

PACS numbers: 81.07.-b, 82.33.-z, 82.45.Tv, 82.56.Pp, 82.65.+r, 82.70.Uv, 83.80.Lz

## **Гидратные структуры в наноструктурных системах на основе высокодисперсного кремнезема и влияние их на биомолекулы растительного происхождения**

Е. В. Юхименко, В. М. Гунько, А. В. Туров\*, П. П. Горбик, В. В. Туров

*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Киев, Украина*

*\*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,  
ул. Владимирская, 6,  
01033 Киев, Украина*

С целью определения механизма стимулирующего воздействия защитно-стимулирующих составов (ЗСС) на процесс прорастания семян пшеницы изучена гидратация композитов, приготовленных на основе метилкремнезема АМ-1-300 и смеси азотных, фосфорных и калийных удобрений (состав 1:1,5 соответственно). На межфазной границе гидратированных частиц композита со слабополярной органической средой обнаружен переход значительной части воды в слабоассоциированное состояние, в котором молекулы воды практически не образуют упорядоченной сетки водородных связей. Количество такой воды сравнимо с массой адсорбента. Высказано предположение, что стимулирующий эффект обусловлен ускорением процессов массопереноса в слое слабоассоциированной воды, электростатическим удерживанием компонентов смеси вблизи ростовой части и полным использованием растением минеральных удобрений, входящих в состав ЗСС.

З метою визначення механізму дії захисно-стимулюючих сумішей (ЗСС) на процес проростання пшениці вивчено гідратацію композитів, виготовлених на основі метилкремнезему АМ-1-300 та суміші азотних, фосфорних та калійних добрив (склад 1:1,5 відповідно). На міжфазній межі гідратованих частинок композиту зі слабополярним органічним середовищем виявлено перехід значної частини води в слабоасоційований стан, в якому молекулі води практично не утворюють упорядковану сітку водневих зв'язків. Кількість такої води є порівнянною з масою адсорбенту. Висловлено припущення, що стимулюючий ефект обумовлено прискоренням процесів масопереносу в шарі слабоасоційованої води, електричним утриманням компонентів суміші поблизу ростової частини та повним використанням рослиною мінеральних добрив, що входять до складу ЗСС.

To determine a mechanism of stimulating influence of protective-stimulating composites (PSC) on the germination process of wheat seeds, hydration of composites prepared with methylsilica AM-1-300 and a mixture of nitrogen, phosphate and potash fertilizers is studied (composition is 1:1.5 respectively). As revealed, a significant portion of adsorbed water transforms into a weakly associated state, in which water molecules do not form the continuous network of hydrogen bonds at the interfaces between the hydrated composite particles and a weakly polar organic medium. The amount of such water is comparable to the weight of a solid phase. As assumed, the stimulating effect is caused by acceleration of the mass-transfer processes within the layer of weakly associated water, electrostatic retention of composite particles in a vicinity of shoot buds, and complete utilization of the fertilizers from PSC by the plant.

**Ключевые слова:** высокодисперсный кремнезем, ЯМР, связанная вода, суспензия, прорастание семян.

*(Получено 25 января 2008 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Высокодисперсный кремнезем (ВДК) и наноматериалы, полученные путем его химического или адсорбционного модифицирования могут оказывать заметное влияние на живые объекты. Так, установлено, что в присутствии ВДК заметно ускоряется рост колоний микроорганизмов [1–3] или улучшаются параметры их жизнедеятельности [4].

В течение многих лет энтеросорбенты на основе кремнезема используют для детоксикации организма и профилактики некоторых опасных заболеваний [5]. Оказалось, что защитно-стимулирующие составы (ЗСС), приготовленные на основе гидрофобизированного кремнезема и минеральных удобрений, позволяют существенно (до 30%) повысить урожайность многих сельскохозяйственных культур при обработке им сухих семян растений перед внесением их в почву [6, 7]. Однако механизм такого воздействия до сих пор не выяснен. Одной из причин может служить формирование на межфазной границе частицы с семенами слоев воды, свойства которой сильно отличаются от свойств воды в объеме. В частности такая вода может ускорять массообмен в зоне рецепторов или систем, ответственных за доставку питательных веществ и удаление продуктов метаболизма.

Вопрос о структуре межфазной воды и ее влиянии на живые организмы неоднократно дискутировался в литературе [8–11]. Поскольку вода является сильноассоциированной жидкостью, под термином «структура воды» обычно понимают упорядоченную сетку водородных связей, которые образуют отдельные молекулы воды. Так как каждая молекула воды имеет два протона и две неподеленные электронные пары атома кислорода, максимальное число

водородных связей, приходящихся на одну молекулу воды ( $n$ ) равно четырем, причем в двух из них молекула воды выступает протонодонором, а в двух остальных — электронодонором. Однако такая полностью упорядоченная структура реализуется только для льда. Благодаря тепловому движению молекул часть водородных связей разрушается и в жидкой воде  $n < 4$ .

В [12–14] было показано, что надежным экспериментальным методом определения структуры воды является метод  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. При этом используется тот факт, что химический сдвиг протонов в молекулах воды сильно зависит от числа  $n$ , которое изменяется от 0 для воды в газовой фазе или растворенной в слабополярных растворителях до 4 во льду. При этом химический сдвиг протонов изменяется от 1,3 до 7 м.д. Поскольку образование атомом кислорода молекулы воды водородной связи в качестве электронодонора слабо влияет на химический сдвиг протонов в этой же молекуле воды [15], существенным является среднее число участвующих в водородных связях протонов. Так, если химический сдвиг протонов в жидкой воде равен 5 м.д., это соответствует величине  $n = 2,5$  (в водородных связях участвует 1.25 протона от каждой молекулы воды). Несмотря на распространенное мнение о сильной ассоциированности воды в биологических объектах, измерения показали, что в ряде случаев значительная ее часть может находиться в слабоассоциированном состоянии ( $n < 1$ ) [14, 16, 17]. Причем в некоторых случаях даже небольшое изменение содержания воды может сильно влиять на ее ассоциированность [13].

Выполненные ранее исследования состояния воды в семенах пшеницы [17] показали, что до начала прорастания семян (влажность семян 17%), большая часть воды в семенах находится в слабоассоциированном состоянии (химический сдвиг воды  $\delta = 1,4$  м.д.). По мере поглощения воды в процессе прорастания вклад от слабоассоциированной воды резко падает и в прорастающих семенах фиксируется сигнал воды, характеристики которого близки к таковым для объемной воды ( $\delta = 4,5$  м.д.).

Целью настоящей работы было определение влияния частиц гидрофильных и гидрофобных кремнеземов, или композитов на их основе на параметры прорастания семян пшеницы и изучение структуры воды на межфазной границе ЗСС, также его компонентов в широком интервале гидратированности нанодисперсных частиц.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовался высокодисперсный кремнезём (ВДК) марки А-300, выпускаемый Калушским экспериментальным заводом (Украина), с удельной поверхностью  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ , синтезированный путём высокотемпературного гидролиза  $\text{SiCl}_4$  в пламени кислород-водородной горелки.

Метилкремнезем марки АМ-1-300 (Калуш, Украина), синтезированный путем обработки аэросила А-300 метилхлорсиланом. ЗСС готовился путем механохимической активации в шаровой мельнице метилаэросила АМ-1-300 с удельной поверхностью  $300 \text{ м}^2/\text{г}$  в присутствии смеси (1:1:1) азотных, фосфорных и калийных удобрений.

Исследовались семена озимой пшеницы (сорт «Киянка»), которые проращивались в чашках «Петри» при температуре  $(22-25)^\circ\text{C}$  в обычной, питьевой воде (1), в том же объеме воды, содержащей 1% масс. ВДК (2), 1% масс. ВДК, содержащего на поверхности КСl в количестве, соответствующем 15% массы кремнезема (3), 1% масс. ЗСС (4). На дне чашек находилась фильтровальная бумага. Ежедневно фильтровальная бумага увлажнялась, т.е. семена пшеницы находились всё время во влажном состоянии.

На 4-тые сутки производился подсчет энергии прорастания семян, а 7–9 сутки — определялась всхожесть семян, длина ростков, накопление массы надземной части ростков и корневой системы.

Спектры ЯМР получали на ЯМР-спектрометре высокого разрешения (Bruker WP-100 SY Германия) с рабочей частотой 100 МГц и максимальной полосой пропускания 50 кГц и спектрометра Varian Mercury 400 с рабочей частотой 400 МГц. Использовали  $90^\circ$  зондирующий импульс, длительностью 4 и 3 мкс. Температура в датчике регулировалась термоприставкой Bruker VT-1000 с точностью  $\pm 1$  град. Интенсивности сигналов определялись электронным интегратором с точностью  $\pm 10\%$ . Для предотвращения переохлаждения воды в исследуемых объектах, измерения концентрации незамерзающей воды проводили при нагревании образцов, предварительно охлажденных до температуры 210 К. Концентрация незамерзающей воды в образцах рассчитывалась путем сравнения интенсивности сигнала воды в образце, содержащем неизвестное количество воды, с интенсивностью сигнала воды в том же образце после добавления к нему фиксированного количества воды. Методика измерений подробно описана в [13, 14].

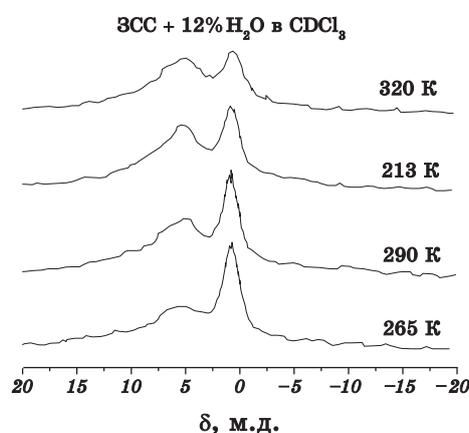
### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 приведены параметры прорастания семян в водной среде и в воде с добавками 1% масс ВДК, ВДК, содержащего 15% КСl и ЗСС. Из данных табл. 1 следует, что при выбранной концентрации кремнезема, он существенно замедляет процесс развития ростков, хотя его присутствие практически не сказывается на всхожести семян. Если в кремнеземе содержится КСl, это приводит к значительному увеличению массы надземной части (на 21%) и массы корней (43%). В случае использования ЗСС масса надземной части растения и корней возрастает по сравнению с контролем более чем вдвое.

На рисунке 1 показаны температурные зависимости формы спек-

**ТАБЛИЦА 1.** Биометрические показатели прорастания пшеницы (сорт «Киянка»).

Измеряемый параметр	H <sub>2</sub> O	(H <sub>2</sub> O + 1% SiO <sub>2</sub> )/ /контроль	(H <sub>2</sub> O+1% SiO <sub>2</sub> +KCl)/ /контроль	(H <sub>2</sub> O + ЗСС)/ /контроль
энергия прорастания семян, %	73,5	79/72	82/73	75/46
всхожесть, %	82	79/73 (+6%)	82/73 (+12%)	76/49 (+27%)
длина ростков, см	15,3	8/9,8 (-18%)	9,1/8,4 (+8%)	8,5/7,8 (+9%)
сырая масса надземной части, г	1,9	0,5/0,9 (-44,5%)	0,74/0,61 (+21%)	1,08/0,47 (+131%)
сырая масса корней, г	0,7	0,23/0,4 (-42,5%)	1,03/0,72 (+43%)	1,19/0,57 (+110%)

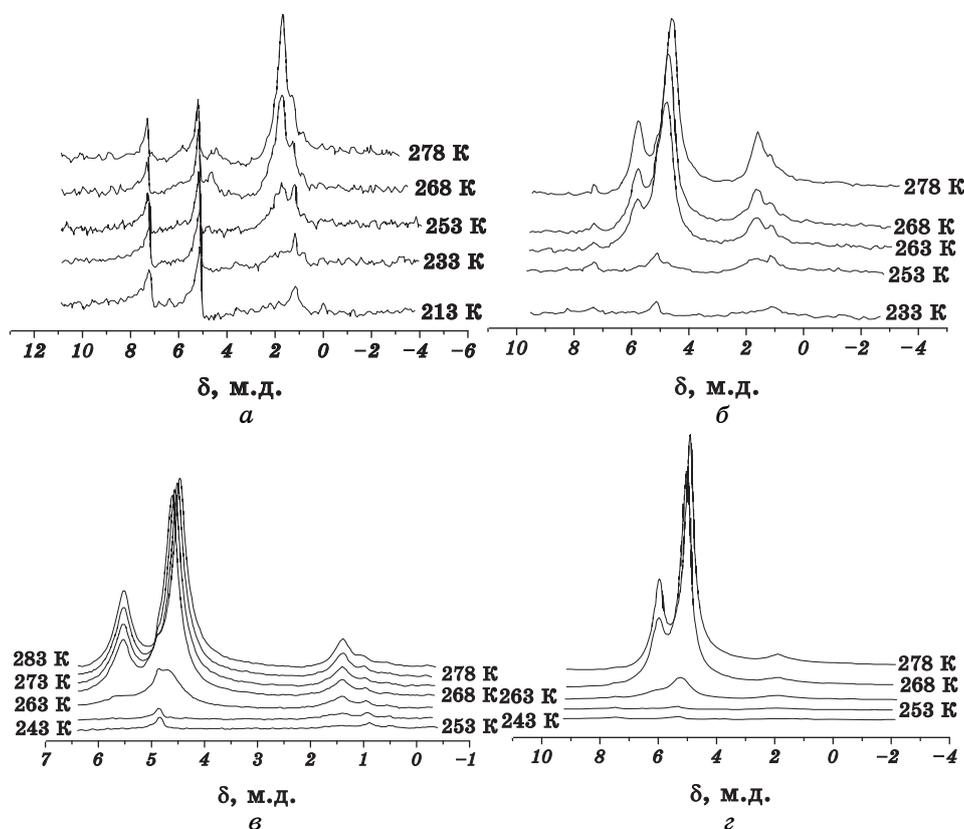
**Рис. 1.** Влияние температуры на форму спектров <sup>1</sup>H ЯМР воды в суспензии ЗСС, содержащего 12% масс. воды в дейтерохлороформе.

тров <sup>1</sup>H ЯМР воды, в порошке ЗСС, содержащем 12% масс. воды, суспендированном в среде дейтерохлороформа. Как видно из рисунка, вода наблюдается в виде двух сигналов (1 и 2), имеющих химические сдвиги 5 и 1,2 м.д. соответственно. Соотношение интенсивностей сигналов 1 и 2 составляет 2:1. В соответствии с классификацией, приведенной выше, сигнал 1 относится к протонам сильноассоциированной воды, упорядоченной сеткой водородных связей, а сигнал 2 — к слабоассоциированной или неассоциированной воде, в которой количество водородных связей, приходящихся на одну молекулу воды, меньше единицы.

Отметим, что в гидратированных порошках чистого метилкремнезема АМ-1-300, диспергированных в слабополярной среде дейтеро-

хлороформа, также наблюдался сигнал слабоассоциированной воды, хотя его интенсивность была значительно меньше, чем на рис. 1 [19].

Поскольку состав ЗСС достаточно сложен (кроме гидрофобного кремнезема АМ-1-300 в него входят хорошо растворимые в воде вещества — мочевина, суперфосфат и КСl), для изучения форм воды, которые могут образовываться на межфазной границе нанодисперсных гидрофобно-гидрофильных твердых тел со слабополярной органической средой, нами был выбран один из компонентов ЗСС, а именно, мочевина  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . В спектрах высокого разрешения протоны  $\text{NH}_2$ -групп регистрируются только в растворах, так как в твердых телах из-за малой молекулярной подвижности сигнал ЯМР очень широк [20]. Поэтому по соотношению интенсивностей



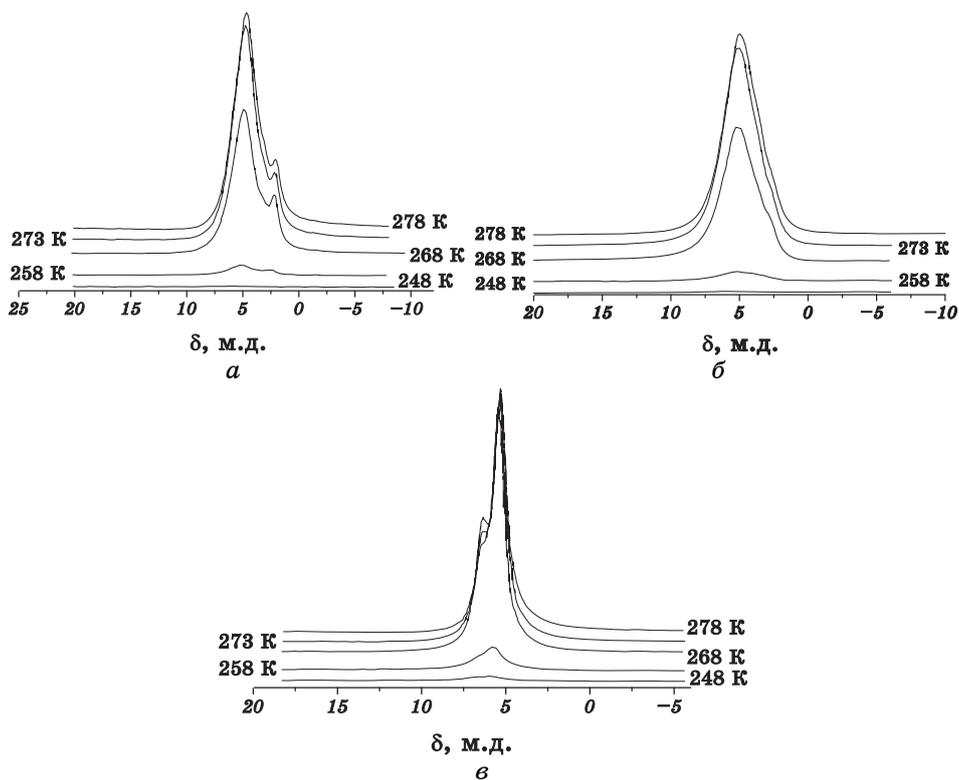
**Рис. 2.** Влияние температуры на форму спектров  $^1\text{H}$  ЯМР порошков АМ-1-300, адсорбционно модифицированных мочевиной, суспендированных в дейтерохлороформе при: *a* —  $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} = 1\%$  масс.; *б* —  $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} = 3,4\%$  масс.; *в* —  $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} = 11\%$  масс. после дополнительной механохимической активации в присутствии воды.

сигналов  $\text{NH}_2$ - и  $\text{OH}$ -групп может быть рассчитана концентрация добавки, растворенной в межфазной воде.

На рисунке 2 приведены температурные зависимости формы спектров  $^1\text{H}$  ЯМР образцов АМ-1-300, адсорбционно модифицированных разными концентрациями мочевины. Соотношение концентраций АМ-1-300:( $\text{NH}_2$ ) $_2\text{CO}$  для всех образцов оставалось постоянным и равным 1:4.

При минимальной влажности образце, соответствующем насыщению его водой из воздуха при нормальных условиях (водосодержание — 1% масс.), в среде дейтерохлороформа регистрируются четыре сигнала протонов (рис. 2, а). Три из них относятся к фазе жидкого хлороформа. Это сигнал в наиболее сильном поле ( $\delta = 1-1,3$  м.д.), который отвечает слабоассоциированной воде, растворенной в хлороформе, сигнал хлороформа ( $\delta = 7,16$  м.д.), обусловленный неполным дейтерированием растворителя (его интенсивность отвечает содержанию хлороформа в дейтерохлороформе 0,2%), и сигнал сильноассоциированной воды, находящейся в хлороформе в виде наноккапелек или кластеров ( $\delta = 5$  м.д.). В выбранном диапазоне температур, интенсивность этих сигналов изменяется слабо. Сигнал межфазной воды наблюдается при  $T > 230$  К. Его химический сдвиг близок к химическому сдвигу воды, растворенной в хлороформе ( $\delta = 1,3$  м.д.). При  $T < 273$  К интенсивность этого сигнала уменьшается так, что он перестает регистрироваться в спектрах при  $T < 230$  К. Таким образом, межфазная вода в изучаемой системе является слабоассоциированной и слабосвязанной [12]. При добавлении к образцу дополнительной порции воды ( $C_{\text{H}_2\text{O}} = 3,4\%$  масс.), вклад от сигналов, обусловленных фазой хлороформа, уменьшается. Кроме сигнала слабоассоциированной межфазной воды, интенсивность которого практически не увеличилась, в спектрах появляются сигналы жидкой воды и  $\text{NH}_2$ -групп, растворенной в ней мочевины (химические сдвиги  $\delta = 5$  м.д. и  $\delta = 6$  м.д. соответственно). Соотношение интенсивностей этих сигналов позволяет рассчитать концентрацию мочевины, растворенной в межфазной воде, которая составляет 43% моль. Повышение концентрации  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  до 11% масс. (рис. 2, в) не изменяет соотношения между интенсивностями сигналов  $\text{NH}_2$ - и  $\text{OH}$ -групп, т.е. концентрация мочевины остается постоянной. Следовательно, с ростом  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  происходит растворение дополнительной порции мочевины, локализованной в твердом состоянии на межфазной границе гидрофобного кремнезема. Если при  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 11\%$  масс. образец подвергнуть дополнительной механохимической активации (10 мин. обработки в шаровой мельнице) это практически не сказывается на соотношении интенсивностей регистрируемых сигналов (рис. 2, г).

С понижением температуры интенсивности сигналов, отвечающих раствору мочевины, уменьшаются ( $T < 273$  К) и эти сигналы перестают регистрироваться в спектрах при  $T < 253$  К вследствие вы-



**Рис. 3.** Температурная зависимость формы спектров  $^1\text{H}$  ЯМР образцов, содержащих воду, AM-1-300 и  $\text{CDCl}_3$  в равных количествах (а) и соотношениях 1:1:1,5 (б) и 1:1:0 (в).

мерзания раствора. Поскольку сигналы сильно- и слабоассоциированной воды наблюдаются отдельно, а ширина сигнала воды с  $\delta = 1,3$  м.д. в широком диапазоне  $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$  и фиксированной температуре практически не изменяется, можно заключить, что слабоассоциированная вода и раствор мочевины пространственно разнесены. Вероятно, слабоассоциированная вода сосредоточена непосредственно в зоне контакта микрокристаллов соли с гидрофобными частицами метилкремнезема. При этом вода и дейтерохлороформ в непосредственной близости от зоны контакта гидрофобного и гидрофильного материалов способны образовывать концентрированный раствор воды. Отметим, что эффект формирования на гидрофобно-гидрофильной межфазной границе концентрированных (до 12% масс.) растворов воды в слабополярной органической среде наблюдался нами ранее на нескольких типах наноразмерных материалов или материалов с развитой поверхностью [12].

Поскольку основным компонентом изучаемых образцов является

дейтерохлороформ (его концентрация в несколько раз превышает концентрацию твердых веществ — метилкремнезема и мочевины), для формирования в нем микрокапелек водного раствора мочевины (который не выделяется в отдельную объемную фазу) следует предположить, что микро- или нанок капельки раствора стабилизируются наноразмерными твердыми частицами. Вероятно, имеет место такое пространственное упорядочение частиц и раствора, при котором гидрофильные участки, метилкремнезема, покрытые мочевиной ориентируются в сторону раствора, а гидрофобные — в сторону хлороформа, служащего дисперсионной средой.

Существует достаточно широкий интервал соотношений концентраций компонент (твердой фазы, воды и хлороформа), в котором коллоидная система существует в виде суспензии. На рисунке 3 приведены температурные зависимости формы спектров  $^1\text{H}$  ЯМР образца, содержащего равные количества адсорбционно модифицированного метилкремнезема, вода и дейтерохлороформа (а) образца с тем же количеством твердого вещества и воды, но увеличенным в полтора раза содержанием хлороформа (б) и аналогичный образец в воздушной среде (в). Образцы готовили путем механохимической активации адсорбента с водой (шаровая мельница, длительность обработки 10 мин) и последующем добавления к нему требуемого количества дейтерохлороформа.

Из рисунка следует, что при выбранных условиях приготовления образца (рис. 3, а) происходит резкое увеличение содержания в нем слабоассоциированной воды, которое достигает 5% масс от исходной массы твердой фазы. По отношению к массе собственно метилкремнезема, содержание слабосвязанной воды еще выше и достигает 20% масс. Образец существует в виде пластичного твердого образования, в котором дисперсионная среда не выделяется в отдельную жидкую фазу. С ростом концентрации дейтерохлороформа (рис. 3, б), происходит уплотнение твердой составляющей образца и наблюдается появление фазы хлороформа. Сигналы протонов уширяются, что связано с уменьшением подвижности молекул воды с уменьшением расстояния между твердыми частицами. Концентрацию мочевины в межфазной воде определить не удастся, т.к. сигналы протонов  $\text{NH}_2$ - и  $\text{OH}$ -групп мочевины и воды наблюдаются в виде слитого пика. Без хлороформа ширина сигналов становится значительно меньше (рис. 3, в) и расчет показывает, что концентрация мочевины в межфазной воде не отличается от соответствующих концентраций мочевины в образцах с меньшим содержанием воды. Однако следует отметить, без дейтерохлороформа сигнал слабоассоциированной воды отсутствует. Это служит дополнительным подтверждением того, что именно вода и молекулы слабополярной органической среды вблизи зоны контакта гидрофобных и гидрофильных поверхностей (или участков поверхности) способны фор-

мировать межфазные слои вещества со свойствами, отличными от объемных свойств составляющих его жидкостей. Вода в этих слоях является слабоассоциированной, а значит, не образует водородно-связанных комплексов в качестве протонодонора.

В отличие от других гетерогенных биологических или высокодисперсных оксидных систем, в которых зарегистрировано образования значительного количества слабоассоциированной воды, в системе АМ-1-300/(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO–вода–CDCl<sub>3</sub> слабоассоциированная вода является в то же время слабосвязанной (замерзает вблизи  $T = 273$  К). Свободная энергия Гиббса такой воды понижена меньше, чем на 0,5 кДж/моль [13]. Вероятно, в нашем случае вода сосредоточена на поверхности твердых частиц, а не в микро- или мезопорах, сформированных нанодисперсными частицами, зазорами между фрагментами биомакромолекул или тканей организма.

При контакте нанодисперсных частиц ЗСС с семенами растений, слабополярная органическая среда отсутствует. Однако слабоассоциированные формы воды могут образовываться на границе частиц с липофильными фрагментами ростковой зоны. Если предположить, что эти фрагменты и межфазная вода образуют водно-органические слои, проницаемые как для неполярных, так и полярных молекул, а рядом находятся микрорезервуары с концентрированным раствором минеральных удобрений, сформированные гидрофобными частицами метилкремнезема, то стимулирующее действие ЗСС можно объяснить полным использованием удобрения, которое при другом способе внесения распределяется равномерно во всем объеме пространства, включающем семена, воду и грунт. При сухой обработке семян ЗСС, благодаря электростатическим взаимодействиям, нанодисперсные частицы плотно прилегают к поверхности семян, а гидрофобные взаимодействия не позволяют частицам удаляться от семян в условиях их сильной гидратированности, которая необходима для эффективного прорастания.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. К. Курдиш, Е. А. Цимберг, В. Л. Бихтунов и др., *Микробиологический журн.*, **53**, № 2 (1991).
2. И. К. Курдиш, *Микробиологический журн.*, **61** (1999).
3. N. A. Marshman and K. C. Marshall, *Soil Biol. Biochem.*, **13**: 127 (1981).
4. *Кремнеземы в медицине и биологии* (Ред. А. А. Чуйко) (Киев–Ставрополь: 1993).
5. *Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния* (Ред. А. А. Чуйко) (Киев: Наукова думка: 2003).
6. О. О. Чуйко, В. І. Богомаз, О. В. Юхименко, *Засіб для обробки насіння перед сівбою*: Пат. України 4705 А 01 С 1/00, А 01 N 59/00 (28.12.94).
7. О. О. Чуйко, В. І. Богомаз, О. В. Юхименко, В. Д. Юхименко, М. М. Яніна, І. Ф. Миронюк, *Склад для передпосівної обробки насіння сільськогоспо-*

- дарських культур*: Пат. України 27433, А 01 N25/08, 65/00, А 01 С 1/06 (15.09.2000).
8. P. M. Wiggins, *Physica A*, **314**: 485 (2002).
  9. P. M. Wiggins, *Cell. Mol. Biol.*, **47**: 735 (2001).
  10. P. M. Wiggins, *J. Biol. Phys. Chem.*, **2**: 25 (2002).
  11. M. Chaplin, <http://www.lsbu.ac.uk/water/>.
  12. V. M. Gun'ko, V. V. Turov, V. M. Bogatyrev, V. I. Zarko, R. Leboda, E. V. Goncharuk, A. A. Novza, A. V. Turov, and A. A. Chuiko, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **118**: 125 (2005).
  13. V. V. Turov, V. M. Gun'ko, V. M. Bogatyrev V. I. Zarko, S. P. Gorbik, E. M. Pakhlov, R. Leboda, I. V. Shulga, and A. A. Chuiko, *J. Colloid and Interface Sci.*, **283**: 329 (2005).
  14. V. V. Turov and R. Leboda, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **79**: 173 (1999).
  15. J. C. Hindman, *J. of Chemical Phys.*, **44**: 4582 (1966).
  16. V. M. Gun'ko and V. V. Turov, *Langmuir*, **15**: 19 (1999).
  17. V. V. Turov, V. M. Gun'ko, V. I. Zarko, R. Leboda, M. Jabłoński, M. Gorzelak, and E. Jagiełło-Wojtowicz, *Colloids Surf. B*, **48**, No. 2: 167 (2006).
  18. В. М. Гунько, С. П. Туранская, О. В. Нечипор, Е. В. Юхименко, В. В. Туров, А. А. Чуйко, *Химия, физика и технология поверхности* (Киев: Наукова думка: 2006), вып. 11.
  19. V. V. Turov and I. F. Mironyuk, *Colloid Surface A*, **134**, No. 3: 257 (1998).
  20. A. Abraham, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford, UK: Oxford University Press: 1961).