

Для цитирования:

Ерохина Е.В., Галашина В.Н., Богачкова Т.Н., Дымникова Н.С., Мoryганов А.П. Синтез биологически активных зольей меди в присутствии нитрилотриметиленфосфоновой кислоты. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 112– 117.

For citation:

Erokhina E.V., Galashina V.N., Bogachkova T.N., Dymnikova N.S., Moryganov A.P. Synthesis of biologically active copper sols in presence of aminotris(methylene)phosphonic acid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 112– 117.

УДК 677.11: 544.77

Е.В. Ерохина, В.Н. Галашина, Т.Н. Богачкова, Н.С. Дымникова, А.П. Мoryганов

Екатерина Вячеславовна Ерохина (✉), Валентина Николаевна Галашина, Татьяна Николаевна Богачкова, Наталья Сергеевна Дымникова, Андрей Павлович Мoryганов

Лаборатория «Химия и технология модифицированных текстильных материалов», Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: erochina2007@yandex.ru (✉), vng@isc-ras.ru, nsd@isc-ras.ru, apm@isc-ras.ru

**СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЗОЛЕЙ МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ
НИТРИЛОТРИМЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Исследовано влияние температуры, концентрации гидроксида натрия, соотношений катиона и комплексона на выход наночастиц и стабильность зольей при восстановлении меди тетрагидроборатом натрия в присутствии нитрилотриметиленфосфоновой кислоты. Оценена эффективность применения синтезированных зольей меди для защиты целлюлозных материалов от биоразрушения.

Ключевые слова: комплексоны, золи меди, биозащищённость, целлюлозосодержащие материалы

E.V. Erokhina, V.N. Galashina, T.N. Bogachkova, N.S. Dymnikova, A.P. Moryganov

Ekaterina V. Erokhina (✉), Valentina N. Galashina, Tatiana N. Bogachkova, Natalia S. Dymnikova, Andrei P. Moryganov

Laboratory of Chemistry and Technology of Modified Textile Materials, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1. Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: erochina2007@yandex.ru (✉), vng@isc-ras.ru, nsd@isc-ras.ru, apm@isc-ras.ru

**SYNTHESIS OF BIOLOGICALLY ACTIVE COPPER SOLS IN PRESENCE
OF NITRILOTRI(METHYLENE)PHOSPHONIC ACID**

In this work the conditions for synthesis of copper nanoparticles by sodium tetrahydroborate in the presence of NTF are optimized. It is proved that the most favorable conditions for the reduction of copper in the solutions with its concentration of $2.0 \cdot 10^{-2}$ mol/l, are created when the

concentration of tetrahydroborate sodium is three to four-fold exceeded, the titratable alkalinity is $5.3 \cdot 10^{-2}$ – $10.3 \cdot 10^{-2}$ mol/l, the temperature is 60 °C and the ratio of cation and chelate is equimolar. The method of photon correlation spectroscopy has confirmed the obtaining of copper nanoparticles with hydrodynamic radius of 25 nm, including shell stabilizers. The immutability of the size of bass for at least 72 h has been revealed.

Key words: complexions, copper sols, bio-protectability, cellulose-containing materials

Одним из перспективных направлений исследований является синтез ультрадисперсных частиц металлов (НЧ) для сообщения материалам биологической активности. Так известно, что иммобилизацией НЧ меди в структуре углеродных или целлюлозных волокон последние приобретают способность воздействовать на гнойную инфекцию, штаммы культур *Escherichia coli* M-17, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans* [1, 2]. Химическим восстановлением ионов меди, адсорбированных в целлюлозной матрице, повышают ее устойчивость к действию биодеструкторов [3]. Биологическую активность синтетическим и натуральным волокнам обеспечивают магнетронным напылением металлов на их поверхность [4].

Проведенными нами исследованиями была выявлена возможность применения нитрилотриметиленфосфоновой кислоты (НТФ) для стабилизации зольей меди при восстановлении её солей тетрагидроборатом натрия (NaBH_4) [5]. Целью данного этапа работы является определение оптимальных условий синтеза зольей меди в присутствии НТФ и оценка их эффективности в обеспечении биозащиты целлюлозосодержащих текстильных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез зольей осуществляли по методике, описанной в [5]. В водный раствор (85 мл), содержащий сульфат меди (II) ($2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л), НТФ ($1,2 \cdot 10^{-2}$ – $4,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л), желатин (0,06%) и гидроксид натрия (до общей щелочности $3,0 \cdot 10^{-2}$ – $9,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л), вводили в течение 3 мин при постоянном перемешивании 15 мл раствора тетрагидробората натрия (0,52–0,70 моль/л). Температуру растворов изменяли в диапазоне 20–80 ± 0,5 °С. При заданной температуре растворы выдерживали в течение 30 мин, после чего быстро охлаждали. Синтезированные золи хранили в закрытых колбах.

Оптические спектры поглощения регистрировали в области 400–800 нм на спектрофотометре Agilent 8453 в кварцевых кюветах длиной 2 мм после 4-х кратного разбавления. Гидродина-

мический радиус получаемых частиц меди измеряли методом фотонной корреляционной спектроскопии на приборе «Zetasizer Nano ZS».

Текстильные материалы на основе природных целлюлозных волокон имеют низкую биологическую устойчивость, обусловленную тем, что их разнообразный компонентный состав и сложная многоуровневая структурная организация обеспечивают эффективную сорбцию и развитие на них микробных культур (МК). Известно, что биоразрушение целлюлозных материалов начинается с утилизации пектиновых соединений, гемицеллюлоз [6, 7]. Поэтому высокое содержание легкогидролизуемых полисахаридов в нативных волокнах является причиной их большей повреждаемости микроорганизмами в сравнении с волокнами отбеленными [7].

В качестве объектов для защиты от биодеструкторов использовали ткань Брезент арт.7 с поверхностной плотностью 500 г/м², содержащую нативные (не подвергавшиеся действию химических реагентов) волокна льна и хлопка, и нетканый материал (НМ) с поверхностной плотностью 60 г/м² из смеси отбеленных льняных и гидратцеллюлозных волокон. Ткань пропитывали медными зольями в течение 10 мин при температуре 30 ± 1 °С, отжимали на лабораторной установке до остаточного содержания раствора 100% и высушивали. На нетканое полотно золь наносили до 100%-ного прироста, после чего материал высушивали.

Проверку биоразрушения подготовленных объектов проводили в условиях, благоприятных для развития естественного комплекса микрофлоры, под которым следует понимать сообщество микроорганизмов, развивающихся на растительных волокнах в процессе их роста [8], а также сорбирующихся на текстильных материалах в процессе их обработки и хранения. Культивирование естественного комплекса микрофлоры обеспечивали выдерживанием исследуемых образцов в термостате ТС-80 при 29 ± 0,2 °С и влажности 98–100% в течение 14 сут.

Коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению (П), характеризующий отношение разрывной нагрузки материала после его контакта с почвенной микрофлорой (P_T) к исходной

(P_0), вычисляли по формуле: $\Pi (\%) = P_T \cdot 100 / P_0$.

Согласно ГОСТ 9.060, устойчивым к био-разрушению считается материал с Π не менее 75%. Для сравнения коэффициенты устойчивости к микробиологическому разрушению были определены для нетканых полотен, модифицированных известными способами согласно [2, 3], и с магнетронным напылением $27,8 \cdot 10^{-2}$ мг/см² меди на поверхность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Серией экспериментов были определены особенности синтеза металлической меди в присутствии НТФ и выявлен эффективный прием получения стабильных золей путем введения в растворы добавок желатина (0,05%), на порядок меньших в сравнении с его традиционно применяемыми концентрациями [5]. Формирование металлической фазы в этих случаях подтверждали спектрофотометрически и на основании изменения интенсивно-синей окраски растворов соли меди на красно-коричневую.

На рис. 1 приведены спектры поглощения золей меди, синтезированных при различных температурах (а) и различной щелочности (б). При комнатной температуре (кр.1) и в слабощелочной среде (кр. 5') образуются полидисперсные частицы, на что указывает неявно выраженный максимум в области 560-640 нм [9]. С ростом температуры широкая полоса поглощения трансформируется в типичные для наноразмерных частиц колоколообразные спектральные кривые с выраженным максимумом высокой интенсивности при 580-585 нм (кр. 2-4). Это свидетельствует об увеличении выхода дисперсных частиц с узким распределением по размерам, которое при повышении температуры традиционно объясняют ускорением окислительно-восстановительных реакций. После выдерживания в течение 1 ч лучшими характеристиками обладают золи, синтезированные при 60 и 80 °С.

После 240 ч (кр. 2'-4') интенсивность максимумов снижается и расширяется зона пиков, причем, в максимальной степени для золя, синтезированного при 40 °С. Такая закономерность в изменении агрегативной устойчивости золей является нетипичной. Можно полагать, что высокий выход и устойчивость к агрегированию НЧ, синтезированных при 60 и 80 °С в присутствии НТФ, обусловлены, с одной стороны, достаточным ускорением процесса восстановления катионов, и, с другой стороны, стабильностью металлокомплексов меди с НТФ при указанных температурах. О высокой стабильности комплексов меди с

аминными производными фосфоновой кислоты свидетельствует дезактивация катионов меди в присутствии НТФ при пероксидном белении целлюлозных материалов в щелочной среде (pH 12) при температурах до 100 °С [10].

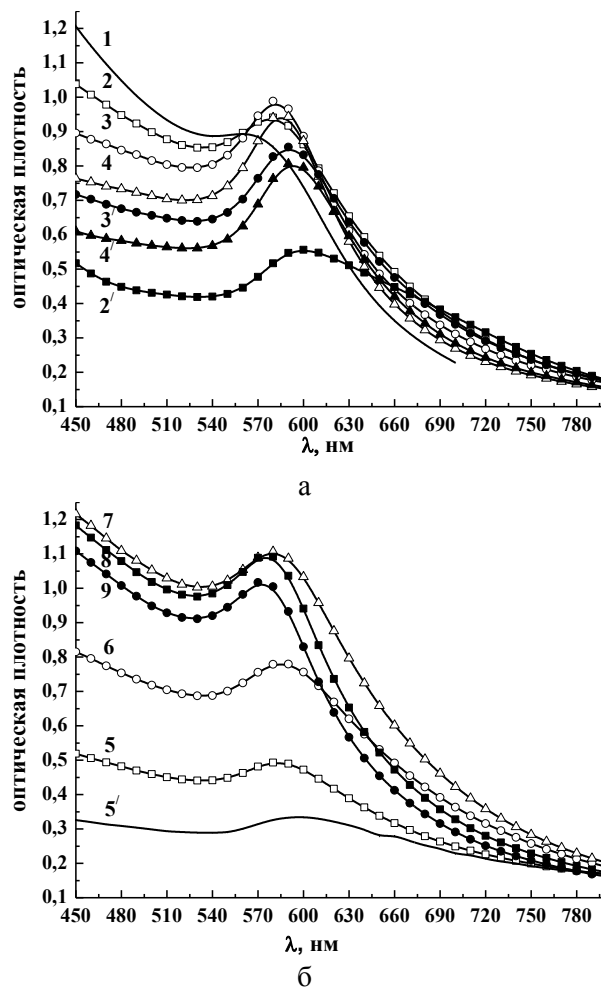


Рис. 1. Влияние температуры (а) и концентрации гидроксида натрия (б) на эволюцию ЭСП при синтезе золей в растворах, содержащих: $\text{Cu}^{2+} - 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹, НТФ - $1,8 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹, желатин - 0,05 %, $\text{NaBH}_4 - 7,9 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹; Температура синтеза, °С: 20 (1), 40 (2, 2', 5-9, 5'), 60 (3, 3'), 80 (4, 4'); концентрация $\text{NaOH} \cdot 10^2$, моль/л: 0,3 (5, 5'), 2,8 (6), 5,3 (7), 7,5 (1-3, 1'-3'), 10,3 (8), 15,4 (9); время выдерживания золей, ч: 1 (5', 2-4); 24 (5-9), 240 (2'-4')

Fig. 1 Effect of temperature (a) and the concentration of sodium hydroxide solution (б) on the ESP evolution at the synthesis of sols in solutions containing: $\text{Cu}^{2+} - 2,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l, NTP - $1,8 \cdot 10^{-2}$ mol/l, gelatin - 0.05%, $\text{NaBH}_4 - 7,9 \cdot 10^{-2}$ mol/l; The synthesis temperatures are, °С: 20 (1), 40 (2, 2', 5-9, 5'), 60 (3, 3'), 80 (4, 4'). The concentration of $\text{NaOH} \cdot 10^2$ mol/l : 0.3 (5, 5'), 2.8 (6), 5.3 (7), 7.5 (1-3, 1'-3'), 10.3 (8), 15.4 (9). Retention time of sols: 1 h (5', 2-4); 24 (5-9), 240 (2'-4')

Золи, синтезированные в течение 24 ч, характеризуются повышением интенсивности и сужением областей экстремумов с ростом концентрации NaOH (кр. 6-9). Наиболее высокой интен-

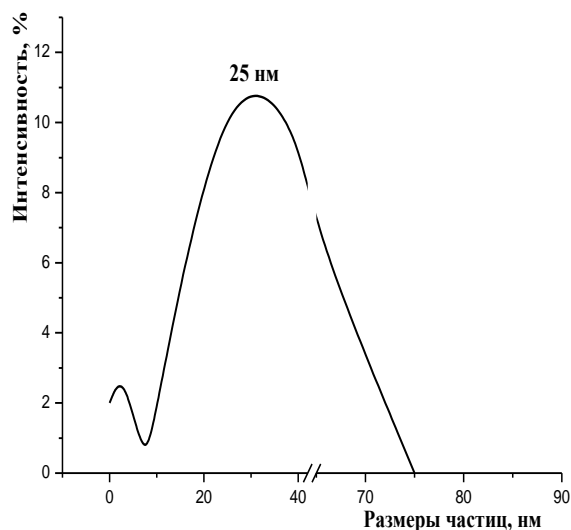
сивностью максимума в области плазмонного резонанса НЧ меди (560-585 нм), а, следовательно, и наиболее высоким выходом НЧ характеризуются спектры золей, полученных при концентрациях NaOH $5,3 \cdot 10^{-2}$ – $10,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л (кр. 7, 8). Уменьшение интенсивности максимумов в спектрах золей, синтезированных при более высокой щелочности (кр. 9), свидетельствует о наличии критической концентрации гидроксида натрия, выше которой выход наночастиц снижается, по-видимому, из-за низкой стабильности в этих условиях тетрагидробората натрия.

Нами было установлено, что максимальный выход наночастиц меди в течение 60 мин наблюдается при эквимольном соотношении катиона и комплексона. Двукратное превышение концентрации комплексона или катиона сопровождается уменьшением выхода НЧ. В работе [11] было доказано, что в растворах с мольным соотношением Cu^{2+} : НТФ = 1 : 2 преимущественно образуются комплексы состава 1:1 с константами устойчивости, удовлетворительно согласующимися с получаемыми при соотношении Cu^{2+} : НТФ = 1 : 1. По-видимому, восстановление катионов из близких по составу металлокомплексов, но в присутствии большего количества комплексона, способного увеличивать полимерный экран наночастиц, может проходить с меньшей скоростью или менее эффективно.

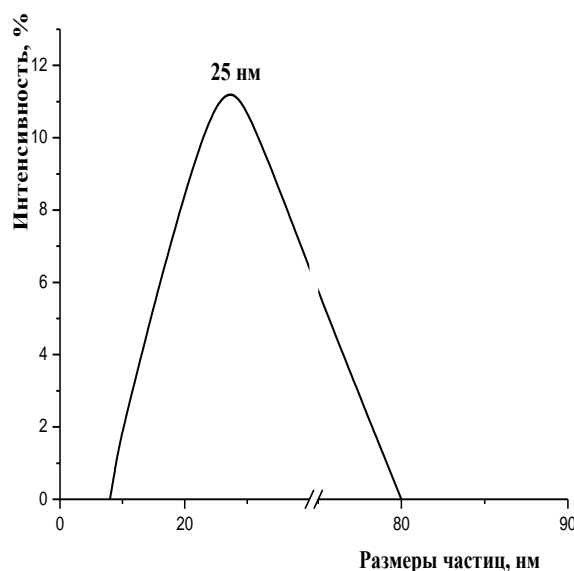
Данные диаграммы распределения частиц по размерам (рис. 2), свидетельствуют о преимущественном образовании НЧ радиусом 25 нм, включая оболочку стабилизаторов (рис. 2, а). После выдерживания в течение 72 ч размеры НЧ изменяются незначительно (рис. 2, б).

Биоустойчивость природных волокон повышают иммобилизацией в их структуре наночастиц металлов [7, 12-14]. Для определения биологической активности синтезированных золей меди была оценена их эффективность в обеспечении защиты целлюлозосодержащих текстильных материалов от биоразрушения.

Фото на рис. 3 наглядно свидетельствуют о различиях в изменении внешнего вида необработанных и модифицированных частицами меди льно-хлопковых тканей в результате воздействия МК. В условиях культивирования естественного комплекса микрофлоры (рис. 3, а) на незащищенной ткани появляются пигментные пятна, паутинообразные пленки, грубые объемные образования, свидетельствующие о колонизации ее поверхности микробными культурами и об их приспособленности к существованию на данном субстрате. На ткани, модифицированной синтезированным медным золем, подобных изменений нет.



а



б

Рис. 2. Размеры частиц меди, синтезированных в растворах, содержащих 10^2 моль/л: Cu^{2+} - 2,0, НТФ-1,8, NaOH- 5,0, NaBH_4 -10,5 и желатин -0,05 %

Fig. 2. The particle sizes of copper synthesized in solutions containing 10^2 mol/l: Cu^{2+} - 2.0, NTP-1.8, NaOH- 5.0, NaBH_4 -10.5 and 0.05% of gelatin

Более значительные различия внешнего вида необработанных и защищенных материалов проявляются после их контакта с почвенной микрофлорой, в которой, как известно, формируются наиболее агрессивные биологические сообщества [15]. Фото на рис. 3в подтверждает известный факт, что ткани, содержащие нативные целлюлозные волокна, теряют до 100% прочности после 14 сут контакта с почвенной микрофлорой [16]. Нарушение целостности структуры необработанной ткани свидетельствует о полной потере ее экс-

плуатационных и эстетических свойств. Напротив, в аналогичных условиях ткань, модифицированная синтезированным золев (рис. 3б, г), не имеет видимых следов разрушения.

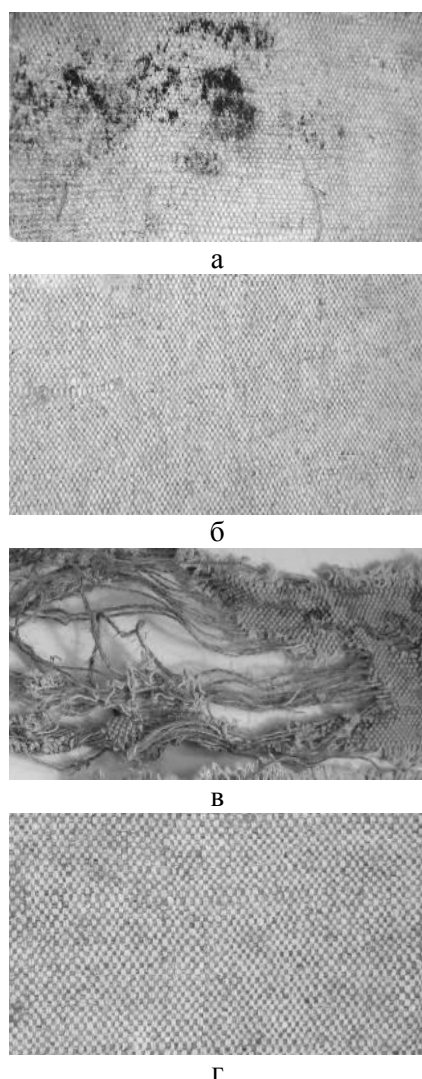


Рис. 3. Изменение внешнего вида ткани брезент после культивирования естественного комплекса микрофлоры (а, б) и после контакта с почвенной микрофлорой (в, г), а, в – необработанная ткань; б, г – ткань, модифицированная медным золев
Fig. 3. Change in the appearance of the fabric tarpaulin after cultivation of natural complex of microflora (a, б) and after contact with soil microflora (в, г). а, в – untreated fabric; б, г – fabric modified with copper sol

Количественно охарактеризовать биозащитность целлюлозных материалов позволяет анализ степени изменения их прочностных показателей. Коэффициенты устойчивости к микробиологическому разрушению (Π) тканей и НМ приведены в таблице.

Данные таблицы свидетельствуют, что НЧ меди обеспечивают высокую степень биозащиты текстильных материалов, содержащих как натив-

ные целлюлозные волокна (п. 2), так и отбеленные (п. 4-6). При контакте в течение 10 сут с почвенной микрофлорой разрывные нагрузки модифицированных материалов уменьшаются на 23-27%, в то время как незащищенные материалы в этих условиях разрушаются полностью (п. 1 и 3). Следует обратить внимание, что достаточно высокие коэффициенты устойчивости (75,2-76,9%) получены при иммобилизации в структуре НМ лишь 1,3 мг/г волокна частиц меди. При этом золи, синтезированные в присутствии НТФ с добавкой желатина, не уступают в биологической активности ультрадисперсным частицам меди, формируемым иными описанными в литературе способами [2, 3].

Таблица

Влияние наночастиц меди на устойчивость целлюлозных материалов к микробиологическому разрушению
Table. Effect of copper nanoparticles on the stability of cellulosic materials to microbial degradation

№ п/п	Целлюлозный материал	Содержание меди, мг/г волокна	Коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению, %
<i>Ткань брезент:</i>			
1	необработанная	-	0
2	модифицированная медным золев	1,3	75,2
<i>Нетканый материал:</i>			
3	необработанный	-	0
4	модифицированный медным золев	1,3	76,9
5	модифицированный согласно Патенту РФ № 2523312	1,9	77,2
6	модифицированный согласно Патенту РФ № 2398599	22,0	73,0
7	магнетронным напылением меди ($27,8 \cdot 10^{-2}$ мг/см ²)	46,3	93,2

Более низкое значение Π (73%) для НМ, содержащего 22 мг/г волокна частиц меди, по-видимому, обусловлено нарушением структуры нетканой матрицы в процессе ее модификации, т.е. в условиях восстановления сорбированных в ней катионов меди. Высокий коэффициент устойчивости к биоразрушению у образца с магнетронным напылением меди (93%), показывает, что увеличение содержания НЧ может сопровождаться повышением уровня защиты целлюлозных материалов от действия агрессивных сообществ микроорганизмов.

ВЫВОДЫ

Оптимизированы условия синтеза наноча-

стиц меди путем восстановления ее соли тетрагидроборатом натрия в присутствии НТФ с добавкой желатина. Показано, что лучшие условия для восстановления катионов Cu^{2+} в растворах с их концентрацией $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л создаются при 3-4-кратном превышении концентрации тетрагидробората натрия, титруемой щелочности $5,3 \cdot 10^{-2}$ – $10,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, температуре 60°C и эквимольном соотношении катиона и комплексона. Подтверждено получение наночастиц меди с гидродинамическим радиусом 25 нм, включая оболочку стабилизаторов. Установлена неизменность размеров НЧ в течение не менее 72 ч. Выявлена возможность применения синтезированных золей для за-

щиты целлюлозосодержащих текстильных материалов от биоразрушения. При контакте в течение 10 сут с почвенной микрофлорой разрывные нагрузки модифицированных тканей уменьшаются на 23-25%, в то время как материалы незащищенные в этих условиях разрушаются полностью.

Спектральные измерения выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

Авторы выражают глубокую благодарность Б.Л. Горбергу за получение образцов льно-содержащих нетканых материалов с магнетронным напылением меди на их поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ №2171693. Повязка для лечения инфицированных ран. Оpubл. 10.08.2001.
2. Патент РФ № 2523312. Способ получения антимикробного медьсодержащего целлюлозного материала. Оpubл. 20.07.14.
3. Патент РФ № 2398599. Текстильный медьсодержащий целлюлозный материал. Оpubл. 10.09.2010.
4. **Горберг Б.Л., Иванов А.А., Мамонтов О.В.** // Рос. хим. ж. 2011. Т. LV. № 3. С. 7-13.
5. **Erokhina E.V., Galashina V.N., Bogachkova T.N., Dymnikova N.S., Moryganov A.P.** // Rus. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 5. P. 738–745.
6. **Пивень Т.В., Ходырев В.И.** // Химия древесины. 1988. № 1. С.106-111.
7. **Галашина В.Н., Мoryганов П.А.** Современные проблемы модификации природных и синтетических волокнистых и других полимерных материалов: теория и практика / Под ред. А.П. Мoryганова и Г.Е. Заикова. Санкт Петербург: Изд-во НОТ. 2012. С. 134-205.
8. **Маламене Б.А.** Микроорганизмы и лен. Минск: Наука. 2002. 45 с.
9. **Логинов А.В., Алексеева Л.В., Горбунова В.В.** // ЖПХ. 1994. Т. 67. Вып. 5. С. 803-808.
10. **Дерябкина Е.В.** Обоснование и разработка малооперационных процессов перексидного беления х/б тканей с использованием комплексобразующих соединений. Дис ... к.х.н. Иваново. 2001. 142 с.
11. **Васильев В.П., Шорохова В.И., Катровцева А.В. Валеева О.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. Вып. 7. С. 21-24.
12. **Galashina V.N., Moryganov P.A., Dymnikova N.S.** // Rus. J. Gen. Chem. 2012. V. 82. N 13. P. 2270-2278.
13. **Moryganov P.A., Galashina V.N., Zavadskii A.E.** // Rus. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 9. P. 1615-1621.
14. **Галашина В.Н., Ерохина Е.В., Дымникова Н.С., Мoryганов А.П.** // Рос. хим. ж. 2015. Т. 59. № 3. С. 86-96.
15. **Виноградский С.Н.** Микробиология почвы. Проблемы и методы М.: Изд-во АН СССР. 1952. 792 с.
16. Справочник по химической обработке льняных тканей / Под ред. Э.Р. Шелковской. М.: Легкая индустрия. 1973. 406 с.

REFERENCES

1. RF Patent N 2171693 (publ. 10.08.2001) (in Russian).
2. RF Patent N 2523312 (publ. 20.07.2014) (in Russian).
3. RF Patent N 2398599 (publ. 10.09.2010) (in Russian).
4. **Gorberg B.L., Ivanov A.A., Mamontov O.V.** // Ross. Khim. Zhurn. 2011. V. LV. N 3. P. 7-13 (in Russian).
5. **Erokhina E.V., Galashina V.N., Bogachkova T.N., Dymnikova N.S., Moryganov A.P.** // Rus. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 5. P. 738–745.
6. **Piven T.V., Hodyrev V.I.** // Khimiya drevesiny. 1988. N 1. P. 106-111 (in Russian).
7. **Galashina V.N., Moryganov P.A.** // Modern problems of modification of natural and synthetic fiber, and other polymeric materials: theory and practice / Ed by Moryganov A.P., Zaikov G.E. St-Peterburg: izd-vo NOT. 2012. P. 134-205 (in Russian).
8. **Malamene B.A.** Microorganisms and flax. Minsk: Nauka. 2002. 45 p. (in Russian).
9. **Loginov A.V., Alekseeva L.V., Gorbunova V.V.** // Zhurn. Prikl. Khim 1994. V. 67. V. 5. P. 803-808 (in Russia).
10. **Deryabkina E.V.** Substantiatin and development of few procedure processes for peroxide bleaching of cotton fabrics with complex-forming compounds. Candidate. Dissertation for chemical science. Ivanovo. 2001. 142 p. (in Russian).
11. **Vasil'ev V.P., Shorokhova V.I., Katrovtseva A.V., Valeeva O.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1988. V. 31. N 7. P. 21–24 (in Russian).
12. **Galashina V.N., Moryganov P.A., Dymnikova N.S.** // Rus. J. Gen. Chem. 2012. V. 82. N 13. P. 2270-2278.
13. **Moryganov P.A., Galashina V.N., Zavadskii A.E.** // Rus. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 9. P. 1615-1621.
14. **Galashina V.N., Erokhina E.V., Dymnikova N.S. Moryganov A.P.** // Ross. Khim. Zhurn. 2015. V. 59. N 3. P. 86-96 (in Russian).
15. **Vinogradsky S.N.** Soil Microbiology. Problems and methods of M.: Izd. AN SSSR. 1952. 792 p. (in Russian).
16. Guide on the chemical treatment of linen fabrics / Ed. E.R. Shelkovskaya. M.: Lyogkaya Industr. 1973. 406 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 16.10.2015

Принята к опубликованию 07.04.2016

Received 16.10.2015

Accepted 07.04.2016