношений полимеров, а также рН, так как при изменении рН раствора желатины происходит конформационный переход его макромолекул, сопровождающийся изменением их формы и гидродинамических свойств.

Проведенные исследования кинетики вязкости разбавленных и прочности концентрированных водных растворов нитрогумата аммония позволили установить временной интервал нарастания прочности, равный 4-м суткам.

Кинетика изменения относительной вязкости 0,5 %-ных смешанных водных растворов желатины и нитрогумата аммония при варьировании содержания нитрогумата в смеси от 0 до 50 об.% при рН = 5 (изоэлектрическая точка желатины), рН = 3 и рН = 9 представлена в таблице 1.

Таблица 1

Кинетика изменения относительной вязкости 0,5 %-ных смешанных водных растворов желатины и нитрогумата аммония в зависимости от состава, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

рН	Содержание нитрогумата аммония в смеси, об. %	Относительная вязкость, $\eta_{\text{отн}}$, в течение времени, τ , ч				
		0	24	48	72	96
3	0	1,50	1,56	1,60	1,62	1,66
	15	1,45	1,51	1,54	1,56	1,59
	25	1,42	1,47	1,50	1,52	1,54
	50	1,35	1,39	1,41	1,42	1,42
5	0	1,24	1,34	1,40	1,46	1,54
	15	1,22	1,30	1,36	1,42	1,49
	25	1,20	1,29	1,34	1,40	1,48
	50	1,18	1,27	1,32	1,34	1,35
9	0	1,30	1,37	1,42	1,46	1,53
	15	1,28	1,34	1,38	1,42	1,47
	25	1,26	1,32	1,36	1,39	1,43
	50	1,22	1,27	1,30	1,32	1,33

Как показывают результаты таблицы 1, вязкость разбавленных растворов желатины и нитрогумата аммония, закономерно увеличивается во времени и достигает максимального значения к 4-м суткам, что объясняется высокомолекулярной природой компонентов. Непрерывное увеличение вязкости раствора полимера во времени и приводит к образованию геля. В среднем увеличение относительной вязкости во времени при рН, равном ИЭТ, составляет от 114 до 122 %. Подобная зависимость прослеживается не только для изоэлектрического состояния желатины, но и при отклонении

pH в кислую и щелочную области. Так, при pH = 3 увеличение вязкости на 4-е сутки составляет в среднем 105–111 %, при pH = 9 — 109–114 %.

Установлено, что повышение содержания в смеси нитрогумата аммония ускоряет гидродинамическое течение водных растворов желатины. Более высокое значение вязкости систем желатина–нитрогумат аммония в кислой и щелочной областях обусловлено увеличением асимметрии макромолекул из-за отталкивания одноименных заряженных групп.

Добавление в систему нитрогумата аммония не изменяет влияния pH. Наименьшую вязкость имеют растворы при pH среды, соответствующем изоэлектрическому состоянию желатины. При смещении pH в кислую или щелочную области вязкость водных растворов увеличивается.

Однако выяснили, что добавление в систему нитрогумата аммония при его содержании в смеси 50 об.% приводит к уменьшению вязкости растворов на 6–10 %, что обусловлено взаимодействием карбоксильных, карбонильных, спиртовых и фенольных групп нитрогумата аммония с функциональными группами желатины, препятствующим образованию конформаций, осложняющих гидродинамическое течение растворов.

Для определения влияния нитрогумата аммония на форму макромолекул образующегося комплекса исследовали изменение формы макромолекул желатины в растворе для смесей, различающихся по составу компонентов. На основе теории разбавленных растворов асимметричных частиц и данных по удельной вязкости смешанных систем желатины и нитрогумата аммония рассчитали соотношение полуосей макромолекул в растворе (табл. 2).

Таблица 2

Кинетика изменения формы макромолекул желатины в ее 0,5 %-ном смешанном водном растворе с нитрогуматом аммония в зависимости от состава, T = 20 °C

pH	Содержание нитрогумата аммония в смеси, об.%	Удельная вязкость, $\eta_{уд}$	Соотношение полуосей <i>b/a</i> без учета гидратации	Соотношение полуосей <i>b/a</i> с учетом гидратации
3	0	0,66	61,7	48,5
	15	0,59	55,2	43,4
	25	0,54	50,5	39,7
	50	0,42	39,3	30,9
5	0	0,54	50,5	39,7
	15	0,49	45,8	36,0
	25	0,48	44,9	35,3
	50	0,35	32,7	25,7
9	0	0,53	49,5	39,0
	15	0,47	43,9	34,4
	25	0,43	39,8	31,6
	50	0,33	30,8	24,5

Результаты таблицы 2 показывают, что удельная вязкость систем с увеличением содержания нитрогумата аммония в смеси с желатиной уменьшается, изменяется отношение полуосей клубка макромолекулы в сторону ее асимметричности. Данные свидетельствуют о том, что макромолекула комплекса менее симметрична, чем исходной желатины. С увеличением содержания нитрогумата аммония асимметричность образующегося комплекса повышается при всех значениях pH.

Влияние состава смеси и pH растворов желатины на время структурирования определялось при ранее выбранных соотношениях компонентов и концентрации смеси (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость времени структурирования 10 %-ных смешанных водных систем желатины и нитрогумата аммония от состава и pH, T = 20 °C

Содержание нитрогумата аммония в смеси, об.%	Время структурирования, мин, при pH:		
	3	5	9
0	25	15	18
15	27	17	21
25	28	19	23
50	31	23	27

Установлено, что нитрогумат аммония повышает критическую концентрацию структурирования водных растворов желатины, замедляя образование пространственных структур. Время гелеобразования в водных растворах желатины в присутствии нитрогумата аммония при всех значениях pH увеличивается.

Наименьшее время структурирования наблюдалось при содержании нитрогумата аммония в смеси, равном 15 %. Увеличение содержания нитрогумата аммония в смеси до 50 об.% приводит к росту времени структурирования от 24 до 53 %, в зависимости от pH. Это объясняется тем, что нитрогумат аммония изменяет свойства водных растворов желатины путем модифицирования свойств растворителя, а также необходимостью дополнительного времени на разрыв связи желатина–растворитель и на возникновение новых связей желатина–нитрогумат аммония–растворитель.

Безусловное значение имеет pH среды: наименьшее время структурирования системы наблюдалось в изoeлектрическом состоянии желатины.

Реологические характеристики смешанных систем желатины и нитрогумата аммония изучали измерением предельного напряжения сдвига в зависимости от состава смеси и pH раствора желатины (табл. 4).

Таблица 4

Зависимость максимальной прочности 10 %-ных смешанных водных систем желатины и нитрогумата аммония от состава и pH, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Содержание нитрогумата аммония в смеси, об. %	Предельное напряжение сдвига, P_m , кг/м ² , при pH:		
	3	5	9
0	500	900	850
15	478	860	812
25	465	837	791
50	425	765	725

Из полученных данных следует, что с увеличением содержания нитрогумата аммония прочность студней снижается. Влияние нитрогумата аммония на прочность гелей, вероятно, обусловлено уменьшением числа водородных связей, ответственных за образование студней желатины, из-за возникновения комплекса типа желатина–нитрогумат аммония с участием водородных связей.

Прочность зависит и от pH желатины в смеси. Распределение заряда по всей цепи макромолекул, затрудняющее их взаимодействие, приводит к снижению прочности 3-мерных структур при изменении pH от ИЭТ в кислую или щелочную области, что подтверждается экспериментальными данными: прочность гелей максимальна при pH 5 и минимальна при pH 3.

Параллельно измерениям прочности в тех же студнях определялась температура плавления (табл. 5).

Таблица 5

Зависимость температуры плавления 10 %-ных смешанных водных систем желатины и нитрогумата натрия от состава и pH, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Содержание нитрогумата аммония в смеси, об. %	Температура плавления, t , $^{\circ}\text{C}$, при pH:		
	3	5	9
0	34,3	37,3	35,3
15	32,8	36,1	34,2
25	32,1	34,7	33,6
50	29,2	33,6	31,6

Полученные данные не противоречат результатам по прочности и подтверждают ранее сделанные выводы по влиянию состава и pH желатины на прочность смешанных студней.

Таким образом, в результате реокинетических исследований установлено, что увеличение содержания нитрогумата аммония приводит к улучшению гидродинамических свойств системы и уменьшению величины относительной вязкости разбавленных смешанных растворов, формированию в них менее симметричных форм макромолекул. Нитрогумат аммония замедляет гелеобразование водных растворов желатины, повышает их критическую концентрацию, ослабляет структуру. Влияние нитрогумата аммония усиливается с возрастанием его содержания, независимо от pH желатины.

Список литературы

- 1 *Bekturov E.A., Bimendina L.A., Mamytbekov G.K.* Complexes of water-soluble polymers and hydrogels. — Almaty: Gylym, 2002. — 220 p.
- 2 *Газизов А.Ш., Галактионова Л.А., Адыгов В.С., Газизов А.А.* Применение полимердисперсных систем и их модификаций для повышения нефтеотдачи // Нефтяное хозяйство. — 1998. — № 2. — С. 12–14.
- 3 *Melker A.I., Vorobyeva T.V.* Self-organization and the formation of helicoidal polymer structures // Phys. Solid State. — 1997. — Vol. 39, № 10. — P. 1685–1690.
- 4 *Katsuyoshi H.* Gelation natural polymers // Fiber (J). — 1993. — Vol. 49, №3. — P. 84–93.
- 5 *Yiebké Ch., Piculell L., Nilsson S.* On the mechanism of gelation of helix forming biopolymers // Macromol. — 1994. — Vol. 27, № 15. — P. 4160–4166.
- 6 *Мачихин Ю.А.* Инженерная реология пищевых материалов // Ю.А.Мачихин, С.А.Мачихин М.: Легкая и пищевая промышленность. — 1981. — 216 с.
- 7 *Бурдыгина Г.И., Фалина И.В., Козлов П.В.* Особенности модификации физико-механических свойств желатина с клубковой конформацией макромолекул // Сб. научн. трудов НИКФИ. — 1981. — № 104. — С. 33–43.
- 8 *Чезлов И.Г., Красовский А.Н., Варламов А.В., Езепова Н.В.* Гидродинамическое поведение растворов и структура желатины, модифицированной диметилсульфатом и уксусным ангидридом // ЖПХ. — 1991. — № 8. — С. 1743–1748.
- 9 *Прокопьев П.Е., Дьяконов А.Н., Завлин П.М.* Дубители эмульсионных желатиновых слоев комплексного действия // Труды ЛИКИ. — 1985. — С. 81–90.
- 10 *Гафуров И.Р.* Самодиффузия и гелеобразование в растворах желатины и триацетата целлюлозы: Дис. ... канд. хим. наук. — Казань, 1989. — 185 с.
- 11 *Ghosh K., Schnitzer M.* Macromolecular Structures of Humic Substances // Soil Sci. — 1980. — Vol. 129. — P. 266–276.
- 12 *Hedges J.I.* Polymerization of humic substances in natural environments // Humic substances and their role in the environment. — New York, Brisbane, Toronto, Singapore. — John Wiley&Sons, Chichester, 1988. — 45 p.
- 13 *Круглов В.П.* Торфяные стимуляторы роста и условия наиболее эффективного их применения в растениеводстве и животноводстве // Тр. Междунар. симпоз. IV и VI комиссий МТО: Биологическая активность и биохимия торфа. — Будапешт, 1986. — С. 48–50.
- 14 *Кузнецов С.Г., Батаева А.П., Стеценко И.И. и др.* Природные цеолиты в кормлении животных // Зоотехния. — 1993. — № 3. — С. 13–15.
- 15 *Аммосова Я.М., Скворцова И.Н., Садовникова Л.К. и др.* Микробиологические свойства гуминсодержащих органоминеральных удобрений // Химия в сельском хозяйстве. — 1996. — № 6. — С. 8–12.
- 16 *Апраксина С.М., Думбай И.Н., Кочкян Р.О.* Комплексообразующая способность веществ гуминовой природы в почве // Химия в сельском хозяйстве. — 1994. — № 5. — С. 49–54.
- 17 *Бокова Т.И., Соколов М.Ю.* Применение активного детоксиканта и регулятора обменных процессов природного происхождения в мясном птицеводстве // Ветеринария Сибири. — 2002. — № 7–8. — С. 76–84.
- 18 *Жмакова Н.А., Наумова Г.В., Косоногова Л.В.* Влияние окисления на физико-химические свойства гуминовых кислот торфа // Гуминовые вещества в биосфере. — 1993. — С. 45–49.
- 19 *Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Саврова А.Л.* Сравнительное изучение сорбционного поглощения тяжелых металлов гуминовыми кислотами различного происхождения // Докл. РАН. Сер. геохим. — 1995. — Т. 4, № 345. — С. 11–14.
- 20 *Жоробекова Ш.Ж., Мальцева Г.М.* О конформационной изменчивости гуминовых кислот // Химия твердого топлива. — 1987. — № 3. — С. 34–37.
- 21 *Хилько С.Л., Ковтун А.И., Файнерман В.Б., Рыбаченко В.И.* Адсорбционные и реологические характеристики солей гуминовых кислот на границе раздела жидкость–газ // Коллоид. журн. — 2010. — Т. 72, № 6. — С. 12–15.

А.С.Жолболсынова¹, Н.С.Саликова¹, А.Т.Қажмұратова²,
А.У.Бектемісова¹, Т.А.Шейко¹

Желатин мен аммоний нитрогуматының араласқан сулы жүйелері жайында

Желатин мен аммоний нитрогуматының араласқан сулы жүйелерінің реокинетикалық және реологиялық қасиеттері зерттелді. Аммоний нитрогуматы желатиннің сулы ерітінділерінің құрылымдануының аумалы күйдегі концентрациясын арттыратыны, кеңістіктік құрылымдардың түзілуін баяулататыны анықталды. Қоспадағы аммоний нитрогуматының мөлшерінің артуы желатиннің сұйытылған сулы ерітінділерінің гидродинамикалық ағысын жылдамдатады, оның макромолекулаларының пішініне әсер етеді, түзілген үш өлшемді кешеннің құрылымын әлсіретеді.

A.S.Zholbolsynova, N.S.Salikova, A.T.Kazhmuratova, A.U.Bektemisova, T.A.Sheyko

About mixed aqueous systems of gelatin and ammonium nitrohumate

Reokinetical and rheological properties of mixed aqueous systems of gelatin and ammonium nitrohumate were studied. It is established that ammonium nitrohumate increases the critical concentration for structuring aqueous solutions of gelatine and inhibits the formation of spatial structures. Increase of ammonium nitrohumate content in the mixture accelerates the hydrodynamic flow of dilute aqueous solutions of gelatin. It affects the shape of macromolecules and weakens the structure of the resulting three-dimensional complex.

References

- 1 Bekturov Y.A., Bimendina L.A., Mamytbekov G.K. *Complexes of water-soluble polymers and hydro gels*, Almaty: Gylym, 2002, 220 p.
- 2 Gazizov A.Sh., Galaktionov, L.A., Adygov V.S., Gazizov A.A. *Oil Industry*, 1998, 2, p. 12–14.
- 3 Melker A.I., Vorobyeva T.V. *Phys. Solid State*, 1997, 39(10), p. 1685–1690.
- 4 Katsuyoshi H. *Fiber*, 1993, 49(3), p. 84–93.
- 5 Yiebke Ch., Piculell L., Nilsson S. *Macromol.*, 1994, 27(15), p. 4160–4166.
- 6 Machikhin Y. *Light and Food Industry*, 1981, 216 p.
- 7 Burdygina G.I., Falina I.V., Kozlov P.V. *NIKFI materials*, 1981, 104, p. 33–43.
- 8 Chezlov I.G., Krasovskii A.N., Varlamov A.V., Ezeпова N.V. *Journal of Applied Chemistry*, 1991, 8. p. 1743–1748.
- 9 Prokop'yev P.E., D'yakonov A.N., Zavlin P.M. *LIKI materials*, 1985, p. 81–90.
- 10 Gafurov I.R. *Self-diffusion and gelation in solutions of gelatin and cellulose triacetate*, Dis. Candidate. Chem. Science, Kazan, 1989, 185 p.
- 11 Ghosh K., Schnitzer M. *Soil Sci.*, 1980, 129, P. 266–276.
- 12 Hedges J.I. *Humic substances and their role in the environment*, John Wiley&Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1988, 45 p.
- 13 Kruglov V.P. *Proc. Int. Symp. IV and VI commissions MTO: Biological activity and chemistry of peat*, Budapest, 1986, P. 48–50.
- 14 Kuznetsov S.G., Batayeva A.P., Stetsenko I.I. et al. *Animal husbandry*, 1993, 3, p. 13–15.
- 15 Ammosova Y.M., Skvortsov I., Sadovnikova L.K. et al. *Chemistry in agriculture*, 1996, 6, p. 8–12.
- 16 Apraksin S.M., Dumbai I.N., Kochkanyan P.O. *Chemistry in agriculture*, 1994, 5, p. 49–54.
- 17 Bokova T.I., Sokolov M.Yu. *Veterinary Siberia*, 2002, 7–8, p. 76–84.
- 18 Zhmakova N.A., Naumov G.V., Kosonogova L.V. *Humic substances in the biosphere*, 1993, p. 45–49.
- 19 Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Savrova A.L. *Bulletin of Russian Academy of Sciences, Ser. Geochemistry*, 1995, 4, 345, p. 11–14.
- 20 Zhorobekova Sh.Zh, Maltseva G.M. *Solid Fuel Chemistry*, 1987, 3, p. 34–37.
- 21 Khilko S.L., Kovtun A.I., Finerman V.B., Rybachenko V.I. *Colloid. Journal*, 2010, 72, 6, p. 12–15.