

УДК 544.723.212+661.183

А.П. ПОДТЕРОБ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНООБМЕННОЙ ЕМКОСТИ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

The article presents the results of the determination of cation-exchange capacity received from 26 kinds of vegetative raw materials. Variations of the value for different kinds of plants are determined. Possible applications of the results of the research for biomonitoring heavy metals are discussed.

В настоящее время растительное сырье и материалы, полученные на его основе, находят широкое применение как сорбенты экологического и медицинского назначения, в частности на основе мхов и лишайников [1–9], а также торф [10, 11], лигнин для очистки сточных вод [12], древесина [13], древесная кора [14], отходы растениеводства [15], лигнин для нужд медицины [16, 17], пектинаты и альгинаты [18], каротиноиды [19] и так называемые пищевые волокна [20]. Их достоинства: дешевизна, нетоксичность, легкость утилизации, возобновляемость в естественных условиях. Вместе с тем важная характеристика сорбента растительного происхождения как любого катионообменного материала – полная статическая емкость катионного обмена (ЕКО) – до последнего времени оставалась малоизученной. Большинство исследователей ограничиваются определением величин сорбции [4, 17, 19] и (или) коэффициентов распределения [11, 18, 21]. Относительно хорошо исследована катионообменная способность лишь почв и торфов [22–27]. Необходимо, однако, отметить трудоемкость определения ЕКО почв и торфов, а также несходимость результатов, полученных по разным методикам. Так, например, по методу Алешина [27] из почвы (торфа) сначала вытесняют обменные катионы раствором 1 н BaCl_2 , забуференным ацетатом бария при pH 6,5. Полноту вытеснения обменных катионов катионами Ba^{2+} проверяют по реакции на Ca^{2+} после осаждения Ba^{2+} в фильтрате в виде BaCrO_4 . Затем поглощенные катионы Ba^{2+} вытесняют 0,05 н H_2SO_4 . Избыток кислоты в фильтрате оттитровывают щелочью. Одним из простых методов определения ЕКО окисленных целлюлоз является барий-ацетатный [28, 29]. Он более точен по сравнению с кальций-ацетатным [28]. Однако оба эти метода практически не использовались в анализе природных материалов, вероятно, из-за необходимости получения их кислотных форм (Н-форм). В то же время потенциометрическое титрование Н-форм позволяет как определить ЕКО, так и оценить силу кислотных групп. Таким образом, в связи с разнообразным

применением биосорбентов, отсутствием для большинства из них значений ЕКО, а также унифицированной методики определения этой величины возникает необходимость дополнительного изучения применения барий-ацетатного метода, что и явилось целью настоящей работы.

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы включали растительное сырье; торф; лигнин; гуминовые кислоты (ГК) (табл. 1–3); 0,25 М Ba(CH₃COO)₂; 0,1 М NaOH; фенолфталеин; 1 М KCl; 0,05÷0,1 М КОН в 1 М KCl; конц. HCl; хромоген; 5-сульфосалициловую кислоту; аммиачный буфер pH 10; монокарбоксилцеллюлозу (МКЦ), полученную окислением гидратцеллюлозы двуокисью азота в гексане [29]. Все вещества не ниже «ч. д. а». Дистиллированную воду перед приготовлением растворов кипятили для удаления CO₂, за исключением воды, предназначенной для получения кислотных форм материалов (Н-форм).

Таблица 1

Угловые коэффициенты линейных функций, аппроксимирующих зависимости кажущейся ЕКО от начальной концентрации раствора ацетата бария

Материалы	C, моль ⁺ ·л ⁻¹	N	pH	ЕКО, ммоль ⁺ ·(100 г) ⁻¹	Угловые коэффициенты
Монокарбоксилцеллюлоза	0,25±1,00	5	6,2±6,8	123±124	1,1±2,8
На основе: торфа*	0,20±0,90	8	6,2±6,8	125±139	12,7±2,5
мха сфагнума	0,10±1,00	5	5,9±6,8	128±137	9,8±1,3
мха Шребера	0,40±1,00	3	6,5±6,9	79±86	11,8±1,1

Примечание. * Торф месторождения «Савский мох», N – число точек на прямой.

Таблица 2

Значение ЕКО материалов в Н-форме (методы определения: 1 – барий-ацетатный и 2 – потенциометрическое титрование)

Материалы на основе растительного сырья	ЕКО ± $\frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$, ммоль ⁺ ·(100 г) ⁻¹		Материалы на основе торфа	ЕКО ± $\frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$, ммоль ⁺ ·(100 г) ⁻¹	
	1	2		1	2
Цетрарии исландской	54,5 ± 0,9 (n = 9)	54,3 ± 9,5 (n = 2)	ГК месторождения «Савский мох»	267 ± 12 (n = 3)	265 (n = 1)
Листьев папоротника орляк	73,3 ± 1,2 (n = 4)	75,7 (n = 1)	ГК месторождения «Гумановщизна»	247 ± 10 (n = 3)	259 (n = 1)
Корня женьшеня	34,1 ± 2,5 (n = 2)	37,1 ± 3,2 (n = 2)	Н-Торф месторождения «Савский мох»	133 ± 4 (n = 3)	129 ± 4 (n = 2)

Таблица 3

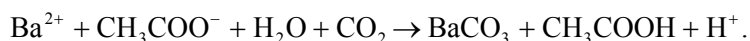
Значение ЕКО материалов в Н-форме

Материалы на основе	ЕКО ± $\frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$, ммоль ⁺ ·(100 г) ⁻¹	Материалы на основе	ЕКО ± $\frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$, ммоль ⁺ ·(100 г) ⁻¹
Лишайников (9 видов)*	24±86*	Листьев растений:	
Водоросли ламинарии	286 ± 7	папоротника орляк	73 ± 1
Корня женьшеня	34 ± 3	черники	59 ± 5
Лигнинового сорбента	23 ± 2	брусники	54 ± 4
Мохообразных:		осины	64 ± 1
Сфагнума магелланского	125 ± 2	рябины	70 ± 4
Мха Шребера	73 ± 4	дуба	44 ± 3
Торфов месторождений:		березы	44 ± 2
«Савский мох»	133 ± 4	Лишайников после обработки кислотой	
«Гумановщизна»	131 ± 4	и хлороформом	
Коры деревьев:		цетрарии исландской	44 ± 1
ели	41 ± 5	цетрелии цетрариевидной	45 ± 2
березы	41 ± 9		
дуба	42 ± 5		

Примечание. * Виды лишайников см. в табл. 4.

Методики. Отбор биопроб и идентификация. Большую часть проб лишайников отбирали на территории Березинского биосферного заповедника. Видовую принадлежность устанавливали визуально путем сравнения растений с образцами, идентифицированными на кафедре ботаники БГУ. Названия видов приводили в соответствии с определителями лишайников России (СССР). Часть образцов сухих растений была предоставлена Центральной лабораторией радиометрии и спектрометрии службы радиационного контроля Министерства лесного хозяйства Беларуси (папоротник орляк, кладина лесная, кладина звездчатая).

Сфагнум магелланский отобран на болоте «Савский мох» Березинского биосферного заповедника, мох Шребера – на территории Борисовского района Минской области. Оба вида мохообразных легко идентифицируются. Сырой корень женьшеня доставлен из Китая (компания Jin Bo, лицензия № 02308866.4). Образцы торфа отобраны на месторождениях «Савский мох» и «Гумановщина». Названия торфоместорождений и их характеристики уточнены по кадастровым справочникам. Использовано также лекарственное растительное сырье слоевище ламинарии (АО «Лектравы», г. Житомир), листья брусники (НПК «Биотест», г. Гродно) и медицинский лигнинный энтеросорбент Полифепан (ООО «Экосфера», г. Великий Новгород). *Получение Н-форм.* Идентифицированное и тщательно очищенное от механических включений растительное сырье (а также торф, лигнин) многократно методом настаивания обрабатывали 0,1 М HCl для удаления катионов металлов с проверкой промывных вод на полноту отмывки [23]. Полноту отмывки контролировали при pH 10 по реакции с металлоиндикаторами. Пределы обнаружения (мг·л⁻¹): Mg²⁺, Ca²⁺ с хромогеном – 0,3; Fe²⁺, Fe³⁺ с 5-сульфосалициловой кислотой – 0,05. Затем в том же сосуде сырье отмывали от остатков кислоты дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по метилоранжу, отжимали, высушивали при 15÷25 °С и измельчали до размеров частиц, проходящих через сито с ребром ячейки 3 мм. Н-Формы торфа, лигнина и корня женьшеня растирали в фарфоровой ступке. ГК выделяли из торфов по стандартной методике, включающей декальцирование (отмывку торфа 0,1 М HCl), экстракцию 0,1 М NaOH и осаждение при pH 1 [30]. Гигроскопическую влажность находили гравиметрически (прокаливание при 105 °С). *Определение потери массы при получении Н-форм.* В стеклянных бюксах взвешивали неизмельченное растительное сырье (1÷5 г) с известным содержанием гигроскопической влаги и отмывали 0,1 М HCl и далее дистиллированной водой так же, как и при получении Н-форм. Следили за тем, чтобы при декантации растворов не происходило механических потерь материала. Бюксы просушивали сначала на воздухе, затем в термостате при 105 °С. Потерю массы рассчитывали по результатам взвешивания бюксов в процентах по отношению к абсолютно сухому материалу. *Определение ЕКО статическим барий-ацетатным методом.* Метод основан на катионообменном взаимодействии исследуемого материала в Н-форме с водным раствором Ba(CH₃COO)₂ и титровании выделившейся уксусной кислоты щелочью. В ходе предварительных исследований установлено, что для достижения равновесного состояния требуется около 1 сут. В стеклянные бюксы с точными навесками исследуемых Н-форм (0,1÷1 г) приливали по 50 мл свежеприготовленного раствора Ba(CH₃COO)₂, выдерживали не менее 1 сут при периодическом перемешивании, затем 40 мл фильтрата титровали щелочью в присутствии фенолфталеина. Параллельно проводили холостой опыт, в котором вместо Ba(CH₃COO)₂ использовали дистиллированную воду. Из объема титранта в основном опыте вычитали его объем в холостом. Величину ЕКО рассчитывали как число миллимолей NaOH, отнесенное к титрованию 100 г абсолютно сухого материала, и выражали в соответствии с системой СИ в ммоль⁺·(100 г)⁻¹ [22]. Раствор Ba(CH₃COO)₂ вследствие поглощения CO₂ неустойчив и при длительном применении подкисляется и приходит в негодность:



Поэтому раствор Ba(CH₃COO)₂ необходимо готовить в день проведения анализа на свежепрокипяченной дистиллированной воде. Правильно приготовленный раствор окрашивает фенолфталеин в розовый цвет. В процессе катионного обмена образуется ацетатный буфер: $(\text{ПК})_{\text{H}}^{\text{H}} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow (\text{ПК})\text{Ba} + 2\text{H}^+$, $\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$, где $(\text{ПК})_{\text{H}}^{\text{H}}$ – поглощающий комплекс сорбента, представленный лигнинуоуглеводной или другой матрицей с различными кислотными группами (в основном карбоксильными). Изменение pH ацетатного буфера в результате вытеснения из сорбента H⁺-ионов можно описать уравнением Гендерсона-

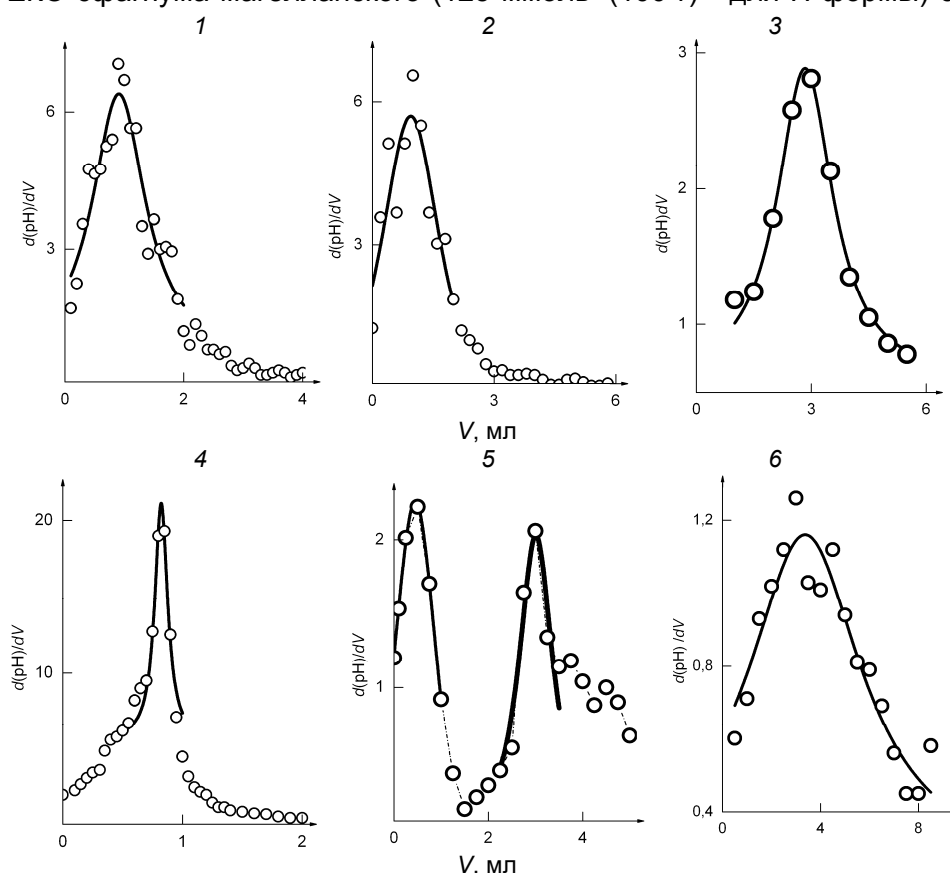
Хассельбаха: $\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$. Известно, что для полного замещения карбоксильных

групп окисленных целлюлоз значение pH не должно опускаться ниже 6,2 [31]. Также необходимо учесть, что ЕКО почв и торфов принято определять при pH 6,5 [27]. Следовательно,

значение pH равновесного ацетатного буфера при определении ЕКО исследуемых материалов должно находиться в узком интервале около 6,5. Однако в области pH 6÷7 емкость ацетатного буфера мала и для поддержания pH $\approx$ 6,5 необходимо контролировать условия проведения анализа. Этот контроль важен для природных катионитов, которые, как правило, слабокислотны и полифункциональны (группы $-\text{COOH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}-$, фенольные и гидроксигидроксионные $-\text{OH}$ и др.). Степень замещения протонов данных групп, очевидно, в большей степени зависит от pH раствора, чем от равновесной концентрации катионов бария, что подтверждается незначительным и плавным ростом ЕКО с увеличением концентрации $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, в результате которого также возрастает pH раствора. Отмеченная закономерность не характерна для монофункционального карбоксильного ионита МКЦ (см. табл. 1). Таким образом, в эксперименте поддерживали pH равновесного раствора в области значений $6,5 \pm 0,2$, при необходимости корректируя массу навески. **Определение ЕКО методом потенциометрического титрования.** С целью проверки правильности результатов анализа материалов барий-ацетатным методом строили кривые их потенциометрического титрования [32]. Точку эквивалентности находили после аппроксимации кривых функцией Лоренца, наилучшим образом описывающей имеющиеся на них пики (рисунок). На данном рисунке показаны зависимости скорости изменения pH в процессе титрования ($d(\text{pH})/dV$) от объема (V) добавленного раствора КОН. Фоновым электролитом во всех случаях служил 1 М KCl.

Результаты и их обсуждение

Получены близкие значения ЕКО барий-ацетатным методом и методом потенциометрического титрования (см. табл. 2). В табл. 3 приведены значения ЕКО различных природных материалов, в табл. 4 – подробные результаты определения ЕКО лишайников в связи с их применением в мониторинге тяжелых металлов. Вероятно, с величиной ЕКО связаны их накопительные свойства и качества как биомониторов. Мхи отличаются более высокими ЕКО. Найденная ЕКО сфагнома магелланского ($125 \text{ ммоль}^+ \cdot (100 \text{ г})^{-1}$ для Н-формы) согласуется с



Аппроксимация функцией Лоренца дифференциальных кривых потенциометрического титрования, полученных методами одной (4) и многих (1–3, 5, 6) навесок: 1 – ГК торфоместорождения «Гумановщизна», 2 – ГК торфоместорождения «Савский мох», 3 – Н-торф месторождения «Савский мох», 4 – материал, полученный на основе корня женьшеня, 5 – на основе цетрарии исландской, 6 – на основе листьев папоротника орляк

данными немецких исследователей [33]: $108 \text{ ммоль}^+ \cdot (100 \text{ г})^{-1}$ и приводимыми ими из литературы значениями $106 \div 119 \text{ ммоль}^+ \cdot (100 \text{ г})^{-1}$. Если предположить потерю массы при получении Н-формы равную 10 % (как для слаборазложившегося торфа магелланикум месторождения «Савский мох»), то ЕКО природной формы сфагнома магелланского составит около $112 \text{ ммоль}^+ \cdot (100 \text{ г})^{-1}$, что совпадает с данными литературы.

Таблица 4

Значение ЕКО материалов в Н-форме, полученных на основе лишайников

Исследуемые виды лишайников	№ образца	Отбор пробы (месяц и год)		Субстрат	$\text{ЕКО} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$, $\text{ммоль}^+ \cdot (100 \text{ г})^{-1}$	S_r	n
Ксантория настенная	1	VI	2003	Осина	$26 \pm 2,0$	1,8	3
	2	VIII	2003	Бетон	$24 \pm 7,0$	2,3	2
	3	IX	2003	Тополь	$23 \pm 5,1$	5,1	3
	4	IV	2004	Яблоня	$20 \pm 4,2$	4,7	3
	5	XI	2003	Осина	$28 \pm 4,2$	3,3	3
	6	IV	2004	Осина	$21 \pm 6,3$	6,6	3
	7	IV	2004	Клен	$27 \pm 2,4$	1,7	3
Кладина лесная	8	VIII	2000	Почва	$30 \pm 4,0$	3,1	3
	9	X	2002	Почва	$28 \pm 3,0$	2,5	3
	10	IV	2006	Почва	$27 \pm 1,1$	1,3	5
Кладина оленья	11	V	2003	Почва	$32 \pm 1,2$	1,3	7
Кладина звездчатая	12	VII	2004	Почва	$25 \pm 1,6$	1,9	3
Цетрария исландская	13	VII	2005	Почва	$55 \pm 0,9$	0,8	9
Псевдеверния зернистая	14	XI	2002	Сосна	$54 \pm 1,7$	1,2	4
	15	XI	2004	Береза	$58 \pm 1,5$	1,2	5
Цетрелия цетрариевидная	16	IV	2004	Береза	$56 \pm 2,3$	1,4	6
	17	VIII	2004	Береза	$58 \pm 7,6$	1,1	2
Уснея нитчатая	18	VII	2005	Береза	$78 \pm 3,5$	1,2	3
Гипогимния вздутая	19	IX	2001	Береза	$89 \pm 6,9$	1,8	3
	20	V	2003	Береза	$88 \pm 8,5$	2,4	3
	21	V	2003	Береза	$81 \pm 5,9$	1,7	3

Примечание. S_r – относительное стандартное отклонение среднего значения ЕКО, %, n – число параллельных определений. Месторасположение образцов: 1, 21 – Минская обл., Столбцовский р-н; 2, 19, 20 – Минский р-н; 3 – г. Минск; 4–7, 10, 11, 13–16, 18 – Березинский биосферный заповедник; 8 – Могилевская обл., Долговское лесничество; 9 – Гомельская обл., Паричское лесничество; 12 – Гомельская обл., Хойникское лесничество; 17 – Минская обл., ж/д станция «Талька»; 19, 20 – Минский р-н, санаторий «Криница».

Следовательно, можно говорить о ЕКО как о видовом признаке, не зависящем от места и даты отбора биопробы. Для определения истинных различий в ЕКО необходимо учитывать потерю массы при получении Н-форм. Установлено, что для лишайников потеря массы (Δm от 8 до 16 %) экспоненциально возрастает с ростом ЕКО Н-форм ($\text{ммоль}^+ \cdot (100 \text{ г})^{-1}$):

$\Delta m = 0,031 \cdot e^{\frac{\text{ЕКО}}{15,5}} + 8,5$ ($r = 0,97$, $n = 6$, $P = 0,95$). Учет Δm несколько нивелирует различия ЕКО, однако это не является существенным. Для других материалов Δm составляет (%): торф месторождений «Савский мох» и «Гумановщизна» – 10 и 23 соответственно, листья брусники – 39, листья черники – 40, ламинария – 56, корень женьшеня – 16. Ошибка определения Δm в среднем около 6 %, ЕКО – 8 %. Основной источник ошибок – химическая неидентичность одинаковых по массе навесок. После обработки Н-форм некоторых лишайников хлороформом ЕКО уменьшается на 20 % (см. табл. 3, 4), что связано с экстракцией фенолокарбоновых кислот – природных антибиотиков. Таким образом, отходы производства лишайниковых антибиотиков в значительной мере сохраняют способность к катионному обмену и также могут служить сорбентами. Из табл. 3 следует, что потенциальными источниками получения сорбентов (например, для очистки сточных вод) могут также являться кора и листья растений. Основным недостаток биосорбентов – неустойчивость в щелочных средах, обусловленная процессами растворения и пептизации многокомпонентных материалов. Необходимо отметить и меньшие значения ЕКО биосорбентов по сравнению с промышленно выпускаемыми катионита-

ми. Так, предназначенные для водоподготовки сульфо-, фосфорнокислые и карбоксильные катиониты имеют емкость $400 \div 510$, $500 \div 700$ и $750 \div 1000$ ммоль⁺·(100 г)⁻¹ соответственно [12].

Статический барий-ацетатный метод определения ЕКО окисленных целлюлоз может применяться для анализа растительных материалов после их перевода в кислотную форму, правильность результатов анализа подтверждается методом потенциометрического титрования. В ходе исследований установлены различия растений по катионообменной способности, выражаемой через ЕКО, особенно между представителями различных отделов (водоросли, лишайники, мохообразные). Эти различия целесообразно использовать при планировании биомониторинга тяжелых металлов.

Автор благодарит доцента кафедры физиологии и биохимии растений А.П. Кудряшова за критические замечания в процессе подготовки статьи, заведующую кафедрой ботаники БГУ В.Д. Поликсенову за полезное обсуждение, профессора кафедры ботаники БГУ А.С. Шуканова за помощь в идентификации отдельных видов лишайников.

1. Makhholm M.M., Bennett J.P. // Water, Air, and Soil Pollut. 1998. Vol. 102. № 3-4. P. 427.
2. Garty J., Kauppi M., Kauppi A. // J. Environ. Qual. 1996. Vol. 25. № 2. P. 26.
3. Chatenet Ph., Botineau M. // Cryptogamie. Mycol. 2001. Vol. 22. № 3. P. 225.
4. Маматкулов У.К. // Лихеноиндикация состояния окружающей среды: Материалы Всесоюз. конф. Таллинн, 1978. С. 118.
5. Yao H., Ramelow G.I. // Microbios. 1997. Vol. 90. № 363. P. 97.
6. Карманов А.П., Кочева Л.С., Шуктомова И.И. и др. // Современные проблемы биоиндикации и биомониторинга: 11 Междунар. симп. по биоиндикаторам. Сыктывкар, 2001. С. 75.
7. Akcin G., Saltabas O., Yesilcimen F., Aslan A. // Confer. on Anal. Chemistry. Programme and Book of Abstracts. Odessa, 2001. P. 76.
8. Martins R.I.E., Pardo R., Boaventura R.A.R. // Water Res. 2004. Vol. 38. № 3. P. 693.
9. Dadgar Ah., Shin Ch. C. Пат. США, МКИ С 22 В 011/04. Process for the recovery of gold. № 395490; Заявл. 18.08.1989; Оpubл. 26.06.1990. 11 с.
10. Химия промышленных сточных вод / Под ред. А. Рубина. М., 1983.
11. Чистова Л.Р., Хамизов Р.Х., Соколова Т.В. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1991. № 3. С. 91.
12. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. М., 1989.
13. Тимофеева С.С., Лыкова О.В. // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 5. С. 440.
14. Al-Asneh S., Duvnjak Z. // Separ. Sci. and Technol. 1998. Vol. 33. № 9. P. 1303.
15. Островский М.А., Донцов А.Е. // XVI Мендел. съезд по общ. и прикл. химии. М., 1998. № 4. С. 108.
16. Машковский М.Д. Лекарственные средства: в 2 т. М., 1987. Т. 2.
17. Евстратова К.И., Бахолдина Л.А., Кучук В.И., Ивановская Т.Ю. // Хим.-фарм. журн. 1999. Т. 33. № 8. С. 34.
18. Картель М.Т., Коростятинець В.Д., Купчик Л.А., Стрелко В.В. // Наукові записки. 2001. Т. 19: Хімічні науки і технології. С. 35.
19. Урьяш В.Ф., Маслова В.А., Туманова А.Н. и др. // XV Мендел. съезд по общ. и прикл. химии. Мн., 1993. Т. 3. С. 309.
20. Стрелко В.В. // Сорбционные средства и методы экологической защиты человека и животных: Тез. докл. науч.-практ. конф. Гомель, 1992. С. 9.
21. Картель М.Т., Купчик Л.А., Марданенко В.К., Стрелко В.В. // Наукові записки. 2001. Т. 19: Хімічні науки і технології. С. 42.
22. Почвенный справочник / Под ред. М.И. Герасимовой. Смоленск, 2000.
23. Лиштва И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. Мн., 1975.
24. Лиштва И.И., Базин Е.Т., Гамаюнов Н.И., Терентьев А.А. Физика и химия торфа. М., 1989.
25. Аринушкина Е.В. Исследование дерново-подзолистых почв в поле и в лаборатории. М., 1966.
26. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М., 1970.
27. Практикум по почвоведению / Под ред. И.С. Кауричева М., 1980.
28. Капуцкий В.Е., Юркштович Т.Л., Балабаева М.Д. и др. // Вестн. БГУ. 1978. Сер. 2. № 1. С. 15.
29. Ткачев С.В., Капуцкий Ф.Н., Капуцкий В.Е. и др. // Там же. № 2. С. 17.
30. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М., 1981.
31. Ермоленко И.Н. Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз. Мн., 1959.
32. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М., 1976.
33. Breuer K., Melzer A. // Oecologia. 1990. № 82. P. 461.

Поступила в редакцию 17.01.08.

Александр Павлович Подтероб – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии.