

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ**Е.Д. Дмитриева, П.В. Оськин, А.А. Ковалева**

Кафедра химии, Естественно-научный институт, ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет»,
пр. Ленина, 92, Тула, Российская Федерация, 300012
E-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru, pavelfraj@yandex.ru, alina-kovaleva71@mail.ru

Гуминовые кислоты образуют различные коагуляционные структуры при изменении содержания или химического состава дисперсионной среды. Мицеллоподобная организация гуминовых кислот характеризуется критической концентрацией мицеллообразования. Молекулы гуминовых кислот самопроизвольно «агрегируют» посредством свертывания их полимерных цепей. В работе определены коллоидные свойства гуминовых кислот торфов различного генезиса. Методом сталагмометрии и методом Дю-Нуи получены изотермы поверхностного натяжения гуминовых кислот, имеющие характерный вид для поверхностно активных веществ. Рассчитаны показатели: критическая концентрация мицеллообразования, поверхностная активность и энергия Гиббса мицеллообразования. В работе предложена новая величина для характеристики коллоидно-химических свойств гуминовых кислот – степень ассоциации. Исследованы зависимости величины коэффициента экстинкции растворов гуминовых кислот от их концентрации, pH, ионной силы раствора, которые позволяют судить о влиянии данных факторов на степень ассоциации молекул. В статье рассмотрен метод определения восстановительной емкости гуминовых кислот с реактивом Фолина-Дениса вместо коэффициента экстинкции, что позволило увеличить чувствительность метода и уменьшить погрешности. Показано, что восстановительная способность гуминовых кислот возрастает при тех же концентрациях, что и коэффициент экстинкции, что доказывает применимость предложенного метода. Установлена прямопропорциональная зависимость изменения коэффициента экстинкции растворов гуминовых кислот от pH и ионной силы, вследствие распада агрегатов гуминовых кислот из-за электростатического отталкивания диссоциированных протогенных групп. Выявлено наибольшее влияние на коагуляцию гуминовых кислот кислотности раствора в отличие от ионной силы, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия индифферентного электролита с функциональными группами гуминовых кислот.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, критическая концентрация мицеллообразования, восстановительная емкость, коэффициент экстинкции, степень ассоциации

DETERMINATION OF COLLOIDAL PROPERTIES OF HUMIC ACIDS**E.D. Dmitrieva, P.V. Oskin, A.A. Kovaleva**

Department of Chemistry, Institute of Natural Sciences, Tula State University, 92 Lenin Ave., Tula, 300012, Russia
E-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru, pavelfraj@yandex.ru, alina-kovaleva71@mail.ru

Humic acids form different coagulation structures when the content or chemical composition of the dispersion medium changes. The micelle-like organisation of humic acids is characterised by a critical concentration of micelle formation. Humic acid molecules spontaneously «aggregate» by coagulation of their polymer chains. The colloidal properties of various genesis peats humic acids have been determined in this work. The surface tension isotherms of humic acids with the characteristic appearance of surface-active substances were obtained by stalometry and the Du-Noüy method. Critical concentration of micelle formation, surface activity and Gibbs energy of micelle formation have been calculated. A new value to characterize the colloid-chemical properties

of humic acids, the degree of association, has been proposed. Dependences of the value of the humic acid solutions extinction coefficient on their concentration, pH, ionic force of the solution have been investigated, which allow to judge about the influence of these factors on the molecules association degree. The paper considers a method for determining the recovery capacity of humic acids with Folin-Denis reagent instead of the extinction coefficient, which increased the sensitivity of the method and reduced the errors. It is shown that the recovery capacity of humic acids increases at the same concentrations as the extinction coefficient, which proves the applicability of the proposed method. A direct-proportional dependence of the change in the humic acid solutions extinction coefficient on pH and ionic strength has been established due to the decomposition of humic acid aggregates because of the electrostatic repulsion of dissociated protogenic groups. The greatest influence of solution acidity on the coagulation of humic acids has been revealed in contrast to the ionic strength, which indicates the absence of interaction of the indifferent electrolyte with the functional groups of humic acids.

Keywords: humic acids, critical micelle concentration, recovery capacity, absorption coefficient, degree of association

Для цитирования:

Дмитриева Е.Д., Оськин П.В., Ковалева А.А. Определение коллоидных свойств гуминовых кислот. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 3. С. 70–78. DOI: 10.6060/rcj.2025693.7.

For citation:

Dmitrieva E.D., Oskin P.V., Kovaleva A.A. Determination of colloidal properties of humic acids. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 3. P. 70–78. DOI: 10.6060/rcj.2025693.7.

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой дисперсные системы, обладающие большой площадью поверхности, содержащие в своем составе полиароматические, протогенные, углеводные, липидные и белковые фрагменты [1]. Наличие в составе ГК полярных функциональных групп (карбоксильных, гидроксильных, карбонильных) и неполярных фрагментов (ароматических, полиароматических и алкильных [2]) обуславливает их электроповерхностные и поверхностно-активные свойства.

Обладая поверхностно-активными свойствами, при изменении содержания или химического состава дисперсионной среды ГК образуют различные коагуляционные структуры. Гуминовые кислоты можно описать как мицеллы, коллоиды, агрегаты, везикулы, фракталы, клатраты и сурфактанты. Дисперсная фаза свободнодисперсных систем представляет собой золи, а связнодисперсных систем – гели или студни. Золи гуминовых кислот относятся к гидрофильным по следующим критериям: вязкость растворов ГК выше дисперсионной среды; при просмотре в электронном микроскопе малококонтрастны; при избытке электролита способны обратно высаливаться; зависимость электрофоретической подвижности от pH; зависимость стабильности золя ГК от природы сольватной оболочки [3-5].

Мицеллоподобная организация гуминовых кислот характеризуется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). Мономерные молекулы ГК с относительно небольшими молекулярными массами самопроизвольно «агрегируют» посредством свертывания их полимерных цепей, где ключевую роль в этом процессе играет полидисперсность гуминовых кислот. При разбавлении раствора структурированные мицеллы ГК способны «разбираться» на составляющие структурные единицы. Коллоидные растворы гуминовых кислот, помимо ККМ, характеризуются способностью к сольubilизации и высокой стабилизирующей способностью по отношению к различным дисперсным системам.

Поверхностно-активные свойства ГК играют важную роль в почвенных процессах. Известно [6], что гуминовые кислоты, снижая поверхностное натяжение воды, способствуют проникновению влаги в более мелкие поры, увеличению влагоемкости почвы. Поверхностная активность ГК является причиной интенсификации роста отдельных видов почвенных микроорганизмов [7], которые способны деградировать сольubilизированные гуминовыми кислотами нефтепродукты [8-13]. В поровом пространстве мицелл гуминовых кислот может происходить сольubilизация гидрофобных соединений (например, пестицидов, нефтяных углеводородов и других органических загрязнителей) [14-18]. За счет своих сольubilизирующих

свойств гуминовые кислоты активно используются при добыче нефти [19], а также при флотации [20].

Изучение коллоидного состояния гуминовых кислот с применением различных подходов позволит уточнить их экологические функции и упорядочить некоторые методические вопросы, связанные с фракционированием.

Целью данной работы являлось определение коллоидных свойств гуминовых кислот торфов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Гуминовые кислоты выделяли из торфов тростниковый низинный (ТНТ), черноольховый низинный (ЧНТ), сфагновый верховой (СВТ), сфагновый переходный [21] (СПТ) горячей щелочной экстракцией по методике, представленной в работе [22]. Растворы гуминовых кислот готовили в 0,1 Н гидроксиде натрия, измерения проводили через сутки после приготовления растворов. Поверхностное натяжение определяли методом сталагмометрии (метод I) и методом Дю-Нуи (метод II) [23]. Концентрации гуминовых кислот: 0,0625; 0,125; 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 г/100 мл. Раствором сравнения служил гидроксид натрия. Растворы гуминовых кислот термостатировали при температуре 20 °С [24]. При использовании метода сталагмометрии поверхностное натяжение рассчитывали по формуле (1). Обработка изотерм поверхностного натяжения гуминовых кислот проводилась в соответствии с уравнением Шишковского и использованием программы Mathcad 15 [19].

$$\sigma = \frac{\sigma_0 \cdot \rho \cdot n_0}{\rho_0 \cdot n}, \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение исследуемой жидкости, Дж/м²; σ_0 – поверхностное натяжение для воды, Дж/м²; ρ – плотность исследуемой жидкости, г/см³; ρ_0 – плотность воды, г/см³; n – число капель исследуемой жидкости; n_0 – число капель гидроксида натрия [24].

Восстановительную емкость определяли с помощью реактива Фолина-Дениса по стандартной методике [25]. Влияние ионной силы и концентрации мочевины на степень ассоциации изучали путем измерения оптической плотности водных растворов гуминовых кислот 0,05 г/дм³ при 300 нм в присутствии нитрата натрия в концентрациях 0,1-5,8 моль/дм³ и мочевины в концентрациях 0,1-6,8 моль/дм³. При исследовании влияния pH на степень ассоциации гуминовых кислот использовали аммиачно-ацетатную буферную смесь, которую готовили из водного раствора ацетата аммо-

ния с концентрацией 0,1 моль/дм³ доведением до нужного значения pH (3-11) соляной кислотой либо гидроксидом натрия по стеклянному электроду. Сильнощелочную среду (pH 12, 13, 14) создавали с помощью 0,1 моль/дм³ карбоната натрия, 0,1 моль/дм³ гидроксида натрия и 1 моль/дм³ гидроксида натрия. Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре СФ-104 в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 и 50 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы гуминовых кислот $\sigma=f(C)$ полученные методом сталагмометрии и отрыва кольца имеют сходный вид, состоят из двух участков и имеют характерный вид для поверхностно активных веществ (ПАВ) [24]. На начальном участке поверхностное натяжение монотонно уменьшается по мере увеличения концентрации. Далее характер зависимости при определенной критической концентрации ГК резко меняется, а значения поверхностного натяжения остаются постоянными. При больших концентрациях молекулы гуминовых кислот занимают всю поверхность раздела фаз. При определенной величине критической концентрации амфифильный характер строения гуминовых кислот способствует формированию супрамолекулярных агрегатов – мицелл из макромолекул за счет слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, не обладающих поверхностной активностью и не вызывающих дальнейшего снижения поверхностного натяжения растворителя на границе раздела фаз. При концентрации меньшей ККМ гуминовые кислоты находятся в виде отдельных молекул поверхностно активных веществ.

Установлено, что значения ККМ гуминовых кислот, полученные методом сталагмометрии [24] и методом Дю-Нуи, коррелируют (табл. 1).

Рассчитаны поверхностная активность (формула (2) [2]) и энергия Гиббса мицеллообразования (формула (3) [27]) для гуминовых кислот.

$$G = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{d\sigma}{dC}, \quad (2)$$

где G – поверхностная активность, мДж·м/моль; σ – поверхностное натяжение, Дж/м²; C – концентрация протогенных групп гуминовых кислот, моль/дм³.

$$\Delta G_m^\circ = RT \ln C, \quad (3)$$

где ΔG_m° – энергия Гиббса мицеллообразования, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К; T – температура, К; C – концентрация протогенных групп гуминовых кислот, моль/дм³.

Таблица 1

Параметры коллоидно-химических свойств гуминовых кислот
 Table 1. Parameters of humic acids colloidal chemical properties

ГК	ККМ, г/л Метод		G , мДж · м моль	$\frac{\Delta G_m^\circ}{\kappa Дж}$ моль	Содержание ионогенных групп [26], ммоль/г
	I	II			
ЧНТ	5	5	0,53	-6,1	15,5±0,7
ТНТ	9	9	0,71	-5,8	9,0±0,7
СПТ	10	10	0,79	-7,6	9,4±0,5
СВТ	9	9	0,62	-9,6	11,2±0,3

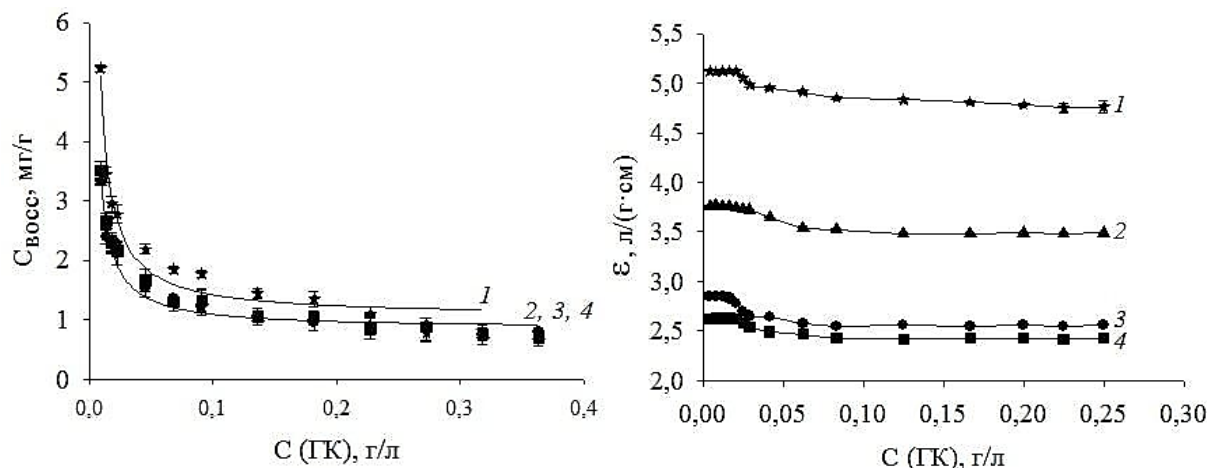


Рис. 1. Спектрофотометрическое определение ККМ гуминовых кислот: 1 – ЧНТ; 2 – ТНТ; 3 – СПТ; 4 – СВТ

Fig. 1. Spectrophotometric determination of CMC of humic acids: 1 – AEP; 2 – REP; 3 – SMP; 4 – SOP

Значения поверхностной активности и энергии Гиббса мицеллообразования анализируемых ГК ниже значений, полученных другими исследователями, так в работе [2] поверхностная активность гуминовых кислот 1,62 мДж · м/моль, а энергия Гиббса мицеллообразования 9,5-20,72 кДж/моль [27, 28]. Величина поверхностной активности гуминовых кислот тем больше, чем меньше содержание ионогенных групп, что коррелирует с результатами, описанными в литературе [2, 23, 27, 29]. В работе [29] было показано, что увеличение содержания неполярных групп за счет введения в структуру гуминовых кислот фрагментов эфиров полиэтиленгликоля приводит к более эффективному снижению поверхностного натяжения. Рябова [2] показала, что сульфохлоргуминовые кислоты обладают значительно меньшей поверхностной активностью, чем исходные гуминовые кислоты. Известно [27, 30], что гиматомелановые кислоты (спирторастворимая фракция гуминовых кислот) обладают повышенной поверхностной активностью.

Гуминовые кислоты могут иметь несколько критических концентраций мицеллообразования [30]. В работе [31] показана возможность исполь-

зования коэффициента экстинкции для определения одной из ККМ. Коэффициент экстинкции (ϵ) по своему физическому смыслу представляет собой суммарное эффективное сечение поглощения молекул, находящихся в бесконечно малом по толщине слое раствора. Эффективное сечение поглощения молекулы (σ) – это некоторая площадь вокруг молекулы, при попадании фотона в которую происходит его захват молекулой. Соответственно, чем больше эффективное сечение, тем больше коэффициент экстинкции, и наоборот. При ассоциации молекул эффективные сечения перекрываются и суммарное эффективное сечение (коэффициент экстинкции) падает [32].

Исследование зависимости величины ϵ от различных факторов (концентрации, pH, ионной силы) позволяет судить о влиянии этих факторов на степень ассоциации гуминовых кислот. Тарасевич показал [33], что при концентрациях менее 50 мг/дм³ наблюдается снижение коэффициента экстинкции за счет разрушения ассоциатов. В данной работе для увеличения чувствительности метода и уменьшения погрешности предложено вместо измерения коэффициента экстинкции использовать определе-

ние восстановительной емкости с реактивом Фолина-Дениса (рис. 1).

При распаде ассоциатов гуминовых кислот увеличивается доступность функциональных групп, за счет чего растет восстановительная способность. Показано, что рост восстановительной способности происходит при тех же концентрациях, что и рост коэффициента экстинкции, что доказывает применимость данных методов (рис. 1).

Была исследована зависимость коэффициента экстинкции растворов гуминовых кислот от pH среды (рис. 2). Установлено, что с ростом pH коэффициент экстинкции растет вследствие распада агрегатов гуминовых кислот из-за электростатического отталкивания диссоциированных протонных групп. Полученные результаты согласуются с представленными в литературе [31]. В работе [33] показано, что с увеличением щелочности среды уменьшается площадь поверхности, занимаемая одной молекулой гуминовых кислот.

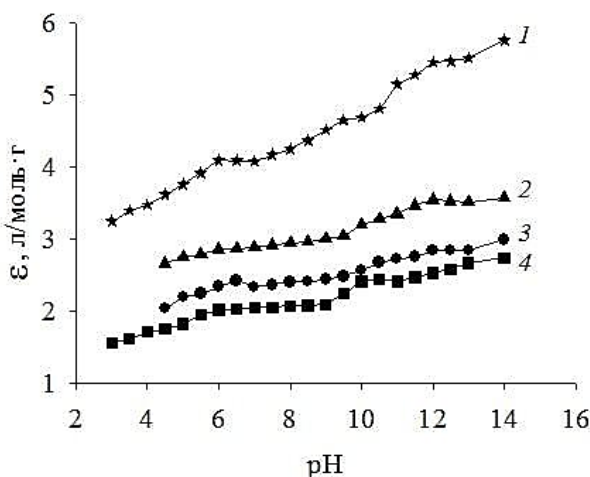


Рис. 2. Влияние pH на коэффициент экстинкции растворов гуминовых кислот: 1 – ЧНТ; 2 – ТНТ; 3 – СПТ; 4 – СВТ
Fig. 2. Effect of pH on absorption coefficient for humic acids solutions: 1 – AEP; 2 – REP; 3 – SMP; 4 – SOP

Кривые зависимости коэффициента экстинкции от pH имеют две точки перегиба (ТП), соответствующие средним константам кислотности карбоксильных (pK_{a1}) и гидроксильных (pK_{a2}) групп, рассчитанным по методу Грана (табл. 2). Таким образом, исследование кислотно-основных свойств гуминовых кислот позволяет оценить значения pH, при которых происходит распад агрегатов данного полиэлектролита [34]. Расхождения между данными величинами связаны с неоднозначностью определения констант кислотности по методу Грана [33]. Использование метода pK-спектроскопии позволяет уменьшить погрешность.

Таблица 2

Точки агрегации и константы кислотности гуминовых кислот

Table 2. Aggregation points and acidity constants of humic acids

ГК	ТП ₁	ТП ₂	pK_{a1}	pK_{a2}
ЧНТ	7,5	9,5	$7,5 \pm 0,2$	$9,4 \pm 0,1$
ТНТ	4,0	10,0	$3,6 \pm 0,2$	$9,6 \pm 0,1$
СПТ	5,5	9,5	$5,0 \pm 0,1$	$7,9 \pm 0,2$
СВТ	6,0	10	$4,4 \pm 0,3$	$9,7 \pm 0,1$

Исследовано влияние ионной силы (рис. 3) на ассоциацию гуминовых кислот. Показано, что с ростом ионной силы коэффициент экстинкции растет, что говорит о разрушении ассоциатов гуминовых кислот. Ионы электролита связываются с макромолекулой гуминовых кислот за счет физической адсорбции. Электростатическое отталкивание приводит к разрушению ассоциатов. Полученная закономерность была описана и другими авторами [35]. В работе [35] методом атомно-силовой микроскопии показано, что разрушение ассоциатов гуминовых кислот происходит при высокой ионной силе в кислой среде, тогда как мы проводили эксперимент при pH 7. Можно предположить, что коагуляция происходит за счет образования солей [36].

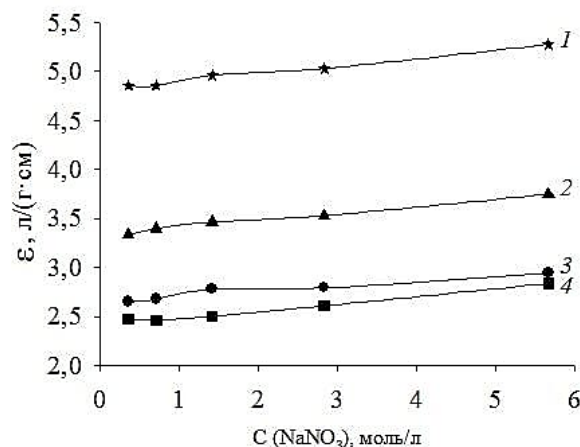


Рис. 3. Влияние ионной силы раствора на коэффициент экстинкции гуминовых кислот: 1 – ЧНТ; 2 – ТНТ; 3 – СПТ; 4 – СВТ

Fig. 3. Effect of ionic strength on the absorption coefficient of humic acids solutions: 1 – AEP; 2 – REP; 3 – SMP; 4 – SOP

Гуминовые кислоты представляют собой полиэлектролиты, поэтому при различных значениях pH или ионной силы раствора изменяется их конформация, а, следовательно, и коллоидно-химические свойства. Кроме того, соединения, образующие в растворе прочные водородные связи, такие как мочевины, способны разрушать водородные связи между фрагментами гуминовых кислот.

Для оценки влияния этих факторов на коагуляцию гуминовых кислот была определена степень ассоциации α (формула 4). Результаты представлены в таблице 3.

$$\alpha = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon} \cdot 100\%, \tag{4}$$

где ε_0 – коэффициент экстинкции в водном растворе гуминовых кислот в отсутствии мочевины и сильного электролита (нитрата натрия) при pH=9, л/г·см; ε – коэффициент экстинкции в присутствии сильного электролита (нитрата натрия) или в щелочной среде, или в растворе мочевины, л/г·см.

Таблица 3
Влияние различных факторов на степень ассоциации гуминовых кислот
Table 3. Effect of various factors on the degree of humic acids association

ГК	Степень ассоциации, %		
	pH	6,8 М мочевины	5,8 М NaNO ₃
ЧНТ	32,5	8,7	10,0
ТНТ	25,9	13,3	11,1
СПТ	34,8	13,0	12,7
СВТ	37,1	22,4	8,0

Показано, что наиболее эффективно ассоциаты разрушаются при изменении кислотности среды. Менее всего изменение pH влияет на ассоциацию ГК ТНТ, ввиду низкого содержания и высокой кислотности протогенных групп, для остальных гуминовых кислот степень ассоциации имеет близкие значения. Раствор мочевины, который используют при определении молекулярно-массового распределения гуминовых кислот [37], так как в нем разрушаются водородные связи, разрушает

ассоциаты хуже. Сильнее всего мочевины влияет на ГК СВТ, по-видимому, в этих гуминовых кислотах больше всего водородных связей. Ионная сила слабее всего влияет на агрегацию гуминовых кислот. Близкие значения степени ассоциации при участии ионной силы раствора говорят об отсутствии взаимодействия индифферентного электролита с функциональными группами гуминовых кислот.

ВЫВОДЫ

Методами сталагмометрии и отрыва кольца определены критические концентрации мицеллообразования, они составили: 5 г/л для ГК ЧНТ, 9 г/л для ГК ТНТ и ГК СВТ, 10 г/л для ГК СПТ. Рассчитаны поверхностная активность и энергия Гиббса мицелообразования, результаты хорошо согласуются с литературными данными. Предложена новая величина для характеристики коллоидно-химических свойств гуминовых кислот – степень ассоциации. С ее помощью показано, что наибольшее влияние на коагуляцию гуминовых кислот оказывает изменение кислотности раствора. Высокая ионная сила неспецифически действует на агрегацию гуминовых кислот. Выявлено, что использование растворов мочевины при изучении молекулярно-массового распределения гуминовых кислот может быть не эффективно.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kholodov V.A., Konstantinov A.I., Kudryavtsev A.V., Perminova I.V. Structure of humic acids in zonal soils from ¹³C NMR data. *Eurasian Soil Science*. 2011. V. 44. P. 976–983. DOI: 10.1134/S1064229311090043.

2. Ryabova I.N., Mustafina G.A., Akkulova Z.G., Satymbaeva A.S. Surface-active properties of humic and sulfochlorohumic acids. *Colloid J.* 2009. V. 71(5). P. 729–731. DOI: 10.1134/S1061933X09050226.

3. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. 248 с.

4. Дмитриева Е.Д., Титова А.С., Оськин П.В. Сорбционная способность гуминовых композитов на основе имино-диуксусной кислоты по отношению к ионам марганца. *Рос. хим. жс. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. N 2. С. 53–59. DOI: 10.6060/RJ.2024682.7.

5. Дмитриева Е.Д., Ковалева А.А., Оськин П.В. Влияние модификации гуминовых кислот элементарной серой на

REFERENCES

1. Kholodov V.A., Konstantinov A.I., Kudryavtsev A.V., Perminova I.V. Structure of humic acids in zonal soils from ¹³C NMR data. *Eurasian Soil Science*. 2011. V. 44. P. 976–983. DOI: 10.1134/S1064229311090043.

2. Ryabova I.N., Mustafina G.A., Akkulova Z.G., Satymbaeva A.S. Surface-active properties of humic and sulfochlorohumic acids. *Colloid J.* 2009. V. 71(5). P. 729–731. DOI: 10.1134/S1061933X09050226.

3. Popov A.I. Humic Substances: Properties, Structure, Formation. St. Petersburg, Izd. S.-Peterb. Univ., 2004. 248 p. (In Russian).

4. Dmitrieva E.D., Titova A.S., Oskin P.V. Sorption capacity of humic composites based on iminodiacetic acid in relation to manganese ions. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N2. P. 53–59. DOI: 10.6060/RJ.2024682.7.

5. Dmitrieva E.D., Kovaleva A.A., Oskin P.V. Effect of modification of humicacids with elemental sulfur on its sorption

- их сорбционную способность по отношению к ионам тяжелых металлов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 3. С. 100–105. DOI: 10.6060/rcj.2024683.15.
6. Sokolov G., Michael I., Bambalov N. Influence of different organic materials on physical properties of desert and cultivated soils. *Int. agroph.* 2005. V. 19. P. 337–343.
7. Visser A.S. Physiological Action of Humic Substances on microbial cells. *Soil Biol. Biochem.* 1985. V. 17. N 4. P. 457–462. DOI: 10.1016/0038-0717(85)90009-4.
8. Дмитриева Е.Д., Герцен М.М. Влияние гуминовых кислот на состояние капель нефтепродуктов в присутствии микроорганизмов-нефтедеструкторов рода *Rhodococcus*. *Вест. ТвГУ. Серия: Химия*. 2021. № 2(44). С. 69–79. DOI: 10.26456/vtchem2021.2.7.
9. Дмитриева Е.Д., Гриневич В.И., Герцен М.М. Дegradaция нефти и нефтепродуктов биокomпозициями на основе гуминовых кислот торфов и микроорганизмов-нефтедеструкторов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 1. С. 42–56. DOI: 10.6060/rcj.2022661.7.
10. Дмитриева Е.Д., Горячева А.А., Овчинников Н.Л., Бутман М.Ф. Оценка детоксицирующей способности органо-минеральных комплексов на основе гуминовых кислот и Al30-пилларного монтмориллонита по отношению к нефти в воде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 4. С. 117–123. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6753.
11. Гречищева Н.Ю., Дмитриева Е.Д., Стародубцева К.А. Ремедиация нефтезагрязненных грунтов биокomпозициями на основе гуминовых кислот. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 7. С. 136–143. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.6927.
12. Дмитриева Е.Д., Оськин П.В., Ковалева А.А., Осина К.В. Применение анион-радикалов серы в органическом синтезе. Определение форм серы спектральными методами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 3. С. 6–18. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6875.
13. Гречищева Н.Ю., Дмитриева Е.Д., Стародубцева К.А., Заворотный В.Л. Детоксикация отработанных синтетических моторных масел биокomпозициями на основе гуминовых кислот в воде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 2. С. 119–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6895.
14. Nakashima K., Maki M., Ishikawa F., Yoshikawa T., Gong, Y.K., Miyajima T. Fluorescence studies on binding of pyrene and its derivatives to humic acid. *Spectrochim. Acta. Part A*. 2007. V. 67. N 3-4. P. 930–935. DOI: 10.1016/j.saa.2006.09.010.
15. Mal'tseva E.V., Filatov D.A., Yudina N.V., Chaikovskaya O.N. Role of modified humic acids from peat in the detoxification of tebuconazole. *Solid Fuel Chem.* 2011. V. 45. N 1. P. 62–67. DOI: 10.3103/S0361521911010071.
16. Plaza C., Brunetti G., Senesi N., Polo A. Fluorescence characterization of metal ion-humic acid interactions in soils amended with composted municipal solid wastes. *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. V. 386. N 7-8. P. 2133–2140. DOI: 10.1007/s00216-006-0844-0.
17. Perminova I.V., Grechishcheva N.Y., Kovalevskii D.V., Kudryavtsev A.V., Petrosyan V.S., Matorin D.N. Quantification and prediction of the detoxifying properties of humic substances related to their chemical binding to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. N 19. P. 3841–3848. DOI: 10.1021/es001699b.
18. Mal'tseva E.V., Yudina N.V., Chaikovskaya O.N., Nechaev L.V. Association constants of modified humic acids with biocides of the triazole series: Cyproconazole and tebuconazole. capacity to heavy metal ions. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 3. P. 100–105. DOI: 10.6060/rcj.2024683.15.
6. Sokolov G., Michael I., Bambalov N. Influence of different organic materials on physical properties of desert and cultivated soils. *Int. agroph.* 2005. V. 19. P. 337–343.
7. Visser A.S. Physiological Action of Humic Substances on microbial cells. *Soil Biol. Biochem.* 1985. V. 17. N 4. P. 457–462. DOI: 10.1016/0038-0717(85)90009-4.
8. Dmitrieva E.D., Gertsen M.M. Influence of peats humic substances on the state of drops of crude oil and oil products in the presence of oil degrading microorganisms of the genus *Rhodococcus*. *Vestnik TvGU. Seriya: Khimiya*. 2021. N 2(44). P. 69–79. (in Russian). DOI:10.26456/vtchem2021.2.7.
9. Dmitrieva E.D., Grinevich V.I., Gertsen M.M. Degradation of oil and petroleum products by biocompositions based on humic acids of peats and oil degrading microorganisms. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. LXVI. N 1. P. 42–56. DOI: 10.6060/rcj.2022661.7.
10. Dmitrieva E.D., Goryacheva A.A., Ovchinnikov N.L., Butman M.F. Evaluation of detoxifying ability of organomineral complexes based on humic acids and Al30-pillared montmorillonite in relation to oil in water. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 4. P. 117–123. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6753.
11. Grechishcheva N.Yu., Dmitrieva E.D., Starodubtseva K.A. Remediation of oil-contaminated soils with compositions based on humic acids. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 7. P. 136–143. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.6927.
12. Dmitrieva E.D., Oskin P.V., Kovaleva A.A., Osina K.V. Application of sulfur radical anions in organic synthesis. Determination of forms of sulfur. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 3. P. 6–18. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6875.
13. Grechishcheva N.Yu., Dmitrieva E.D., Starodubtseva K.A., Zavorotnyy V.L. Detoxification of used synthetic motor oils with biocompositions based on humic acids in water. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 2. P. 119–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6895.
14. Nakashima K., Maki M., Ishikawa F., Yoshikawa T., Gong, Y.K., Miyajima T. Fluorescence studies on binding of pyrene and its derivatives to humic acid. *Spectrochim. Acta. Part A*. 2007. V. 67. N 3-4. P. 930–935. DOI: 10.1016/j.saa.2006.09.010.
15. Mal'tseva E.V., Filatov D.A., Yudina N.V., Chaikovskaya O.N. Role of modified humic acids from peat in the detoxification of tebuconazole. *Solid Fuel Chem.* 2011. V. 45. N 1. P. 62–67. DOI: 10.3103/S0361521911010071.
16. Plaza C., Brunetti G., Senesi N., Polo A. Fluorescence characterization of metal ion-humic acid interactions in soils amended with composted municipal solid wastes. *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. V. 386. N 7-8. P. 2133–2140. DOI: 10.1007/s00216-006-0844-0.
17. Perminova I.V., Grechishcheva N.Y., Kovalevskii D.V., Kudryavtsev A.V., Petrosyan V.S., Matorin D.N. Quantification and prediction of the detoxifying properties of humic substances related to their chemical binding to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. N 19. P. 3841–3848. DOI: 10.1021/es001699b.
18. Mal'tseva E.V., Yudina N.V., Chaikovskaya O.N., Nechaev L.V. Association constants of modified humic acids with biocides of the triazole series: Cyproconazole and tebuconazole.

- Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. N 9. P. 1558–1561. DOI: 10.1134/S0036024411090147.
19. Бердникова А.А., Бешагина Е.В. Исследование изменения поверхностного натяжения при добавлении гуминовых кислот в высокопарафинистую нефть. Тез. докл. Химия и химическая технология в XXI веке. 2020. Томск: Изд-во ТПУ. С. 353–354.
 20. Urdiales C., Sandoval M.P., Escudey M., Pizarro C., Knicker H., Reyes-Bozo L., Antilén M. Surfactant properties of humic acids extracted from volcanic soils and their applicability in mineral flotation processes. *J. Environ. Manage.* 2018. V. 227. P. 117–123. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.08.072.
 21. Бойкова О.И., Волкова Е.М. Химические и биологические свойства торфов Тульской области. *Изв. ТулГУ. Естеств. науки.* 2013. № 3. С. 253–264.
 22. Волкова Е.М., Горелова С.В., Чекова Д.А. Динамика экологических условий и накопление химических элементов в генезисе водораздельных болот центральной России. *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2016. Т. 16. № 4. С. 450–462. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-450-462.
 23. Хилько С.Л., Рогатко М.И., Макарова Р.А., Семенова Р.Г. Тензиометрические и реологические характеристики фракций гуминовых и гиматомелановых кислот. *Коллоид. журнал.* 2020. V. 82. № 1. С. 119–130. DOI: 10.1134/S1061933X2001007X.
 24. Dmitrieva E., Efimova E., Siundiukova K., Perelomov L. Surface properties of humic acids from peat and sapropel of increasing transformation. *Environ. Chem. Lett.* 2015. V. 13. N 2. P. 197–202. DOI: 10.1007/s10311-015-0497-3.
 25. Николаева Т.Н., Лапшин П.В., Загоскина Н.В. Метод определения суммарного содержания фенольных соединений в растительных экстрактах с реактивом Фолина-Дениса и реактивом Фолина-Чокальтеу: модификация и сравнение. *Хим. раст. сырья.* 2021. № 2. С. 291–299. DOI: 10.14258/jcprm.2021028250.
 26. Дмитриева Е.Д., Сюндюкова К.В., Леонтьева М.М., Глебов Н.Н. Влияние pH среды на связывание ионов тяжелых металлов гуминовыми веществами и гиматомелановыми кислотами торфов. *Уч. зап. КФУ. Сер. Естеств. науки.* 2017. Т. 159. № 4. С. 575–588.
 27. Mal'tseva E.V., Shekhovtsova N.S., Shilyaeva L.P., Yudina N.V. Effect of mechanochemical modification on the surfactant and structural properties of humic and himatomelanic acids. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. P. 1273–1278. DOI: 10.1134/S0036024417070214.
 28. Linkevich E.V., Yudina N.V., Savel'eva A.V. Formation of humic colloids in aqueous solutions at different pH values. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 94. P. 742–747. DOI: 10.1134/S0036024420040093.
 29. Хилько С.Л., Рогатко М.И., Шелест В.С., Макарова Р.А., Семенова Р.Г., Невечеря О.И., Хилько А.С. Формирование поверхностных слоев этоксилированных производных гуминовых кислот на границе раздела жидкость-газ. *Вест. ДонНУ.* 2019. Т. 3-4. С. 144–150.
 30. Попов А.И., Панина Е.П., Верлова Т.А., Солдатова Л.А., Храпова Е.П. Свойства гуминовых веществ как коллоидных дисперсий. *Агрохимия и экология.* 2015. С. 39–45.
 31. Tarasevich Y.I., Dolenko S.A., Trifonova M.Y., Alekseenko E.Y. Association and colloid-chemical properties of humic acids in aqueous solutions. *Colloid J.* 2013. V. 75. N 2. P. 207–213. DOI: 10.1134/S1061933X13020166.
 32. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. 616 с.
 19. Berdnikova A.A., Beshagina E.V. Investigation of changes in surface tension when adding humic acids to high-paraffin oil. Tез. Dokl. Chemistry and chemical technology in the XXI century. Tomsk: Izd. TPU. 2020. P. 353–354. (In Russian).
 20. Urdiales C., Sandoval M.P., Escudey M., Pizarro C., Knicker H., Reyes-Bozo L., Antilén M. Surfactant properties of humic acids extracted from volcanic soils and their applicability in mineral flotation processes. *J. Environ. Manage.* 2018. V. 227. P. 117–123. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.08.072.
 21. Boikova O.I., Volkova E.M. The chemical and biological features of peat in Tula region. *Izv. TulGU. Estestv. Nauki.* 2013. N 3. P. 253–264. (In Russian).
 22. Volkova E.M., Gorelova S.V., Chekova D.A. The Dynamic Ofecological Conditions and Accumulation of Chemical Elements in Genesis of Watershed Mires of Central Russia. *Izv. Sarat. un-ta. Nov. ser. Ser. Khimiya. Biologiya. Ekologiya.* 2016. V. 16. N 4. P. 450–462. (In Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-450-462.
 23. Khilko S.L., Rogatko M.I., Makarova R.A., Semenova R.G. Tensometric and rheological characteristics of humic and himatomelanic acid fractions *Colloidal J.* 2020. V. 82. N. 1. P. 119–130. DOI: 10.1134/S1061933X2001007X.
 24. Dmitrieva E., Efimova E., Siundiukova K., Perelomov L. Surface properties of humic acids from peat and sapropel of increasing transformation. *Environ. Chem. Lett.* 2015. V. 13. N 2. P. 197–202. DOI: 10.1007/s10311-015-0497-3.
 25. Nikolaeva T.N., Lapshin P.V., Zagoskina N.V. Method for determining the total content of phenolic compounds in plant extracts with Folin-Denis reagent and Folin-Chocalteu reagent: modification and comparison. *Chemistry of plant raw materials.* 2021. N. 2. P. 291–299. (In Russian). DOI: 10.14258/jcprm.2021028250.
 26. Dmitrieva E.D., Syundyukova K.V., Leont'eva M.M., Glebov N.N. The effect of the pH of the medium on the bonding of heavy metal ions with humic substances and himatomelanic acids peat. *Uch. Zap. KFU. Ser. Estestv. Nauki.* 2017. V. 159. N 4. P. 575–588. (In Russian).
 27. Mal'tseva E.V., Shekhovtsova N.S., Shilyaeva L.P., Yudina N.V. Effect of mechanochemical modification on the surfactant and structural properties of humic and himatomelanic acids. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. P. 1273–1278. DOI: 10.1134/S0036024417070214.
 28. Linkevich E.V., Yudina N.V., Savel'eva A.V. Formation of humic colloids in aqueous solutions at different pH values. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 94. P. 742–747. DOI: 10.1134/S0036024420040093.
 29. Khilko S.L., Rogatko M.I., Shelest V.S., Makarova R.A., Semenova R.G., Nevecherya O.I., Khilko A.S. Formation of surface layers of ethoxylated humic acid derivatives at the liquid-gas interface. *Vest. DonNU.* 2019. V. 3-4. P. 144–150. (In Russian).
 30. Popov A.I., Panina E.P., Verkhova T.A., Soldatova L.A., Khrapova E.P. Properties of humic substances as colloidal dispersions. *Agrochemistry and Ecology.* 2015. P. 39–45. (In Russian).
 31. Tarasevich Y.I., Dolenko S.A., Trifonova M.Y., Alekseenko E.Y. Association and colloid-chemical properties of humic acids in aqueous solutions. *Colloid J.* 2013. V. 75. N 2. P. 207–213. DOI: 10.1134/S1061933X13020166.
 32. Terenin A.N. Photonics of dye molecules and related organic compounds. L.: Nauka, 1967. 616 p. (in Russian).

33. **Terashima M., Fukushima M., Tanaka S.** Influence of pH on the surface activity of humic acid: Micelle-like aggregate formation and interfacial adsorption. *Colloids Surf. A*. 2004. V. 247. N 1-3. P. 77–83. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.08.028.
34. **Hong J., Pelton R.** The surface tension of aqueous polyvinylamine and copolymers with N-vinylformamide. *Colloid Polym. Sci.* 2002. V. 280. P. 203–205. DOI: 10.1007/s00396-001-0613-8.
35. **Balnois E., Wilkinson K.J., Lead J.R., Buffle J.** Atomic force microscopy of humic substances: effects of pH and ionic strength. *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. N 21. P. 3911–3917. DOI: 10.1021/es990365n.
36. **Hakim A., Suzuki T., Kobayashi M.** Strength of humic acid aggregates: effects of divalent cations and solution pH. *ACS Omega*. 2019. V. 4. N 5. P. 8559–8567. DOI:10.1021/acsomega.9b00124.
37. **Дмитриева Е.Д., Леонтьева М.М., Сюндыкова К.В.** Молекулярно-массовое распределение гуминовых веществ и гиматомелановых кислот торфов различного генезиса Тульской области *Хим. Раст. сырья*. 2017. № 4. С. 187. DOI: 10.14258/jcprtm.2017041933.
33. **Terashima M., Fukushima M., Tanaka S.** Influence of pH on the surface activity of humic acid: Micelle-like aggregate formation and interfacial adsorption. *Colloids Surf. A*. 2004. V. 247. N 1-3. P. 77–83. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.08.028.
34. **Hong J., Pelton R.** The surface tension of aqueous polyvinylamine and copolymers with N-vinylformamide. *Colloid Polym. Sci.* 2002. V. 280. P. 203–205. DOI: 10.1007/s00396-001-0613-8.
35. **Balnois E., Wilkinson K.J., Lead J.R., Buffle J.** Atomic force microscopy of humic substances: effects of pH and ionic strength. *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. N 21. P. 3911–3917. DOI: 10.1021/es990365n.
36. **Hakim A., Suzuki T., Kobayashi M.** Strength of humic acid aggregates: effects of divalent cations and solution pH. *ACS Omega*. 2019. V. 4. N 5. P. 8559–8567. DOI:10.1021/acsomega.9b00124.
37. **Dmitrieva E.D., Leont'eva M.M., Syundyukova K.V.** Molecular-mass distribution of humic substances and hymatomelanic acids from different origin peats of the Tula region. *Chemistry of plant raw materials*. 2017. N 4. P. 187. (In Russian). DOI: 10.14258/jcprtm.2017041933.

Поступила в редакцию 08.04.2025
Принята к опубликованию 21.07.2025

Received 08.04.2025
Accepted 21.07.2025