

А. И. Попов

ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

СВОЙСТВА, СТРОЕНИЕ, ОБРАЗОВАНИЕ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
БИОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ

А. И. Попов

ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

СВОЙСТВА, СТРОЕНИЕ, ОБРАЗОВАНИЕ

Под редакцией академика РАСХН *Е. И. Ермакова*



Издательство С.-Петербургского университета
2004

УДК 631.4
ББК 40.3+24.73
П58

Рецензенты: д-р с.-х. наук, проф. *И. Н. Донских* (С.-Петерб. гос. аграрный ун-т); канд. биол наук *Д. П. Андреев* (С.-Петерб. гос. ун-т)

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
С.-Петербургского государственного университета

Попов А. И.

П58 Гуминовые вещества: свойства, строение, образование/ Под ред. Е. И. Ермакова. — СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. — 248 с.

ISBN 5-288-03516-4

В монографии рассматриваются современная классификация, свойства, строение и образование гуминовых веществ, а также гуминовые вещества как устойчивая система. Наибольшее внимание уделено коллоидным свойствам этих специфических природных соединений. Показано, что биологическая активность гуминовых веществ обусловлена их физическими, химическими и физико-химическими свойствами.

Книга предназначена для специалистов в области почвоведения, экологии, биологии, географии, геохимии, сельского хозяйства, здравоохранения, а также для аспирантов и студентов высших и средних специальных учебных заведений указанных специализаций.

ББК 40.3+24.73

Издание подготовлено при финансовой поддержке
RD-Innovation, ООО «Грант-АГро»,
Комитета по агропромышленному комплексу
Ленинградской области,
Федерального государственного учреждения
«Центр агрохимической службы "Ленинградский"»

© А. И Попов, 2004
© Издательство
С.-Петербургского
университета. 2004

ISBN 5-288-03516-4

Памяти
Григория Романовича Лисина,
Алексея Владимировича Гамалея,
Валерия Владленовича Цыганкова,
Валерия Афанасиевича Трофимова,
Олега Михайловича Терешенкова

ПРЕДИСЛОВИЕ

В данной монографии рассматриваются гуминовые вещества — специфические органические соединения, представляющие собой содержательную часть биоэнергетической матрицы цепей питания живых существ и суть обменного взаимодействия тех сред, в которых происходит и/или происходила трансформация отмерших остатков организмов (в большей степени растительных). Это альфа и омега круговоротов углерода в биогеоценозах, а также, возможно, информационная система.

Предпосылкой к созданию монографии был устойчивый интерес к гуминовым веществам не только специалистов-«гумусников» (почвоведов, агрохимиков, углехимиков и др.), но и биологов, медиков и работников сельского, лесного и коммунального хозяйств. В то же время в литературе достаточно редки монографии, где достаточно полно описываются гуминовые вещества. На основе собственного 25-летнего опыта изучения гуминовых веществ мною была предпринята попытка всесторонне охарактеризовать гуминовые вещества. Собрав разрозненные сведения и проанализировав их, удалось получить более или менее целостное представление о таком уникальном природном объекте, как гуминовые вещества. Большое внимание уделено коллоидным свойствам этих специфических соединений. Добавим, нельзя забывать, что гуминовые вещества — необходимая и обязательная составная часть всех обменных процессов в биосфере.

Мне хочется выразить глубокую признательность своим единомышленникам — учителям, друзьям и коллегам, которые

помогли в подготовке данной монографии к опубликованию: В. П. Цыпленкову и А. С. Кащенко — моим первым научным руководителям — за полученные знания; чл.-кор. РАН Ю. В. Гамалею, проф. О. Г. Чертову, проф. А. И. Викторову, А. А. Добровольскому, А. В. Гамалею, Н. И. Кулину, Ф. Н. Козыреву, Г. Р. Лисину, Н. Е. Орловой, А. А. Комарову, В. П. Шипову и В. А. Трофимову за взаимопонимание и помощь в формировании моего мировоззрения; академику РАСХН Е. И. Ермакову, проф. Д. В. Осипову, проф. Б. Ф. Апарину, проф. С. А. Карпову, М. Ф. Шишовой, П. А. Суханову, С. И. Горшкову и М. А. Надпорожской за сотрудничество и практическую помощь; проф. И. Б. Михайлову, О. М. Терешенкову, В. В. Цыганкову, Н. Б. Хитрову, С. Ф. Маслакову, О. В. Романову и А. В. Русакову за дружескую поддержку; моей жене Е. Н. Поповой и Е. И. Федорос за помощь в подготовке текста, рецензентам за критические замечания; моим родным и близким за веру и долготерпение, а также всем, кто оказывал содействие советом или участием. Отдельная благодарность моим родителям за оказание моральной и материальной поддержки.

А. И. Попов

Если бы мы точно знали, что мы не можем знать о гуминовых веществах, то мы могли бы узнать о них больше.

В. Зихман

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые вещества (ГВ) — темно-коричневые или темно-бурые природные органические образования, широко распространенные в различных естественных объектах: в *почвах*[1] и *торфах*, в углях и сланцах, в морских и озерных отложениях, в водах рек и озер [45, 116, 194, 212, 365, 368, 435, 438]. Гуминовые вещества входят в состав органического вещества этих биокосных тел[2], являясь главным его компонентом. Так, например, в минеральных почвах на долю ГВ приходится до 80–90 % — суммарного содержания органической составляющей [9, 12, 89, 174, 257, 262, 729]; в *сапропелях* доля ГВ составляет 9–60 % [41], в торфах — до 50 [194], в землистых бурых углях — до 60 [194], в выветрившихся бурых и каменных углях — от нуля до 100 [194], в морской воде — до 20 [773], а в воде рек и озер — 60–85 % [4, 773]. Гуминовые вещества — наиболее естественная и термодинамически устойчивая форма сохранения органических веществ в биосфере [49]. К ГВ также относятся и меланиновые (прогуминовые или парагуминовые) вещества, синтезируемые грибами и бактериями, [71, 94, 134, 174, 222, 235, 238, 257, 262, 322, 326, 353, 379, 391, 401, 479, 553, 599–601, 709, 732, 770].

Кроме того, гуминовоподобные вещества выделены из бурых водорослей *Pilayella littoralis* [539], получены из мидий (*Mytilus*) [314], из *лигнин*-содержащего материала [158, 184, 306, 422, 423]; и даже из осадков очистных сооружений [273, 372]. По экологической важности ГВ занимают центральное место в со-

[1] Здесь и далее курсивом выделены слова, приведенные в словаре терминов.

[2] Любое природное тело, в котором отмечается неразрывная связь живых и неживых (косных) компонентов.

ставе органического вещества почв, сапропелей и проч., поскольку ГВ выполняют ряд важнейших функций: аккумулятивную, транспортную, протекторную и физиологическую [262], а также трофическую [291]. Это одно из основных звеньев функционирования экологических систем [287, 288]. В процессе биологического круговорота соединений *биофильных элементов* существенную роль играет круговорот органических молекул, которые представляют собой структурные блоки биологических макромолекул и многократно используются на различных трофических уровнях в экологических системах [291]. Согласно представлениям Д. С. Орлова [263], ГВ — связующее звено в эволюции живой и неживой материи. Как считает М. И. Дергачева [99], основная функциональная роль ГВ — регуляция устойчивости экосистем, другая важная роль ГВ — кодирование в составе и свойствах условий периода своего формирования (меморатная функция).

Это конечный продукт специфического биосинтетического цикла [757]. В гуминовых веществах содержится связанная фотосинтетически и другими путями солнечная энергия [9, 18, 20, 173, 190, 257, 412, 625, 727], которой в значительной мере обусловлена активность всех биохимических процессов, протекающих в биокосных телах [26, 234]. Кроме того, из всех природных образований только ГВ биокосных тел, по-видимому, способны концентрировать в своем составе азот и постепенно освобождать его в виде разнообразных химических соединений [174, 178]. С. А. Алиевым [21] экспериментально показано, что ГВ абиогенно связывают молекулярный азот. Эти соединения — не только источник элементов питания растений и физиологически активных веществ, но и регулятор важнейших физико-химических и биологических свойств почвы, обусловливающих благоприятные водно-воздушный и питательный режимы растений [201].

В соответствии с мнением И. Д. Комиссарова [159], понятие ГВ несколько неопределенно и имеет скорее собирательное значение для темноокрашенных веществ, извлекаемых щелочными растворами из органогенных пород, которые характеризуются близкими химическими свойствами и сходством молекулярных структур. В отличие от индивидуальных органических соединений ГВ, включая прогуминовые вещества, — это сложная смесь химических соединений. В силу того что ГВ образуются в ре-

зультате спонтанно протекающей полимеризации, они — конечные продукты этого процесса — представляют собой разнообразные полимеры, имеющие тот или иной химический состав и строение [778]. Вследствие сложной организации ГВ не отмечается однозначной зависимости их свойств от состава [9, 173, 257]. Несмотря на известную неоднородность химического состава с использованием современных физико-химических методов исследования удалось подтвердить самостоятельность ГВ как особого класса природных органических высокомолекулярных гетерогенных азотсодержащих соединений. Гуминовые вещества характеризуются общим принципом молекулярного строения и сходными свойствами. Четко установлена ароматическая природа ГВ, выявлены многочисленные фрагменты их молекул, хотя некоторая часть соединений в составе ГВ еще не идентифицирована [12, 45, 89, 106, 150, 164, 174, 194, 262, 270, 365, 369, 438, 457, 528, 565, 598, 611, 681, 682, 727, 736, 766, 815]. Результаты комплексных исследований многих ученых расширили сведения о молекулярных и надмолекулярных структурах ГВ.

Гуминовые вещества — биогеополимеры, т. е. такие вещества, которые состоят из набора «сходных частей», отражающих характерное поведение полимера, включая свойства, зависимые от третичной и четверичной структуры [495]. Эти специфические органические соединения рассматриваются как составные материалы с позиций вещественного состава и пространственного строения [778]. Гуминовые вещества, которые следует расценивать в качестве макромолекулярных разновидностей с фрактальными, мицеллярными или другими супрамолекулярными свойствами[3] [757], обладают коллоидными свойствами [8, 13, 25, 42, 69, 72, 79, 80, 185, 188, 227, 312, 315, 333, 334, 389]. Кинетически устойчивыми единицами коллоидных дисперсных систем являются рыхлые физически и неоднородные химически ассоциаты — глобулы [207]. Гуминовые вещества представляют собой неустойчивые отрицательно заряженные образования, в которых кислотные *функциональные группы* постепенно диссоциируют с увеличением pH [766]. Важна способность ГВ к образованию как водорас-

[3] Свойства молекул (точнее, *супермолекул*), описываемые с позиций *супрамолекулярной химии.*

творимых, так и водонерастворимых комплексов с ионами и гидроксидами металлов, а также к взаимодействию с минералами и самыми разными органическими соединениями, включая алканы, жирные кислоты, диалкилфталаты, пестициды и проч. [680, 729, 733, 753]. Связывая экотоксиканты[4] в комплексы, ГВ снижают их неблагоприятное воздействие на организмы [275]. В связи с этим ГВ как *детоксиканты* природного происхождения могут быть использованы в целях рекультивации водных и почвенных сред без риска их вторичного загрязнения [676].

Гуминовые вещества активизируют процессы *солюбилизации* неорганических соединений в природной среде посредством образования гуминово-металлических комплексов, а также вследствие увеличения растворимости соединений металлов при их восстановлении [799]. Образование водорастворимых комплексов ГВ (например, фульвокислот) с токсичными соединениями металлов и органических соединений может привести к увеличению концентрации этих соединений в природных объектах до уровня, намного превышающего тот, который обусловлен только растворимостью *ксенобиотических веществ* [729]. По этой же причине ГВ активно участвуют в концентрации и миграции редких химических элементов в почвах [119] и способствуют концентрации многих металлов в виде катионов в различных органогенных породах, в том числе и в углях [435]. Кроме высокой подвижности метало-органические образования характеризуются более высокой растворимостью в липидах, т. е. эти соединения могут обогащать нежелательными элементами кормовые и пищевые продукты [575].

---

[4] Сокращение от *экологические токсиканты*.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Несмотря на многочисленные попытки классификации ГВ вопросы по номенклатуре и соответствующей терминологии этих соединений пока еще полностью не решены. Общепринято к ГВ (рис. 1) относить гумусовые (перегнойные) кислоты, гумин (негидролизуемый остаток) и прогуминовые вещества (иначе меланины или парагуминовые) вещества.

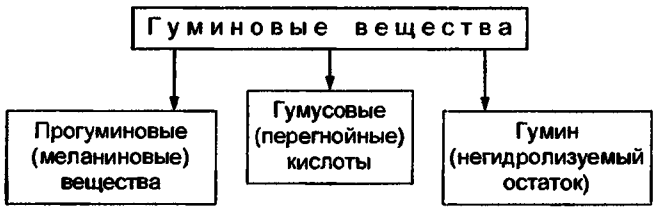


Рис. 1. Классификация гуминовых веществ

В силу исторически сложившихся традиций в основу классификации ГВ положено их различие, связанное с извлечением этих специфических соединений из природных объектов теми или иными растворителями.

1.1. ГУМУСОВЫЕ КИСЛОТЫ

По мнению М. М. Кононовой [174], *гумусовые кислоты* — это комплекс органических соединений коричневого, бурого и желтого цвета, выделяемых из биокосных тел растворами щелочей, нейтральных солей или органическими растворителями. Гумусовые кислоты представляют собой особый класс органиче-

ских соединений, где не отмечается строгого постоянства химического состава [12, 173, 174, 257, 262, 285]. Наиболее распространенные способы изучения гумусовых кислот основаны на разной их растворимости в минеральных щелочах и кислотах, а иногда в некоторых солях или органических растворителях.

Основной подход к решению задач разделения гумусовых кислот на группы состоит в использовании прямого межфазного массообмена в тех вариантах растворения–осаждения, которые базируются на распределении макромолекул между раствором и осадком (гелем) в зависимости от их размера и состава. Эти варианты обычно включают разделение щелочного раствора ГВ на сложную смесь веществ: одни, выделяющиеся из фазы раствора при его подкислении, — гуминовые кислоты[5], другие, остающиеся в надосадочной жидкости, — фульвокислоты[6]. Компоненты, переходящие в раствор при обработке свежего осадка гуминовых кислот этанолом (реже ацетоном или диоксаном), определяют как гиматомелановые кислоты. Результаты разделения ГВ в значительной степени зависят от условий проведения эксперимента. Способы расчета равновесия между раствором и гелем для ГВ не разработаны, и процесс разделения описывается на феноменологическом уровне [427]. Иначе говоря, гумусовые кислоты природных объектов (как биокосных тел, так и меланинсодержащих организмов) в зависимости от способа выделения подразделяют на гуминовые кислоты, фульвокислоты, гиматомелановые кислоты (рис. 2).

Впервые гумусовые кислоты были выделены из торфа раствором щелочи Ф. К. Ахардом во второй половине 18-го века (цит. по [45]). С того времени щелочные растворы являются основными реагентами для извлечения гумусовых кислот из биокосных природных тел, хотя А. Г. Трусов [365] считал, что щелочные растворы не обладают достаточной селективностью для

---

[5] Если считать, что гиматомелановые кислоты — самостоятельная группа ГВ, то в сильно кислой среде в осадок выпадает смесь гуминовых и гиматомелановых кислот, но на практике все ГВ, выпавшие в осадок при подкислении, относят к гуминовым кислотам.

[6] Отметим, что в кислом надосадочном растворе помимо фульвокислот находятся и индивидуальные органические соединения.

извлечения *нативных* ГВ. Выбор метода извлечения и подбор соответствующего растворителя должны быть основаны на понимании химических и физических свойств объекта выделения, в данном случае ГВ [766]. В свое время Д. К. Вайтхед и Дж. Тинслей [801] предложили четыре критерия для растворителей ГВ. На взгляд этих авторов, эффективный растворитель ГВ должен:

1) иметь высокую полярность и диэлектрическую постоянную;

2) обладать небольшой молекулярной массой;

3) быть способным разрушать существующие водородные связи и помогать образовывать новые водородные связи между ГВ и растворителем;

4) извлекать и связывать катионы металлов.

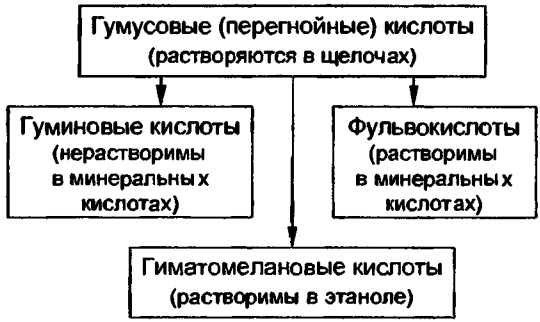


Рис. 2. Гумусовые кислоты природных объектов

Ф. Дж. Стивенсон (цит. по [766]) наметил следующие четыре требования для эффективного извлечения ГВ:

1) выделение ГВ не должно сопровождаться изменениями извлекаемого материала;

2) извлеченные ГВ не должны содержать неорганических загрязнителей, например глинистых минералов или соединений поливалентных катионов;

3) извлечение должно быть полным, тем самым гарантируется *репрезентативность* фракций во всем диапазоне молекулярных масс;

4) метод должен быть универсальным и применимым к почвам всех типов.

По мнению Р. С. Свифта [766], эти требования к способу выделения ГВ скорее идеальные, чем достижимые. Тем не менее даже во второй половине 20-го века и в настоящее время исследователи обычно применяют водные растворы гидроксидов натрия или калия, значительно реже используют углекислые растворы этих металлов и некоторые другие соли и еще реже — органические растворители [12, 174, 179, 285, 368, 587, 671, 723, 742, 766, 801].

В твердой фазе биокосных тел макромолекулы ГВ находятся преимущественно в развернутом состоянии, объединенные в пакеты за счет *ван-дер-ваальсовых сил* притяжения. В боковых цепях межмолекулярное взаимодействие осуществляется с помощью малопрочных водородных связей, которые могут легко разрушаться растворами минеральных щелочей и гидролитически щелочных солей[7]. В простейшем случае разрушение связей и растворение идут непрерывно, как один процесс. Ионные формы связи (гетерополярные) ГВ с металлами также относительно слабые и способны разрываться при непосредственном воздействии растворителей. Труднее всего разрушаются связи сложных комплексных соединений с металлами, в которых важную роль играют наряду с побочными координационными связями ковалентные взаимодействия. Не менее прочна связь ГВ с кристаллическими решетками минералов. Достижение необходимого результата (разрушение связей) принципиально возможно действием растворов гидроксидов или солей [169]. Скорость извлечения гумусовых кислот зависит от концентрации щелочей, от степени *дисперсности* материала и от температурного режима [12, 169, 174, 262, 285, 318].

Д. С. Орлов и его последователи [266] считают, что во время извлечения из почвы вместе с ГВ выделяются и неспецифические соединения, а при дальнейшем разделении ГВ происходят, вероятно, сопутствующие реакции (например, *гидролиз* ГВ, *инкорпорация* части низкомолекулярных соединений — продуктов дест-

[7] Соли сильных оснований и слабых кислот.

рукции — в молекулы высокомолекулярных биополимеров). По мнению ряда исследователей [365, 529, 767], выделение гумусовых кислот щелочными растворами может также сопровождаться изменением основных структурно-функциональных групп этих соединений. Однако, как полагает С. Н. Чуков [424], хотя макромолекулы гуминовых кислот и претерпевают некоторые изменения в процессе их выделения и очистки, это не дает основания считать данную группу ГВ *артефактом* щелочного гидролиза. Для того чтобы ГВ претерпевали наименьшие изменения в химическом составе, их необходимо выделять мягкими методами. В качестве подтверждения можно привести мнение итальянских исследователей [478], которые считают, что мягкие условия обеспечивают наиболее реальное фракционирование гумусовых кислот. При сравнительном изучении выделения гуминовых кислот из разных природных источников водными щелочами и органическими растворителями Н. М. Ребачук с соавторами [311] было показано, что разбавленные растворы щелочи не оказывают заметного деструктирующего влияния на извлекаемый материал. Ранее И. Д. Комиссаровым и Л. Ф. Логиновым [165] было установлено, что гуминовые препараты, получаемые в жестких условиях заводской технологии, не имеют принципиальных структурных отличий от гуминовых кислот, извлекаемых из органогенных пород мягкими способами.

По нашему мнению, щелочной раствор гумусовых кислот представляет собой устойчивую *свободнодисперсную систему* с равномерным распределением дисперсной фазы по всему объему. Разделение же гумусовых кислот на гуминовые кислоты и фульвокислоты связано с проявлением разной агрегативной устойчивости[8] этих соединений в зависимости от концентрации гумусовых кислот, величины водородного показателя (pH) и *ионной силы* раствора [289, 687]. Агрегативную устойчивость (устойчивость к агрегации) дисперсной системы определяют по скорости *коагуляции*. Кроме того, агрегативная устойчивость обусловлена законами *термодинамики*. В такой дисперсной системе поверхностная энергия скомпенсирована энтропийной составляющей,

[8] Устойчивость к агрегации частиц дисперсной фазы.

благодаря чему система проявляет термодинамическую агрегативную устойчивость и в ней не происходит коагуляция [388]. В связи с этим именно потеря агрегативной устойчивости частиц дисперсной фазы ГВ (в частности, молекул гуминовых кислот) приводит к их коагуляции и, как следствие, к осаждению в сильно кислой (pH 1–2) среде.

1.1.1. Гуминовые кислоты

Наиболее обширная группа гумусовых кислот, которые, как считается, растворимы в щелочах и нерастворимы в кислотах [ГОСТ 27593-88 (СТ СЭВ 5298-85)]. Соли гуминовых кислот (ГК) — гуматы. Гуминовые кислоты представляют собой высокомолекулярные азотсодержащие органические кислоты. В растворенном состоянии они имеют темно-бурую окраску, а в сухом — черную. В группу ГК природных объектов (почв, торфов, углей, меланинсодержащих организмов и др.) входят вещества, которые извлекаются из почвы различными водными растворами: едкого натра (NaOH), едкого кали (KOH), аммония (NH_4OH), бикарбоната натрия ($NaHCO_3$), пирофосфата натрия ($Na_4P_2O_7$), фторида натрия (NaF), щавелевокислого натрия, мочевины (карбамида) и др., и осаждаются из полученных растворов при подкислении последних минеральными кислотами (до pH 1–2) в виде темноокрашенного геля. Гуминовые кислоты слабо растворимы в воде, с одновалентными катионами (например, с K^+, Na^+, NH_4^+) образуют водорастворимые соли, а с двух- и трехвалентными катионами (например, с Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}) легко выпадают в осадок [12, 173, 174, 257, 262, 285]. Гуминовые кислоты — соединения с относительно высокой стабильностью и отчетливой реакционной способностью [650]. Эти гумусовые кислоты — конечная фракция специфического выделения [757]. При осаждении ГК происходит межфазное разделение химически неоднородного образца ГВ по растворимости отдельных его молекул, когда влияния молекулярной массы и химического строения накладываются друг на друга и к тому же осложнены межмолекулярной ассоциацией [427].

В подкисленном растворе гумусовых кислот (pH 1–2) ГК представляют собой агрегативно неустойчивую систему[9]. Однако при большом разбавлении щелочного раствора гумусовых кислот (например, в 20–30 раз) ГК в осадок не выпадают даже при pH 1, т. е. при определенных условиях (в частности, при низкой концентрации) ГК могут находиться в агрегативно устойчивом состоянии в широком диапазоне pH [289, 687].

Для идентификации ГК Д. С. Орлов [257] предложил использовать следующие признаки:

1) содержание углерода в пределах 46–62 масс. % при обязательном содержании азота от 3 до 6 % (это необходимый признак, но не достаточный для отнесения выделенных препаратов к ГК);

2) обязательное содержание в продуктах окисления ГК щелочным раствором $KMnO_4$ бензолполикарбоновых кислот; характерная особенность последних — некоторое количество азота в их составе;

3) 25–55 % от общего содержания азота приходится на негидролизуемый или «гуминовый» азот; часть гуминового азота представлена азотом *гетероциклических соединений*;

4) монотонный характер электронных спектров поглощения при значениях $E^{0,001\%C}_{1см,465нм}$ (экстинция слоя толщиной 1 см 0,001 %-ного (по $C_{орг}$) раствора при $\lambda = 465$ нм) порядка 0,05–0,20 и отношении E_{465}/E_{650} 3–5;

5) полосы поглощения в инфракрасных спектрах поглощения в интервале 3000–600 $см^{-1}$.

Конечно же, эти показатели в известной мере условны, но на них можно ориентироваться при сравнении препаратов ГК, выделенных из разных природных объектов [266].

В зависимости от оптических свойств ГК могут классифицироваться по нескольким типам: *A*, *B*, *Rp* и *P*, которые отличаются друг от друга элементным составом и другими химическими свойствами [611]. Особая бурая фракция ГК была замечена учеными еще в конце 17-го века. С тех пор химиками многих стран

[9] Системы, в которых самопроизвольно происходят процессы укрупнения частиц [388].

получен огромный фактический материал по идентификации бурых ГК и отделению их от черных ГК. Однако до сих пор нет общепринятого мнения о необходимости и правомочности выделения в пределах группы ГК бурой фракции (см. [285]). В то же время огромное количество фактов, приведенных в монографии Д. С. Орлова [257], не оставляет сомнений в правомочности подразделения ГК на черную и бурую фракции (рис. 3).

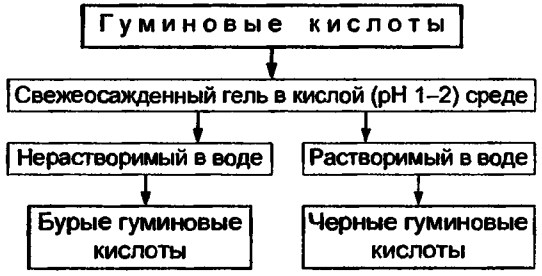


Рис. 3. Принцип разделения гуминовых кислот на черную и бурую фракции

Как считали В. В. Пономарева и Т. А. Плотникова [285], для познания ГВ и их роли в функционировании биокосных тел, например почв, подразделение ГК на черную и бурую фракции не менее важно, чем в свое время разделение ГВ на группы ГК и фульвокислот (ФК).

Черные гуминовые кислоты. Обладают наивысшей оптической плотностью среди ГВ, характеризуются интенсивно черным цветом, благодаря которому придают биокосным телам очень темную окраску, имеют наименьшую средневзвешенную относительную молекулярную массу и наименьшую полидисперсность, т. е. наибольшую гомогенность [257]. Черные гуминовые кислоты (ЧГК) входят в состав ГВ почв лесостепной, степной и сухостепной зон [285].

В сухом состоянии препараты ЧГК практически нерастворимы в воде; в состоянии же свежеосажденных гелей они полностью, хотя и медленно, растворяются в воде с выраженным пиком растворимости. Водородный показатель (pH) 0,02–0,03 %-ных

растворов ЧГК соответствует 4,0–4,5. Черные гуминовые кислоты характеризуются сильным химическим сродством к ионам кальция; если в растворе содержатся ионы кальция, ЧГК выпадают с этими ионами в осадок в виде гуматов кальция, устойчивых к растворению и имеющих нейтральную реакцию. Черные гуминовые кислоты связывают приблизительно 400–500 мэкв. ионов кальция на 100 г сухой массы вещества. Если ЧГК не полностью насыщены ионами кальция, то их гуматы представляют собой кислые соли, растворимые в воде [284, 285].

Черные гуминовые кислоты обладают высокой устойчивостью к микробиологическому разложению, хотя специальных данных по этому вопросу крайне мало и причины устойчивости едва ли известны. Черные гуминовые кислоты способны разлагать силикатные минералы, причем их действие в данном отношении отличается выраженной качественной специфичностью. Считается, что ЧГК могут проникать в межпакетные пространства широкослойных глинистых минералов (см. [284, 285]).

Бурые гуминовые кислоты. Придают биокосным телам бурую окраску. У бурых гуминовых кислот (БГК) оптическая плотность приблизительно вдвое ниже, относительная молекулярная масса и «разброс» размеров молекул больше, чем у ЧГК; иными словами, БГК более гетерогенны, имеют рыхлую химическую структуру и более *лиофильны* [257]. Бурые гуминовые кислоты входят в состав ГВ почв таежно-лесной зоны, а также торфяно-болотных почв [284].

Свежеосажденные гели БГК слаборастворимы в воде, однако эти ГК не имеют пика растворимости, в сухом состоянии они несколько лучше растворимы, чем ЧГК. Бурые гуминовые кислоты слабо взаимодействуют с ионами кальция, причем ионы кальция легко диссоциируют в водный раствор. В отличие от ЧГК у БГК выражено химическое сродство к *полуторным оксидам* (R_2O_3), особенно к железу, с которым они образуют устойчивые комплексные соединения. Они характеризуются кислой реакцией, так как не все кислотные группы БГК блокируются полуторными оксидами. Соединения БГК с полуторными оксидами практически нерастворимы и устойчивы к микробиологическому воздействию [284, 285]. Препараты БГК характеризуются несколько

большей зольностью, чем препараты ЧГК. В. В. Пономарева и Т. А. Плотникова [285] этот факт объясняли тем, что связь БГК с ионами трехвалентных металлов (например, железа и алюминия) более прочная, чем с ионами кальция.

1.1.2. Гиматомелановые кислоты

Группа гумусовых кислот, растворимых в этаноле [ГОСТ 27593-88 (СТ СЭВ 5298-85)]. Эта подгруппа ГВ была впервые выделена Ф. Гоппе-Зейлером в 1889 г. с помощью этилового спирта из геля «сырых» (свежеосажденных) ГК. Гиматомелановые кислоты (ГМК) в спиртовом растворе имеют темно-красную окраску (цит. по [174]).

С. Оден (см. [174]) указывал на возможность образования ГМК из ГК при щелочном гидролизе последних. Иную точку зрения высказал А. А. Шмук [430], в соответствии с которой ГМК представляют собой смесь индивидуальных химических соединений типа смоляных кислот. По мнению И. В. Тюрина [368], ГМК представляют собой сложную смесь производных ГК, более окисленных и более восстановленных. Е. В. Кондратьевым [171] была установлена связь ГМК с ГК. Гиматомелановые кислоты содержат метоксильные, карбоксильные и гидроксильные группы; для них характерно высокое содержание углерода (более 60 %). По мнению Т. А. Кухаренко [194], ГМК могут образовываться как из продуктов разложения органических остатков, так и из *дериватов* окислительно-гидролитической деструкции ГВ под действием кислорода и влаги. Однотипная природа ГК и ГМК показана в работе Т. А. Кухаренко и Л. Н. Екатерининой [195] на примере ископаемых углей; сходство проявляется не только по элементному составу, но и по функциональным группам. М. М. Кононова [174] и Л. Н. Александрова [12] считали, что ГМК — спирторастворимая фракция ГК. По мнению же некоторых исследователей [78, 266], ГМК — это самостоятельная группа ГВ. Отличительными особенностями ГМК считаются: высокие значения атомного отношения водорода к углероду (H/C) — более единицы, высокая отрицательная *степень окисленности*, низкие коэффициенты *экстинкции*, высокая интенсивность погло-

щения в интервале 1700–1720 $см^{-1}$ [78]. Следует заметить, что доля данной группы (или фракции) в составе ГВ биокосных тел, по свидетельству Д. С. Орлова с соавторами [266], весьма невелика.

1.1.3. Фульвокислоты

Группа гумусовых кислот, растворимых в воде, щелочах и кислотах [ГОСТ 27593-88 (СТ СЭВ 5298-85)]. Соли фульвокислот (ФК) — фульваты. Впервые ФК были выделены в конце тридцатых годов 19-го столетия под названием креновой (ключевой) и апокреновой (осадочно-ключевой) кислот шведским химиком Я. Берцелиусом. Позднее, в начале 20-го века С. Оден (цит. по [285]) объединил обе кислоты под общим названием фульвокислот (от лат. *fulvus* — желтый). В настоящее время под ФК понимают кислоторастворимую часть ГВ, которая имеет характерную окраску (от соломенно-желтой до густо-оранжевой или даже темно-красной), хотя чаще всего к ним относят всю совокупность кислоторастворимых органических веществ, остающихся в растворе после осаждения ГК [12, 174, 257, 285, 369]. У. Мюллер-Вегенер [650] рассматривает ФК как вещества с высокой реакционной способностью, реагирующие с ГК при гумификации.

По мнению В. Г. К. Форсита [536], истинные ФК — это те органические соединения, которые находятся в кислом фильтрате после осаждения ГК и отделяются из него посредством сорбции на активированном угле. М. Д. Рыдалевская и И. А. Терешенкова [319] для отделения от ФК «неспецифики» (органических соединений индивидуальной природы) предлагали использовать алюмо-калиевые квасцы (метод основан на свойстве ФК образовывать осадок с соединениями железа и алюминия). С. С. Драгунов и Б. Г. Мурзаков [112] осаждали ФК на оксиде алюминия. Н. К. Семенова [327] для препаративного выделения ФК советовала применять *сорбент* на основе капроновой кислоты. В последнее время для очистки ФК от органических примесей индивидуальной природы Международной ассоциацией гуминовых веществ (IHSS) рекомендуется макропористая (диаметр пор 25 мкм) неионообменная смола *XAD*–8 полиметилметакрилатной

природы, на которой ФК сначала сорбируются, затем отмываются от примесей, после чего десорбируются (см. [766]). Для этих же целей употребляются и другие альтернативные сорбенты, например Поликлар (*Polyclar*) — поперечно связанный поливинилпирролидон (ПВП — *PVP*) [499, 798]; смола *XAD*-4 на основе стирендивинилбензена [568].

Кроме того, при десорбции ФК могут легко расчленяться на ряд фракций, различных по составу и молекулярной массе. Так, В. В. Вильямс [51] разделял ФК на четыре фракции: фульвановую, фульвеновую, фульвиновую и лигнофульвановую, различающиеся по растворимости. Правда, по мнению Н. А. Туева и соавторов [367], фульвеновые, фульвиновые и фульвановые кислоты представляют собой органические соединения неспецифической природы, а на основании элементного и функционального составов могут быть отнесены к аминосахарам.

Между ГК и ФК установлено генетическое единство [23, 153]. Причем строение молекул ФК и ГК сходно. Обе группы этих соединений — высокомолекулярные азотсодержащие органические кислоты; ФК отличаются от ГК более светлой окраской, большей окисленностью и меньшим содержанием углерода, а также большей *гидрофильностью* [12, 174, 257, 285].

В соответствии с разными точками зрения ФК могут рассматриваться либо как предшественники ГК, либо как продукты их разложения (см. гл. 4). По мнению Р. Тейта III [355], разумнее рассматривать ФК и как предшественники, и как продукты трансформации ГК. В то же время Д. С. Орлов [265] считает, что ФК появляются аналитически в результате щелочного и/или кислотного гидролиза различных органических веществ, входящих в состав биокосных тел, т. е. ФК представляют собой артефакт.

Фульвокислоты легко растворимы в воде и способны образовывать сильно кислые (например, pH 0,01 н. раствора ФК 2,5–2,6, а 0,005 н. раствора 3,0) и весьма концентрированные водные растворы. С одно- и двухвалентными катионами (например, с K^+, Na^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) ФК образуют водорастворимые соли, однако в сильнощелочной среде (pH > 10) часть ФК (более интенсивно окрашенная) может осаждаться ионами кальция и бария. С трехвалентными катионами (например, с Fe^{3+} и Al^{3+}) ФК

могут или выпадать в осадок, или образовывать водорастворимые комплексные соединения, в зависимости от условий (см. [285]). С позиций коллоидной химии раствор ФК представляет собой свободнодисперсную агрегативно-устойчивую систему ГВ, мало зависящую от концентрации, величины водородного показателя (pH) и ионной силы раствора [289, 687].

1.2. ГУМИН

Органическое вещество, входящее в состав биокосных тел и представляющее собой совокупность ГК и ФК, которые прочно связаны с минералами, а также некоторые неспецифические органические соединения (например, целлюлоза, хитин, лигнин, углистые частицы и проч.). Гумусовые кислоты гумина или негидролизуемого остатка (н. о.) наиболее трудно переходят в раствор при использовании общепринятых растворителей (щелочей, кислот и проч.) [12, 174, 257, 285].

В соответствии с точкой зрения Ф. Дж. Стивенсона [762], гумин — щелочно-нерастворимая фракция почвенного органического вещества или гумуса. Г. Р. Эйкен и др. [439] считают, что гумин — это та фракция ГВ, которая не растворима в воде ни при каких значениях pH. По мнению К. Сайз-Джемениза с соавторами [714, 715], выделение гумина обычно требует длительной обработки щелочью для того, чтобы устранить все ГК и ФК. Однако, как считают эти исследователи, в большинстве лабораторий повторных обработок немного, иногда только одна, и это обычно не гарантирует полного удаления ГК. Для извлечения гумина из почв необходимо проводить щелочную обработку до тех пор, пока не будет удалено значительное количество ГК; обычно требуется до девяти обработок растворами, содержащими смесь пирофосфата натрия и гидроксида натрия [714, 715].

Французские исследователи [580] считают, что в образовании гумина могут принимать участие растительные остатки, продукты ресинтеза микроорганизмов и гумусовые кислоты. По свидетельству Ж. Альмендрос с соавторами [443], гумины представляют собой высокоустойчивые агрегатные отдельности, где структурная перегруппировка *алифатических биогенетических*

макромолекул может иметь место одновременно с уплотнением пассивного макромолекулярного материала, *адгезионно* связанного с активированными минеральными поверхностями.

По мнению М. Нипа с соавторами [664, 665], гумины накапливаются в почвах как предшественники гумусовых кислот. При окислении гумина происходит образование ФК и ГК [561]. В то же время У. Мюллер-Вегенер [650] считает, что гумины — конечные продукты гумификации (см. гл. 4) с низкой реакционной способностью и высокой стабильностью. Кто из исследователей прав — рассудит время.

На основании обобщенных данных, Л. Байер [457] вывел, что существуют два основных направления, касающихся формирования и состава гуминов. Согласно одному направлению гумины — то, что остается от гумусовых кислот после их извлечения щелочью, и поэтому состав гуминов зависит от процедуры извлечения, тем более что методы, которыми пользуются разные исследователи, не всегда одинаковы. В соответствии со вторым направлением одним из основных компонентов, входящих в состав гуминов, являются отмершие остатки растений, в этом случае состав гуминов в большей мере зависит от биохимического состава отмерших остатков. Следует заметить, советские ученые [243, 368, 370] считали, что в состав гуминов входят две генетически разнородные группы органических соединений: одна — наиболее устойчивая к кислотному и щелочному гидролизу — представлена неспецифическим материалом (например, лигнином, целлюлозой и проч.), другая — наиболее прочно закрепленные минеральной частью почвы специфические (гуминовые) вещества.

1.3. МЕЛАНИНОВЫЕ (ПРОГУМИНОВЫЕ) ВЕЩЕСТВА

Собирательное название группы высокомолекулярных темных (как правило, коричневых, бурых или черных) пигментов биогенного происхождения, образующихся при окислительной полимеризации как фенольных, так и азотсодержащих соединений. Меланиновые вещества (или *меланины*) широко распространены в природе. Это продукты жизнедеятельности чаще всего

бактерий и грибов, а также наиболее часто встречающиеся зоохромы (пигменты животных), которые входят в состав хитиновых и кожных покровов, перьев, шерсти, волос, сетчатки глаз, внутренних органов и прочих тканей и органов многоклеточных организмов.

Отложение меланинового пигмента в клетках живых организмов может рассматриваться как эволюционная морфологическая адаптация. Считается, что меланиногенез (образование меланина) возник на начальных стадиях эволюции, когда организмы должны были иметь защитные механизмы от ионизирующего и/или ультрафиолетового излучения, и эволюционно закрепился, проявляясь в стабилизации и упрочении поверхностных структур, в частности, клеточной стенки микроорганизмов (цит. по [216]).

1.4. ГУМУС

Под гумусом в соответствии с ГОСТом 27593-88 (СТ СЭВ 5298-85) понимается часть органического вещества почвы, представленная совокупностью специфических (гуминовых) и неспецифических органических веществ почвы, за исключением соединений, входящих в состав живых организмов и их остатков. Как считает Д. С. Орлов с сотрудниками [266], гумус — хорошо сформированная система органических соединений, которая включает в себя ГВ и любые другие органические соединения, измененные или не измененные в процессе гумификации, относящиеся только к почвам. Подобного суждения придерживаются Ж. Лозе и К. Матье [211]; согласно этим авторам, гумус — совокупность темноокрашенных и относительно устойчивых продуктов различных стадий разложения органического вещества почвы. В то же время, В. Зихман [815] и У. Мюллер-Вегенер [650] называют системой гуминовых веществ высоко организованные системы, состоящие из гуминового и негуминового органического материала.

Вместе с тем в литературе довольно часто гуминовые (или гумусовые) вещества отождествляют с термином «гумус» [26, 27,

96, 97, 140, 285, 355, 368, 369, 805 и др.]. Как полагал С. А. Вакс-ман [45], гумус представляет собой сложный агрегат аморфных веществ, окрашенных в коричневый или темно-бурый цвет, полу-чившийся путем разложения микроорганизмами растительных и животных остатков при аэробных или анаэробных условиях в почве, компостах, торфяных болотах и водных бассейнах. Дру-гими словами, гумус — это совокупность органических веществ, претерпевающих различные стадии разложения и синтеза, а не определенная стадия разложения органического материала [44]. По мнению И. Б. Арчеговой [27], гумус — органическое, органо-минеральное коллоидное вещество, которое устойчиво связано с минеральной массой. М. И. Дергачева [98] рассматривает гумус как систему *педогенных* разновозрастных веществ, которым свойственны динамичность состояния, цикличность внутрисис-темных превращений и вследствие этого динамично-устойчивый тип существования в годовом цикле развития почв.

В. В. Пономарева и Т. А. Плотникова [285. С. 75] писали: «Нередко, говоря о том, что такое гумус, ограничиваются опре-делением, что это специфический продукт биохимического пре-вращения растительных и животных остатков, более сложный и устойчивый к разложению, чем органические остатки, из которых он образовался. Иногда говорят, что гумус — промежуточный продукт разложения органических остатков. Оба определения, особенно второе, нельзя считать правильными. Говоря о проис-хождении и природе гумуса, нельзя ограничиваться лишь биохи-мической стороной вопроса: у него есть очень важная экологиче-ская сторона, которая заставляет отвечать не только на вопрос, что есть гумус, но и почему, для чего в поверхностном слое суши Земли образуется и накапливается гумус».

Наиболее образное определение гумусу дал С. А. Вильде [805. С. 1]. Перевод его высказывания звучит следующим обра-зом: «Гумус — что это такое? Душа почвы. Продукт и источник жизни. Посредник опавших листьев и соли земли. Часть круговорота природы ... река, которая впадает в себя же; река жизни, пе-редающая энергию из почвы в растения, а затем в животных и обратно в почву. Один из темных компонентов почвы, который все еще остается им, несмотря на электронные анализы».

Оригинальной точки зрения придерживался датский ученый конца 19-го века П. Е. Мюллер, который считал (цит. по [415]), что гумус — биологическая система, в которой взаимодействуют органические вещества, минеральные соединения, микрофлора (бактерии и грибы), микрофауна (*протисты* и микроскопические беспозвоночные) и растительность, а не совокупность определенных химических соединений.

В силу того что термин «гумус» в литературе трактуется неоднозначно и несколько шире, чем термин «гуминовые вещества», во избежание путаницы термин «гумус» будет употребляться в тексте только в тех случаях, когда он будет приводиться в цитате какого-либо автора.

* * *

Таким образом, к гуминовым веществам относятся гумусовые кислоты (гуминовые кислоты, включая черные и бурые, фульвокислоты и гиматомелановые кислоты), гумин и меланиновые вещества. В основу классификации ГВ положено их различие, связанное с извлечением этих соединений из природных объектов теми или иными растворителями.

Как считают М. Адхикари и Б. Мандал [438], несмотря на то что разными авторами было предпринято много попыток разделить ГВ на отдельные группы, доказанными можно считать только различия между ГК и ФК, а различия между этими и другими группами — ГМК и гумином — сомнительными. По мнению В. П. Цыпленкова с соавторами [404], недостаточно делить перегнойные вещества только на группы ГК и ФК, требуется более подробная характеристика каждой из этих групп.

Разделение гумусовых кислот на ГК и ФК основано на изменении агрегативной устойчивости молекул ГВ в сильно кислой среде. Так, потеря агрегативной устойчивости молекул, в частности ГК, приводит к их коагуляции и, как следствие, к осаждению, в растворе же остаются ФК, которые представляют собой свободнодисперсную агрегативно-устойчивую систему ГВ, мало зависящую от концентрации, величины водородного показателя (pH) и ионной силы раствора.

2. СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Гуминовые вещества — сложные по составу природные высокомолекулярные соединения могут быть охарактеризованы только посредством комплекса физико-химических и физических методов [12, 174, 262, 365, 413, 528, 610, 611, 725, 727]. Так, при анализе органических гетерополимеров обязательно определяют элементный состав, содержание функциональных групп, молекулярно-массовое распределение и среднестатистическую молекулярную массу всего соединения, а также вещественный состав мономеров. Кроме того, гуминовые вещества могут быть рассмотрены с позиций системной организации.

2.1. ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ

Это одна из важнейших характеристик, которая используется в качестве показателя уровня гумификации, для суждения о *степени конденсированности* и о степени окисленности гумусовых кислот и т. п.

Гуминовые вещества содержат: углерода 40–60 масс. %, кислорода 30–50, водорода 3–7, азота 1–5 масс. % на сухое беззольное вещество [467]. Элементный состав (табл. 1) гумусовых кислот существенно отличается от такового некоторых индивидуальных органических соединений, что свидетельствует о своеобразии природы ГВ [174].

Колебания в элементном составе гумусовых кислот объясняются тем, что они представляют собой не химически индивидуальные органические кислоты определенного строения, а группу высокомолекулярных химических соединений, сходных по составу и свойствам. Следует отметить, что в разных образцах

гумусовых кислот возможны некоторые отклонения в содержании углерода, водорода, азота и кислорода. Так, например, на основе данных Д. С. Орлова [257] усредненный элементный состав ЧГК следующий: углерод 58 масс. %, водород 4, кислород 34, азот 4, а БГК: углерод 55, водород 5, кислород 35, азот 5 масс. % на сухое беззольное вещество. В ФК щелочной и кислотной фракций не обнаружено существенных отличий в элементном составе [285].

Таблица 1. **Сравнительный элементный состав гуминовых веществ и биологических макромолекул (по: М. М. Кононова, 1963)**

Объект	Содержание элементов, % на абсолютно сухое беззольное вещество			
	C	H	O	N
Гуминовые кислоты	52–62	3,0–5,5	30–33	3,5–5,0
Фульвокислоты	44–49	3,5–5,0	44–49	2,0–4,0
Белки	50–55	6,5–7,3	19–24	15–19
Целлюлоза	44,4	6,2	49,4	Нет
Лигнин	62–69	5,0–6,5	26–33	»

В ГК разных объектов [650] может содержаться не одинаковое количество азота (рис. 4). При этом от 20 до 50 % от общего содержания азота приходится на азот аминокислот и 1–10 % — на азот аминосахаров [468, 469, 589, 727]. В кислотных гидролизатах ГВ идентифицированны пуриновые и пиримидиновые основания, правда, в весьма небольшом количестве [444]. Значительная доля от общего количества азота входит в состав негидролизуемой части гуминового материала разнообразных почв. Эти негидролизуемые азотсодержащие соединения ГВ, по-видимому, не являются ни белок-подобными, ни аминосахарами, ни аммиаком [727]. В гуминовых кислотах, выделенных из различных гумифицированных остатков растений, а также из органического вещества дерново-подзолистых почв и типичных черноземов, обнаружены идентичные формы азота, представленные аммонием, аминокислотами, аминосахарами и азотсодержащими гетероциклическими соединениями [242]. Соотношения указанных азотсодержащих компонентов различны в ГК разного проис-

хождения и зависят от химического состава гумусообразователей, стадийности и длительности процесса гумификации, а также от гетерогенности всей системы ГВ [242]. Причем для почвенных ГК с высоким содержанием азота характерен большой набор гетероциклических азотсодержащих производных белков (алкилпиридин, алкилпироллы, алкилбензонитриты, индолы, пиперидины, пиразины, пирролидоны), а при низком содержании азота — значительно меньший [632]. Кроме того, в ряду гумин – ГК – ФК элементный состав изменяется следующим образом: возрастает содержание кислорода, а содержание углерода и азота уменьшается [766].



Рис. 4. Содержание общего азота в гуминовых кислотах разных объектов (по: U. Müller-Wegener, 1988)

В золе гумусовых кислот практически всегда находятся сера, фосфор, кремний, железо и алюминий, а также некоторые другие элементы. Металлы в составе ГК и ФК свидетельствуют об образовании простых или комплексных солей при участии функциональных групп гумусовых кислот [12, 174, 262]. Содержание серы в ГВ составляет десятые доли процента, иногда 1,0–1,2 %. Серу можно считать обязательным конституционным элементом; она, например, входит в состав серусодержащих аминокислот: метионина и цистина. Кроме того, соединения серы найдены в составе гумусовых кислот и в виде адсорбционных комплексов, например сульфатов [262]. Выявлено [456], что соотношение C:N:S в ГК колеблется от 113:10,6:1 до 270:23,3:1. Содержание

фосфора в ГВ — сотые и десятые доли процента. Соединения фосфора в гумусовых кислотах представлены производными нуклеопротеидов, инозитолфосфатов, фосфолипидов, хемосорбированных фосфатов [526]. С помощью ^{31}P-ЯМР-спектроскопии[10] и аналитических химических анализов показано [628], что фосфор в гумусовых кислотах содержится в виде моноэфиров фосфата, диэфиров фосфата, фосфонатов, глюкозо-1-фосфатов, пирофосфатов, полифосфатов и неизвестных соединений. При этом ГК по сравнению с ФК содержат больше фосфонатов, моноэфиров фосфата и полифосфатов; но меньше глюкозо-1-фосфатов.

2.2. ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА — КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЙ КОМПЛЕКС

Функциональные группы гумусовых кислот обусловливают многообразие органо-минеральных соединений. В гуминовых веществах установлены как положительно заряженные функциональные группы: пептидные (–CO–NH–), азогруппы (–N=N–), амины ($-NH_2$, –NH–, >N–), амиды ($-CO-NH_2$), имины (>C=NH), так и отрицательно заряженные: спиртовые, фенольные и гидроксихинонные гидроксилы (–OH), альдегидные, кетонные и хинонные карбонилы (>C=O), карбоксилы (–COOH), метоксилы ($-O-CH_3$) и некоторые другие. Иными словами, гумусовые кислоты — полифункциональные *полиэлектролиты* [9, 12, 173, 174, 207, 257, 259, 262, 529, 727], точнее, *полиамфолиты*.

Функциональные группы распределены по всей длине молекул ГВ, они могут быть присоединены как к *ароматическим соединениям*, так и к алифатической составляющей [766]. Наиболее важными из функциональных групп являются кислородсодержащие группы (табл. 2). Содержание же аминогрупп в ГК, например, по нашим данным [286], может составлять примерно 20–30 мэкв./100 г вещества.

Раздельное содержание карбоксильных и фенолгидроксильных групп в ФК из рек и озер Латвии (из 24 объектов) составляло 346–578 (в среднем 464) и 318–525 (в среднем 409) мэкв./100 г

[10] Спектроскопия на основе ядерного магнитного резонанса.

вещества, а в ГК (из 9 объектов) — 346–578 (в среднем 464) и 65–164 (в среднем 133) мэкв./100 г вещества соответственно [591].

Таблица 2. **Кислородсодержащие функциональные группы гумусовых кислот (по: M. Schnitzer, 1977)**

Функциональные группы	Содержание, мэкв./100 г вещества	
	Гуминовые кислоты	Фульвокислоты
Карбоксильные (–COOH)	150–570	520–1120
Фенольные ($-OH_ф$)	210–570	30–570
Слабые кислоты и спиртовые (–OH)	20–490	260–950
Хинонные и кетонные (>C=O)	10–560	120–420
Метоксильные ($-OCH_3$)	30–80	30–120

Источником карбоксильных групп служат полисахариды и жирные кислоты, а альдегидных карбонилов — нециклические сахариды [457]. Из анализа литературы, проведенного Л. Бейером [457], следует, что на долю карбоксилов в ФК может приходиться от 24 до 32 % сухой массы (в среднем 29 %), а в ГК — от 11 до 22 % (в среднем 16 %). В молекулах ФК почти весь кислород сосредоточен в кислородсодержащих группах, тогда как в ГК до 30–40 % всего кислорода приходится, вероятно, на эфирные связи и гетероциклические соединения (табл. 3).

Таблица 3. **Распределение кислорода в функциональных группах гумусовых кислот (по: M. Schnitzer, 1978)**

Функциональные группы	Содержание, % от общего количества кислорода	
	Гуминовые кислоты	Фульвокислоты
Карбоксильные (–COOH)	35–50	40–75
Фенольные ($-OH_ф$)	7–14	1–10
Слабые кислоты и спиртовые (–OH)	0–13	9–35
Хинонные и кетонные (>C=O)	5–30	4–17
Метоксильные ($-OCH_3$)	2–4	3–5
Всего идентифицировано	60–95	90–100

Преобладание карбоксильных групп (–COOH) служит основанием для причисления ГВ к кислотам, в частности к высокомолекулярным ароматическим оксикарбоновым кислотам [149]. Водные суспензии ГК имеют pH ~ 3,0 [257]. Общую кислотность гумусовых кислот определяет сумма кислых функциональных групп (–COOH + $–OH_Ф$). Величины общей кислотности гумусовых кислот, выделенных из почв разных климатических зон [726], изменяются в достаточно широких пределах (рис. 5).

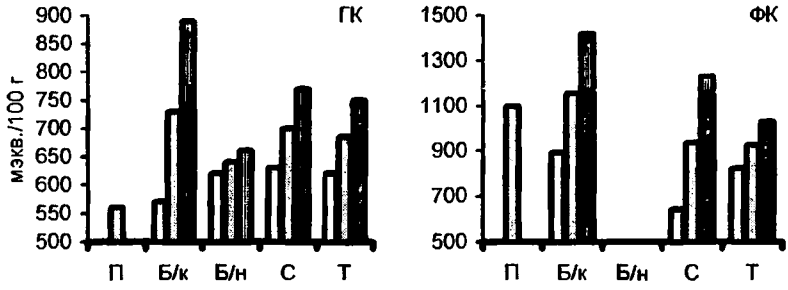


Рис. 5. Общая кислотность гумусовых кислот почв разных климатических зон (по: M. Schnitzer, 1977):

□ – минимальные, □ – средние, ▩ – максимальные значения;
П – полярная, Б – бореальная, С – субтропическая и Т – тропическая зоны;
к – кислые почвы, н – нейтральные почвы

Ион водорода в карбоксильных группах замещается основаниями при нейтральной реакции, тогда как ион водорода фенольных гидроксильных групп — лишь при щелочной реакции. Как считает Д. С. Орлов [262], результаты определения кислых функциональных групп не всегда дают однозначный ответ на вопрос о том, какие именно группы вступили в реакцию. Поэтому иногда лучше не говорить о фенольных гидроксилах, а считать, что определяются более слабые кислоты. Гидроксихинонные группы — доноры ионов водорода, также могут вносить свой вклад в кислотный характер ГК [528]. Способность водорода карбоксилов (–COOH) и (в меньшей степени) фенольных гидроксилов ($–OH_Ф$) замещаться на катионы металлов определяет значительную *ем-*

кость катионного обмена, характерную для гумусовых кислот [9, 12, 173, 174, 207, 257, 259, 262, 529, 727, 766]. Так, емкость катионного поглощения ГВ может находиться в интервале от 200 до 800 мэкв. на 100 г [438] или от 400 до 800 ммоль в 1 $дм^3$ вещества [467]. В ряду гумин – ГК – ФК возрастают кислотность и емкость катионного обмена [766].

Как известно [257], цвет органических молекул, в том числе и ГВ, обусловлен хромофорными функциональными группами: азогруппой (–N=N–), азометиновой (>C=N–), карбоиминовой (>C=NH), нитрогруппой ($–NO_2$), нитрозогруппой (–N=O). Окраска соединения становится более интенсивной, если в молекуле содержатся ауксохромные (усиливающие цвет) группы. Важную роль в изменении окраски органического соединения также играют таутомерные превращения. Кроме того, изменение цвета происходит и при образовании комплексов металлов с органическими *лигандами* [297]. Поскольку ГВ обычно имеют окраску от желтой до коричневой, то они должны содержать сопряженные системы резонирующих электронов, способных к абсорбции (поглощению) синего света. Диапазон возможных хромофоров у ГВ широк и включает как бензольные, так и фурановые системы колец [569]. Как считал С. С. Драгунов с сотрудниками [111], интенсивный черный цвет ГК чернозема обусловлен тем, что в их молекулах много двойных связей, имеющих хиноидное расположение; а бурая окраска ГК торфа — циклическими соединениями, похожими на оксифлавон, и группировками ортохинонов. Содержание же кислотных функциональных групп не оказывает влияния на светопоглощение ГК в видимой области спектра и близком ультрафиолете [163].

Вследствие того что гумусовые кислоты содержат поразному заряженные функциональные группы: кислотные (например, –COOH и $–OH_Ф$) и основные (например, $–NH_2$, >NH и >N–), эти вещества можно отнести к амфолитным соединениям, хотя чаще всего ГВ рассматриваются как типичный *ацидоид* [55, 198]. В зависимости от pH среды амфолитные соединения проявляют анионные или катионные свойства (рис. 6). Именно эти свойства позволяют разделять ГВ на фракции с разными изоэлектрическими точками в электрическом поле, например, с помощью

изоэлектрического фокусирования [1, 403, 477, 497, 499, 500, 679, 812]. Выявлено [207], что в изоэлектрической точке ГВ образуют в основном компактные структуры.

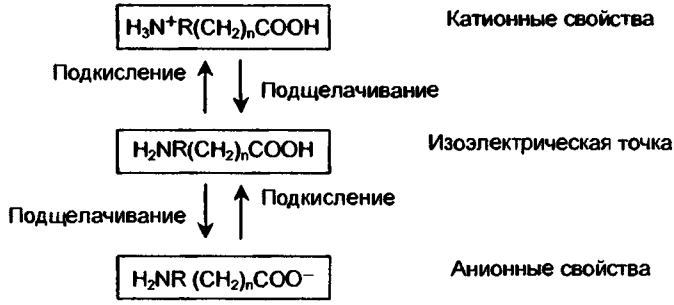


Рис. 6. Амфотерные свойства гуминовых веществ

По мнению Н. И. Лактионова [198, 199], кислотные и основные ионогенные группы ГВ, насыщенных основаниями, могут химически взаимодействовать и с положительно и с отрицательно заряженными поверхностями минералов (рис. 7).

Кроме того, гуминовые вещества, как известно [22, 165, 347, 424, 448, 529, 646, 704, 708, 740, 758, 759, 815], обогащены стабильными *свободными радикалами*, которые играют важную роль в реакциях полимеризации–деполимеризации, в реакциях с другими молекулами и в физиологических эффектах [727]. Образование свободных радикалов чаще всего связано с фенольными соединениями (рис. 8). Присутствие в органических соединениях стабильных свободных радикалов может быть также обусловлено наличием в их составе смешанных сложных эфиров [646]. Установлено [347], что парамагнетизм препаратов ГК в H^+-форме обусловлен неспаренными π-электронами, генерируемыми системой сопряженной связи. Концентрация свободных радикалов в ГК и ФК может составлять от $1{,}4 \cdot 10^{17}$ до $37{,}4 \cdot 10^{17}$ спин/г вещества [739]. На примере ФК показано [740], что в растворах ГВ находятся свободные радикалы двух типов: стабильные, существующие длительное время даже в твердых ГВ, и нестабильные, генерируемые при повышении pH, облучении или восстановле-

нии. Часть стабильных радикалов в растворах ГВ (в частности, ФК) постепенно утрачивается вследствие необратимых реакций димеризации или полимеризации [740]. Концентрации *парамагнитных центров* в ГК разных типов почв сильно различаются: для горного чернозема $0{,}13 \cdot 10^{17}$, а для горного желтозема — $4{,}40 \cdot 10^{7}$ спин/г вещества [19].

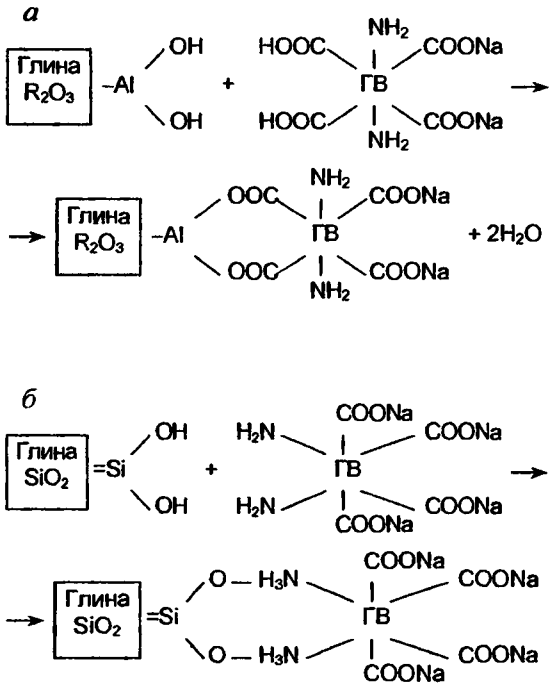


Рис. 7. Схема взаимодействия гуминовых веществ с положительно (*а*) и отрицательно (*б*) заряженными минералами (по: Н. И. Лактионов, 1982)

Необходимо отметить, что ГВ содержат *ковалентные связи* [12, 174, 257, 529, 727], а для таких органических соединений теория кислот и оснований Аррениуса не применима [336]. Поэтому оценку кислотности или основности ГВ правильнее было бы проводить, опираясь на теории Брёнстеда и Льюиса.

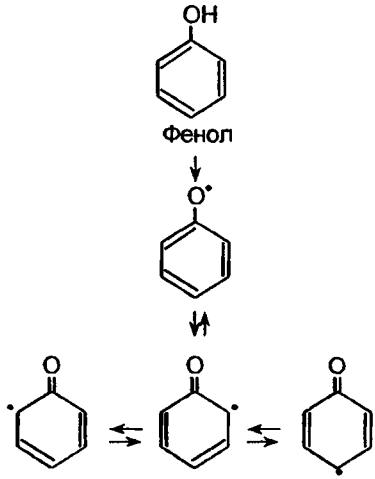


Рис. 8. Образование из фенола соединений, содержащих свободные радикалы (по: Р. Тейт III, 1991)

Напомним, в основу теории Брёнстеда положено отношение органического соединения к протону. Кислоты, по Брёнстеду, — нейтральные молекулы или ионы, способные предоставлять протон другой молекуле или иону (доноры протонов). Каждая кислота, отщепляя протон, превращается в основание; каждое основание, присоединяющее протон, становится кислотой. Основание, возникшее в результате отщепления протона от кислоты, называется сопряженным с этой кислотой основанием; кислота, образовавшаяся при присоединении протона к основанию, считается сопряженной с этим основанием кислотой. Сопряженность кислотных и основных свойств органических соединений приводит к тому, что одни и те же факторы влияют на кислотность и основность противоположным образом. К тому же подвижное двукольцевое π-облако бензольного заместителя проявляет двойственную способность: оно выступает в качестве электронодонора, если находится на расстоянии одной простой связи от электронодефицитного центра, и в качестве электроноакцептора, если на расстоянии одной простой связи от него находится атом с избыточной электронной плотностью. Электронной парой, связываю-

щей протон, может являться не только неподеленная электронная пара нейтрального атома, но и отрицательный заряд аниона. Для образования связи с протоном основание должно содержать пару электронов, необходимую для построения молекулярной орбитали. Эта пара электронов может быть или электронами π–связи, или неподеленной электронной парой, в качестве которой чаще всего выступают неподеленные электронные пары гетероатомов: кислорода, азота, серы, галогенов и т. п. По этому принципу основания делятся на *π–основания* и *онневые основания* [336].

Иначе говоря, любое органическое соединение можно рассматривать как кислотно-основный комплекс. Кислотность и основность органических соединений сильно зависят также от природы радикала, который связан с атомом, несущим протон или приобретающим в результате его отщепления отрицательный заряд. При одинаковой природе атома в кислотном центре электроноакцепторные заместители увеличивают поляризацию связи с протоном, а электронодонорные уменьшают. Помимо слияния электронных факторов в водном растворе проявляется сольватационный эффект растворителя — результат взаимодействия молекул или ионов растворенного вещества с молекулами растворителя. Сольватация анионов понижает их основность и реакционную способность, так как растворитель конкурирует с кислотой или реагентом соответственно за электронную пару основания. Замена *протонного* растворителя *биполярным апротонным* растворителем повышает основность [336].

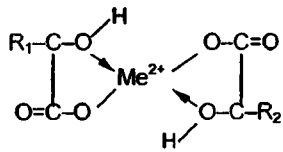
Итак, гуминовые вещества представляют собой кислотно-основный комплекс. Совокупность функциональных групп и свободных радикалов ГВ обусловливает внутримолекулярные и межмолекулярные связи структурных единиц ГВ. При этом внутримолекулярные связи определяют хелатообразующую способность ГВ (см. 2.2.1), тогда как межмолекулярные связи являются одной из причин образования крупных ассоциатов гумусовых кислот из гетерополимерных компонентов [207]. Кроме того, совокупность функциональных групп и свободных радикалов определяет окислительно-восстановительные свойства ГВ.

2.2.1. Комплексообразование гуминовых веществ

Комплексообразование присуще всем карбоновым кислотам, начиная с низших аналогов монокарбоновых кислот — муравьиной и уксусной, но в наибольшей мере оно проявляется у тех кислот, в молекулах которых рядом с карбоксигруппой (в α-, β-, орто-положениях) находятся электронодонорные группы:

$$-NH_2,\ -OH,\ >C=O,\ -COOH,\ -SH,\ >NH,\ \equiv N.$$

Могут быть и другие группы, способные к образованию дополнительной координационной связи с ионом металла. Во многих случаях при этом образуются хелатные соединения, которые характеризуют замкнутыми пяти- или шестичленными циклами, включающими ион металла, донорный атом и гидроксильный кислород карбоксигруппы [406]:

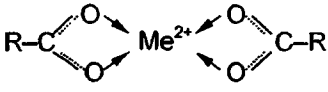


Хелатные соединения — это внутрикомплексные циклические соединения металла с органическими реагентами, содержащими солеобразующую и комплексообразующую группировки, в которых центральный атом входит в один или в несколько циклов. В отличие от обычных комплексных соединений, где каждый радикал соединен с центральным ионом только одной координационной связью, во внутрикомплексных соединениях радикал органической молекулы соединен с центральным ионом несколькими координационными связями, причем в пределах радикала образуется кольцевая связь [406]. Хелатные соединения представляют собой устойчивые комплексы металлов с полидентатными («многозубыми») лигандами, где центральный атом является компонентом циклической структуры. Комплексные соединения — устойчивые химические соединения сложного состава, где обязательно имеется хотя бы одна связь, возникшая по донорно-акцепторному механизму [329]. При этом в комплекс-

ных соединениях лиганды в координационной сфере химически связаны между собой в несколько более крупных молекул или даже в одну молекулу. Лигандами могут быть несколько функциональных групп одной и той же молекулы [272].

Другая отличительная черта хелатных соединений — их повышенная прочность: высокие константы образования по сравнению с нециклическими соединениями, построенными с помощью аналогичных лигандов. Это проявление так называемого хелатного эффекта. По-видимому, основную роль в большей прочности хелатных соединений по сравнению с модельными нециклическими аналогами играет рост *энтропии* при дегидратации ионов металлов с образованием циклических координационно-насыщенных соединений, хотя в суммарный хелатный эффект, несомненно, вносит вклад и изменение *энтальпии*, особенно при образовании прочных координационных связей металл – лиганд [406].

Существует мнение [135], что карбоксигруппа способна хелатировать ионы металлов с образованием четырехчленных циклов



Этим, в частности, объясняется способность многих *карбоксилатов* растворяться в органических растворителях.

Способность химических элементов образовывать комплексные соединения определяется строением электронной оболочки их атомов, ионными радиусами и величиной валентности, поляризацией [119]. Роль комплексообразователей в хелатных соединениях в основном выполняют атомы или ионы *d*- и *f*-металлов, так как они имеют много свободных атомных орбиталей на валентном уровне и достаточно большой положительный заряд ядра, т. е. способны притягивать электронные пары доноров [329]. Характерные комплексообразователи — бериллий, алюминий, железо, титан, цирконий, олово, уран (U^{4+}, U^{6+}), хром (Cr^{3+}), ванадий (V^{3+}), селен (Se^{3+}), вольфрам (W^{6+}), молибден (Mo^{6+}) [434].

Гумусовые кислоты обладают значительной способностью к образованию комплексных и внутрикомплексных (хелатных) соединений с железом и алюминием, а также с медью и другими поливалентными катионами [120, 174, 449, 574]. Гуминовые кислоты образуют внутрикомплексные соединения со многими металлами, которые в зависимости от pH среды приобретают большую подвижность или образуют прочные нерастворимые в воде соединения [119]. При этом ГК образуют комплексные соединения с металлами преимущественно в области низких значений pH, тогда как ФК — в нейтральных и щелочных средах [2, 225]. Так, например, оптимальная зона pH для связывания сернокислой меди ГК, выделенными из торфа, находится в пределах 2,5–3,5, а ФК — около 6,0 [224]. Координационная связь ГВ с металлами образуется посредством азота, кислорода, серы [12, 174, 207, 262, 529, 727]. Кислородсодержащие функциональные группы (–COOH, фенольные и спиртовые –OH, а также >C=O), входящие в состав ГВ, могут образовывать стабильные комплексы с ионами металлов [495, 576]. Существуют данные [616, 763] о том, что в образовании металлоорганических комплексов участвуют аминные ($-NH_2$), амидные ($-CO-NH_2$) и иминные (>C=NH) группы. В молекулах меланина различные функциональные группы — хинонные, гидрохинонные, карбоксильные и аминные — обусловливают хелатирующие свойства пигментов (см. [216]).

При рассмотрении комплексообразования следует иметь в виду, что взаимодействие ГВ с катионами металлов может сопровождаться не только реакцией замещения водорода карбоксильных групп, но и *адсорбцией*, *седиментацией* и др. Тот или иной процесс будет определяться прежде всего кислотностью среды и физико-химическими свойствами взаимодействующих с ионами металлов гумусовых соединений [367].

При сорбции ГВ ионов металлов [12] они могут входить как в анионную, так и в катионную часть полиосновных гумусовых кислот. В том случае, если металл входит в анионную часть молекулы гумусовых кислот, он соединен координационными (гомеополярными) связями и образуется хелатное органоминеральное соединение. Устойчивость таких комплексов очень высока. Когда ион металла присоединяется к молекуле ГВ в об-

мен на водород внешних функциональных групп, образуются комплексные соединения, в которых ионы металлов находятся в обменно-поглощенном состоянии. Эти комплексы несколько менее устойчивы [104]. Как установлено [495], лиганды ГВ полидентальны и приурочены к гибким углеводным частям молекул, а не к жестким и громоздким ароматическим. Полидентальные лиганды могут образовываться при *конформационных* изменениях и «агрегации» фракций гумусовых кислот (например, ФК) вокруг металла посредством водородных связей. Углеводные части молекул ГВ могут способствовать легкому псевдохелатированию через совместные взаимодействия лигандных боковых цепей, в частности *гидрофобных*. При этом связывание ионов металла с простыми кислородсодержащими функциональными группами происходит во временном диапазоне от наносекунд до миллисекунд для дивалентных ионов (Ni^{2+}, Fe^{2+} и Cu^{2+}). Тем не менее отдача и принятие ионов металлов в некоторых случаях может занимать часы, например, такое явление было обнаружено для нефракционированных ФК [495].

Гуминовые вещества активно реагируют как с катионами, так и с оксидами и гидроксидами металлов и сложными почвенными минералами, образуя химически разнообразные и биологически устойчивые соединения. К примеру, при pH 3,0 логарифм константы устойчивости (pK) комплексов ФК с ионом трехвалентного железа был равен 6,1, с ионом алюминия — 3,7; для ионов разных металлов (Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ni^{2+} и Cu^{2+}) находился в интервале от 1,9 до 3,3; при pH 5,0 интервал значений pK повышается до 2,1–4,2 [728]. Установлено [730], что ионы марганца и кобальта образуют с ФК *внешнесферные комплексы*, тогда как медь и железо — *внутрисферные комплексы*, причем в отношении кобальта ФК характеризуются более высокой комплексообразующей способностью, чем ГК [277]. С помощью гель-хроматографии выявлены комплексные соединения ФК с медью, железом и цинком, тогда как для кадмия и никеля таковые не обнаружены [755]. По мнению французских исследователей [516], поведение комплексных и адсорбированных соединений ФК с железом, алюминием или их гидрокидов зависит от pH среды, присутствия ионов натрия и кальция, а также от количества и соотношения гидроксидов железа и алюминия. В сильно ки-

слой среде железо и алюминий мигрируют в форме комплексных соединений ФК с ионами алюминия и закисного железа (Fe^{2+}). При более высоком pH среды образуются комплексы с гидратированными ионами железа и алюминия, но область их существования ограничена, поскольку эти комплексы стабильны лишь в присутствии щелочных ионов. Кроме того, железо и алюминий могут мигрировать и в виде гидроксидов, адсорбированных на коллоидных частицах ФК. Эти комплексы мало устойчивы, но способны транспортировать значительные количества металлов. Присутствие ионов кальция или увеличение заряда ионов металлов может вызвать их *флокуляцию* [516].

Установлено [761], что комплексы ГК с ионами меди (Cu^{2+}) и свинца (Pb^{2+}) значительно более устойчивы, чем комплексы с ионами кадмия (Cd^{2+}). Средние значения lgK для трех ГК, выделенных из гумусово-глеевой почвы, торфа и лигнита, составляли: 8,9 (Cu^{2+}), 8,7 (Pb^{2+}) и 6,9 (Cd^{2+}) соответственно. В связывании металлов участвуют карбоксильные и фенолгидроксильные группы ГК. «Степень гумификации» ГК не оказывает существенного влияния на их комплексообразующую способность [761]. Однако высвобождение ионов кадмия из комплексов с гуматами может осуществляться через молекулярный топологический эффект и таким образом влиять на динамику и биологическую доступность ионов кадмия в почвах и окружающей среде [620].

Алюмо- и железогумусовые хелатные соединения образуются в результате обменных реакций между несиликатными формами полуторных оксидов (R_2O_3) и водородом функциональных групп ГВ [12]. По сравнению с гуминовыми кислотами фульвокислоты обладают большей способностью переводить железо и алюминий из находящихся в осадке гидроксидов в раствор [202]. Причем в алюмо- и железогумусовых хелатных соединениях, образованных гумусовыми кислотами, катионы железа и алюминия не только замещают ион водорода карбоксильных и фенолгидроксильных групп, но и образуют связи с азотсодержащими функциональными группами гумусовых кислот. Подвижность (= растворимость) соединений гумусовых кислот с полуторными оксидами зависит от того, какие катионы замещают ион водорода кислотных функциональных групп. Так, если замещающим катионом является натрий, то гели алюмо- и железогумусовых со-

единений легко *пептизируются*, если кальций, то гели постепенно дегидратируются [174].

По данным М. А. Рашида (цит. по [799]), общая связующая способность ГК составляла для ионов металлов от 200 до 600 мкмоль/г. Доля активных центров катионного обмена составляет приблизительно одну треть общей связующей способности, а доля активных центров комплексообразования — две трети. В свою очередь комплексообразование посредством карбоксильных групп ГВ очень важно в процессах растворения металлов. При этом фракции ГВ более низкой молекулярной массы, имеющие высокую концентрацию фенольных и карбоксильных групп, наиболее эффективны при комплексообразовании ионов металлов, поскольку фракции наименьшей молекулярной массы (< 0,5 кДа) образуют самую прочную связь. Несмотря на то что большинство тяжелых металлов в природных водах образуют растворимые соединения с ГВ, концентрация этих металлов не соответствует полному насыщению емкости поглощения ГВ [799].

Итальянскими исследователями [705] с помощью специальной инфракрасной спектроскопии было выявлено у ГК *леонардита* уменьшение содержания карбоксильных групп (–COOH) с увеличением количества двухвалентных металлов (Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} и Zn^{2+}). Связывающая способность ГК леонардита по отношению к металлам была разной ($Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$) [705].

К. Клаусом [590] обнаружено, что с повышением содержания катионов кальция, алюминия и железа наблюдалось увеличение *гидрофильной* и уменьшение гидрофобной фракции в составе водорастворимого органического вещества. Эффекты различались ($Ca^{2+} < Al^{3+} < Fe^{3+}$) и были более заметными при низких концентрациях водорастворимого органического вещества и высоких значениях pH.

Использование Ж. Ш. Жоробековой с соавторами [131] представлений Г. Скэтчарда о многоцентровой модели взаимодействия металлов с макромолекулярными лигандами позволило выяснить, что образование комплексов в системе ГК–ионы металлов осуществляется через формирование отдельных координационных узлов на макромолекуле ГК. Во взаимодействие с ме-

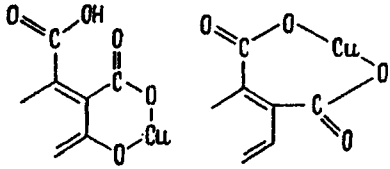
таллами вступают в основном функциональные группы двух типов: сильнокислотные и слабокислотные. Ж. Ш. Жоробековой и другими [131] экспериментально получено, что с увеличением pH и включением в процесс комплексообразования функциональных групп с пониженными кислотными свойствами устойчивость образующихся комплексов возрастает. Повышение же ионной силы раствора, вызывающее усиление кислотных свойств ГК, оказывает противоположный эффект. Этими же авторами установлено, что при малых исходных концентрациях ионов металлов образуются устойчивые координационные узлы с участием наиболее сильных донорных центров макролиганда. С увеличением концентрации ионов металла и вовлечением в процесс комплексообразования менее сильных донорных центров устойчивость образующихся комплексов понижается. Число координационных узлов в макромолекулярных комплексах ГК с ионами металлов различно ($Pb^{2+} < Ni^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Cd^{2+} < Mn^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+}$) [131]. То, что ГВ являются природными комплексонами и при взаимодействии с соединениями тяжелых металлов способствуют переводу последних в менее подвижные формы и, следовательно, существенному снижению токсичности, может использоваться при очистке промышленных сточных вод [349].

Кроме того, Ж. Ш. Жоробековой с соавторами [131] найдено, что ионизация кислотных функциональных групп ГК и усиление электростатических взаимодействий сопровождаются конформационными изменениями структуры ГК. Причем ГК могут взаимодействовать с ионами металлов с помощью функциональных групп одной макромолекулы или межмолекулярно. При этом способность ГВ к конформационным превращениям оказывает влияние как на число связанных с ионами металла лигандных групп в координационных узлах, так и на тип координации. Глубина конформационных изменений макромолекул ГК при взаимодействии их с ионами металлов зависит от комплексообразующей способности последних. Специфические свойства ГК как макромолекулярных лигандов обусловливают особенности образования их комплексов с ионами металлов, проявляющиеся в электростатических, концентрационных и конформационных эффектах [131].

Гумусовые кислоты могут растворять различные минералы, например полевые шпаты, слюды, хлориты, глинистые минералы, оливин, апатит, нефелин, роговую обманку и проч. Взаимодействуя с минералами, ГК и ФК способны извлекать («вырывать») из них алюминий, железо, марганец, медь и другие элементы и образовывать с ними подвижные соединения; при этом минералы разрушаются [174]. Кроме того, ГК обладают значительной способностью растворять фосфатионы [107].

В. В. Пономаревой [282] было получено, что после 100-дневного взаимодействия водного раствора ФК концентрацией 0,25 мг/мл с растертыми минералами (размеры 0,002–0,020 мм) при отношении минерала к раствору ФК 1:300 растворилось в растворе ФК: микроклина 2,25 %, апатита 3,18, роговой обманки 5,65 и нефелина 15,25 %. В другом опыте (минеральные частицы размерами 0,002–0,250 мм и 0,005 н. раствор ФК в отношении 1:100 настаивали в течение 6 мес., периодически взбалтывая 3–4 мин. в сутки) этим же автором [282] было установлено, что в раствор ФК перешло: каолинита 1,03 %, микроклина 1,05, мусковита 1,66, биотита 1,91, базальта 2,25, оливина 2,31, роговой обманки 2,34, нефелина 4,20 и монтмориллонита 6,76 %. Было отмечено следующее: железо роговой обманки очень сильно растворялось в ФК, а биотита слабо; извлечение магния из всех минералов, кроме монтмориллонита, было явно пониженным; диоксида кремния и оксида алюминия, входящих в состав монтмориллонита, переходило в раствор ФК в 10 раз больше, чем в соляную кислоту, и в 4–6 раз больше, чем в лимонную кислоту [282].

По данным М. Шнитцера [727], через 710 ч взаимодействия 0,2 %-ный раствор ФК, pH 2,5, извлекал из мусковита до 2,3 % алюминия, 17,0 магния, 18,5 калия и 14,0 % кремния. Образующиеся комплексы ФК с металлами могут иметь следующее строение (на примере Cu^{2+}):



В. Е. Бейкером [452] было показано, что раствор ГК концентрацией 1 мг/мл за 24 ч извлекал свыше 1 мг металла из разнообразных твердых веществ, включая галенит (PbS), пиролюзит (MnO_2), кальцит ($CaCO_3$), малахит ($Cu_2(OH)_2CO_3$), металлические железо, свинец, медь и цинк. В некоторых случаях растворяющая способность ГК превосходила таковую синтетических лигандов, в частности кислотных остатков салициловой кислоты, щавелевой кислоты, пирогаллола и аланина; хотя в основном растворяющая способность ГК была подобна этим лигандам. Кроме того, раствор ГВ концентрацией 5 мг/мл переводил в растворимое состояние 400 мг серебра и 20 мг золота из грубых опилок этих металлов за шестинедельный срок взаимодействия. Ранее Ф. В. Фрейсом (цит. по [119]) также была показана возможность образования водорастворимых соединений ГК с распыленным металлическим золотом. Так, в 4 %-ном водном растворе ГК за 24 ч растворялось приблизительно 3 % от содержания золота, а за 200 ч примерно 19 %.

2.2.2. Гуминовые вещества — окислительно-восстановительные полимеры

Гуминовые вещества относятся к окислительно-восстановительным полимерам (редокс-полимерам) [813–815]. В 1949 г. редокс-полимеры выделены в отдельный класс. К этому классу относятся многие природные вещества. Все живые организмы функционируют благодаря действию полимерных окислительно-восстановительных систем. В их число входит множество *оксидаз* и *редуктаз* и других ферментов; с их помощью происходят реакции, при которых электроны выводятся из реагента или вводятся в него с образованием молекул [151].

Редокс-полимеры являются высокомолекулярными соединениями, которые могут переносить или «обменивать» электроны с находящимися в контакте с ними реакционными ионами или молекулами (рис. 9). По своей природе окислительно-восстановительные полимеры — потенциальные ионообменники. При переносе каждого электрона либо образуется (или исчезает) суммарный положительный заряд, либо исчезает (или образуется) положительно заряженный ион [151].

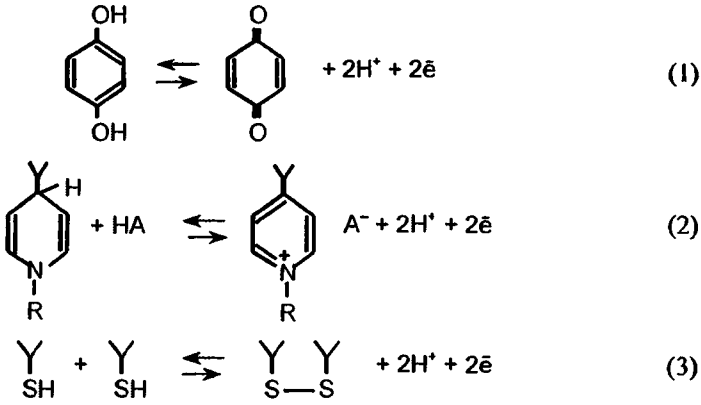


Рис. 9. Органические окислительно-восстановительные системы (по: Г. Дж. Кассиди, К. А. Кун, 1967):

1 — гидрохинон ↔ хинон; 2 — гидропиридин ↔ пиридин; 3 — тиол ↔ дисульфид

Разнообразны химические структуры окислительно-восстановительных полимеров (рис. 10). Носителями редокс-групп, по мнению Г. Дж. Кассиди и К. А. Куна [151], могут быть разнообразные физические структуры: линейные полимеры (гомополимеры); линейные сополимеры; сшитые сополимеры; инертные материалы, покрытые полимером или сополимером. Линейные и сшитые сополимеры могут представлять собой блок-полимеры, волокна, гранулы, пленки или мембраны. Иными словами, теми свойствами, которые Г. Дж. Кассиди и К. А. Кун [151] приводят для редокс-полимеров, в полной мере обладают и ГВ. К сожалению, ничего не известно об участии в редокс-реакциях сульфидных соединений, входящих в состав ГВ.

С точки зрения В. Зихмана [813], ГВ представляют собой *ē*-донорно-акцепторные комплексы. Гуминовые вещества могут выступать в качестве доноров и акцепторов электронов, а также участвовать в окислительно-восстановительных реакциях благодаря содержанию в этих специфических соединениях свободных радикалов [727]. Окислительно-восстановительное состояние

макромолекул ГК определяет уровень электронного магнетизма этих соединений [209]. Количество парамагнитных центров определенным образом зависит от величины стандартного окислительного потенциала макромолекул ГК [168].

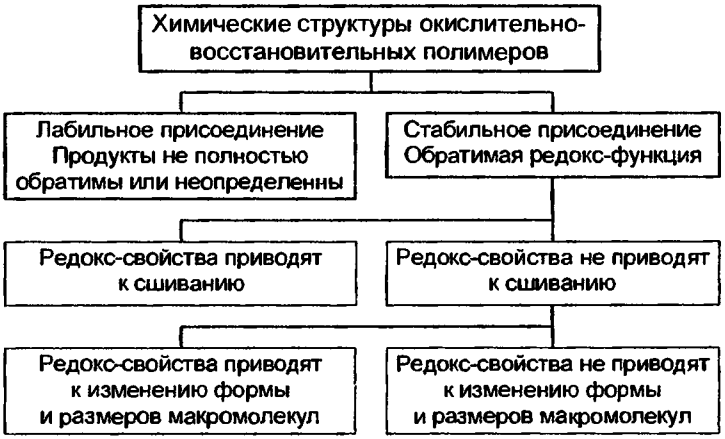


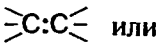
Рис. 10. Типы химических структур редокс-полимеров (по: Г. Дж. Кассиди, К. А. Кун, 1967)

Л. Ф. Логинов [208] связывал окислительно-восстановительные превращения ГВ с хинонными группами и представлял этот процесс в виде равновесия: гидрохинон ↔ семихинон ↔ хинон. Поскольку в данном случае обмен электронов сопровождается обменом протонов, то указанное равновесие должно зависеть от *протолитических* свойств среды [40]. Имеются сведения [347], что семихинонные радикалы в ГК образуются лишь в щелочной среде.

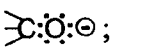
Изучая окислительно-восстановительные реакции ФК, Н. Сенези и М. Шнитцер [740] показали, что они осуществляются в две одноэлектронные стадии через промежуточные семихинонные радикалы, а ФК могут выступать как электронодонорные или электроноакцепторные системы. Систематизация элементарных структур ГВ основана на определенных связях, и она подразуме-

вает специфические состояния электронов [816]. Могут быть выделены следующие состояния электронов [815]:

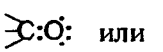
1) ковалентная связь, например



2) ионная связь



3) одиночная электронная пара



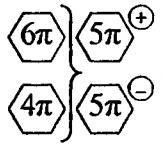
4) неспаренные электроны



5) триплеты (фосфоресценция)



6) ē-донорно-акцепторные взаимодействия



На термодинамические свойства окислительно-восстановительных полимеров влияют [151]:

1) внешние факторы: температурные и фазовые изменения;

2) условия протекания реакций: молекулярные факторы, изменение pH, растворителя, окислителя (или восстановителя), концентрации солей и их типов (эффекты комплексообразования);

3) внутримолекулярные факторы: как гомологические изменения, введение заместителей и замена функциональных атомов, так и изменения внутримолекулярного сопряжения и силы связи в зависимости от чередования звеньев сшивания (мономеров).

Реакционная способность редокс-полимеров проявляется главным образом через *окислительно-восстановительный по-*

тенциал. Поэтому редокс-потенциал чувствителен к природе редокс-группы и способен изменяться в определенных пределах. На величину редокс-потенциала оказывают влияние такие условия среды, как концентрация ионов водорода и солей электролитов, температура [151].

Гуминовые вещества — редокс-полимеры — характеризуются ярко выраженными восстановительными свойствами. Так, Е. М. Турманом (цит. по [799]) в лабораторных исследованиях показано, что ГВ восстанавливают ионы металлов ($V^{5+} \rightarrow V^{4+}$, $Hg^{2+} \rightarrow Hg^{0}$, $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ и $U^{6+} \rightarrow U^{4+}$). Область потенциала восстановления ГВ (по сравнению со стандартным водородным электродом) находится в интервале от 0,5 до 0,7 В. Как полагала М. М. Кононова [174], углеводы (например, пентозы, гексозы, аминосахара и др.), входящие в состав ГВ, обусловливают восстанавливающие свойства специфических соединений. По мнению Дж. Г. Вебера [799], при комплексообразовании металлов с ГВ происходит превращение карбоксильных групп в сложный эфир, последний и восстанавливает металлы при их поглощении. Кроме того, ГВ могут катализировать фотовосстановление трехвалентного железа в двухвалентное.

Гуминовые вещества — обязательная составляющая окислительно-восстановительных процессов в биокосных телах [111, 351, 352]; это природные динамичные обратимые окислительно-восстановительные системы, способные выступать в качестве потенциалопределяющих образований [210, 528, 597].

2.2.3. Буферные свойства гуминовых веществ

Буферные свойства ГВ — инерционные противодействия различным влияниям (в частности, окислению или восстановлению, подкислению или подщелачиванию, разбавлению или концентрированию) — в значительной степени определяются разнообразными донорно-акцепторными свойствами функциональных групп (обратимыми приемом или отдачей электронов, катионов, в том числе ионов водорода, и анионов). Функциональные группы, способные к отдаче или принятию электронов, а также ионов водорода, позволяют ГВ обратимо участвовать в редокс-реакциях, что и определяет окислительно-восстановительные буферные свойства ГВ (рис. 11).

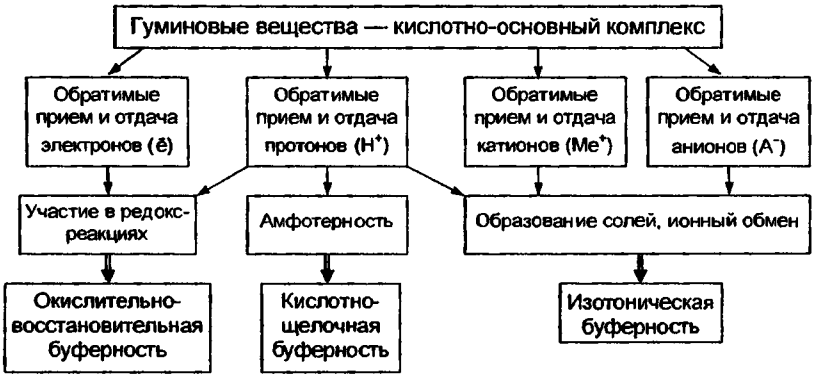


Рис. 11. Буферные свойства гуминовых веществ

Поскольку гумусовые кислоты — амфотерные соединения, они в зависимости от pH среды проявляют то кислотные, то щелочные свойства вследствие отдачи или принятия ионов водорода, что и обусловливает кислотно-щелочные буферные свойства этих природных соединений (рис. 11).

Гуминовые вещества, будучи кислотно-основным комплексом, способны вступать в ионообменные реакции с катионами (включая ион водорода) и анионами. Величины степени электролитической диссоциации ГВ, как любых электролитов, возрастают с уменьшением концентрации раствора. Поэтому при разбавлении раствора ГВ будут диссоциировать на ионы, а при концентрировании ассоциировать. Напомним, осмотическое давление растворов электролитов зависит не только от числа частиц в растворе и температуры, но и от межмолекулярных взаимодействий (при диссоциации число частиц увеличивается, а при ассоциации уменьшается). В результате при разбавлении осмотическое давление раствора ГВ хотя и будет снижаться, но вследствие диссоциации будет частично компенсироваться, при концентрировании за счет ассоциации будет наблюдаться обратная картина. Иными словами, водные растворы ГВ способны проявлять изотоническую[11] буферность [128] (рис. 11).

[11] Имеющий одинаковое осмотическое давление.

2.3. ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА — ГЕТЕРОПОЛИМЕРЫ

Молекулы гумусовых кислот являются гетерополиконденсатами [106, 109]. В работах по установлению молекулярной структуры ГВ можно выявить два направления. Одно из них основывается на изучении продуктов деструкции ГВ путем их идентификации различными способами. Другое направление характеризуется применением физических методов для выявления структурных особенностей не измененных внешними воздействиями препаратов [170]. Однако при интерпретации аналитических результатов изучения химического состава ГК существует ряд проблем [522]. Во-первых, проблема идентификации, обусловленная использованием различных методов выделения этих соединений из природных объектов разными группами ученых; во-вторых, проблема, связанная с сильным изменением структурных фрагментов ГВ, которое наблюдается при использовании разнообразных деструкционных методов исследования химического состава; в-третьих, проблема, сопряженная с явлениями артефактов, возникающих при использовании жестких способов изучения компонентного состава ГК.

Как бы то ни было, при использовании разных методов анализа химического состава органических веществ из ГК были выделены и идентифицированы различные соединения: арены (бензолсодержащие), углеводы, аминосахара, аминокислоты, жирные кислоты и проч. [457, 528]. По мнению К. Стилинка [757], ГК — супрамолекулярные производные наземных растений.

Основу ГВ составляют конденсированные ароматические и гетероциклические кольца бензола, фурана, нафталина, антрацена, пиррола, индола, пиридина, тиофена, хинолина и т. п. [259]. Использование метода ядерного магнитного резонанса (^{14}C-ЯМР) в сочетании с кросс-поляризацией под магическим углом, позволило П. Г. Хэтчеру с соавторами [560] установить, что содержание углерода ароматических фрагментов в ГК может составлять от 35 до 92 %. В составе ГВ идентифицированы также многочисленные фенольные соединения, которые не могут быть преобразованы непосредственно в хиноны (–ОН группы в 1-, 3-м и 1-, 3-, 5-м положении) [528].

В продуктах пиролиза ГК были обнаружены производные лигнина и фураны, а в продуктах пиролиза негидролизуемых остатков ГК преобладали алкилбензолы, алкилнафталины, фенолы, бензофураны, индены, тогда как алканы и алкены найдены в следовых количествах. Пирограммы ФК, в свою очередь, содержали меньший набор пиков малой интенсивности, и в их составе идентифицированы только фурфуролы, фенолы, бензофураны и нафталины [632]. В ГВ чернозема, подзолистой и глеевой почв установлено наличие ванильной, *п*-гидроксибензойной, кумаровой и феруловой кислот, а в черноземе еще и пирокатеховой кислоты [498]. В гуминовых кислотах, так же как и в лигнинах, содержатся двух- или трехатомные фенолы [111].

Продуктами гидролитического окисления ароматических карбоксильных соединений ГВ являются главным образом бензолполикарбоновые кислоты. В их составе преобладают 1,2,4-бензолтрикарбоновая (тримеллитовая) кислота — $C_6H_3(COOH)_3$, 1,2,4,5-бензолтетракарбоновая (пиромеллитовая) — $C_6H_2(COOH)_4$ и пентакарбоновая — $C_6H(COOH)_5$. Обнаруженные шестичленные бензоидные циклы указывают на такие исходные продукты, как лигнин и флавоноиды. Взаимное расположение бензоидных фрагментов пока до конца неясно, однако на основании имеющихся экспериментальных данных можно говорить о нерегулярности структур молекул ГВ и возможном разнообразии в них взаимного расположения и сочетания известных фрагментов [264]. При гидролизе ФК выход бензолполикарбоновых кислот в два раза меньше, чем при гидролизе ГК [262].

Ароматические продукты, входящие в состав ГВ, подобны фрагментам лигнинов [440]. Как считают Р. Л. Вершав с соавторами [800], ароматические компоненты ГВ в основном состоят из структурных фрагментов лигнина с преобладанием *р*-гидроксициннамила. Лигнин, расщепляясь, прежде всего подвергается деметилированию [12] и превращению в продукты пирокатехинового ряда, которые затем интегрируются в полимеры гуминового типа (гетерополиконденсаты), включающие в свои структуры ароматические ядра [154]. Возможность участия ароматических карбоксильных соединений в структуре гумусовых кислот не вызывает сомнений [9, 12, 174, 257, 262, 471, 565, 727, 754, 786]. В ряду гумин – ГК – ФК снижается сродство с лигнином [766].

Существуют два основных источника фенольных соединений: в одном случае они образуются при деградации лигнина, а в другом — посредством микробного синтеза [528].

Основными эфирорастворимыми продуктами гидролиза ГК и ФК, выделенных из различных почв и торфа, являются левулиновая, янтарная и фумаровая кислоты. В гидролизатах гумусовых кислот обнаружены в небольшом количестве 4-оксибензойная, 3-метокси-4-оксибензойная и 3,4-диоксибензойная кислоты, а 3,5-диоксибензойная кислота не найдена [445].

Кроме ароматических соединений в гидролизатах гумусовых кислот, выделенных из разнообразных биокосных тел и меланинов, идентифицированы амиды и аминокислоты [9, 12, 45, 174, 257, 259, 262, 368, 369, 430, 526, 725, 727]. Азотистые вещества ГК состоят из протеиновых соединений и продуктов их распада, а также азотистых соединений, прочно связанных с ГК [110]. На долю гидролизуемых азотсодержащих соединений у ФК приходится 70–75 %, тогда как у ГК — 40–60 % [262].

Из анализа литературы, проведенного Д. С. Орловым [262], следует, что набор и содержание аминокислот в гумусовых кислотах разных объектов достаточно стабильны. Так, в бурых углях разных месторождений преобладают лейцин, изолейцин, аспарагин и валин [358]. В составе гумусовых кислот поверхностных вод Латвии идентифицировано от 15 до 20 аминокислот (в зависимости от объекта), причем преобладают нейтральные или дикарбоновые аминокислоты [591]. В ГВ биокосных тел определяется от 17 до 22 аминокислот, все они альфа-аминокислоты, такие же, как в растениях, бактериальной плазме, причем примерно в тех же соотношениях [264]. Чаще всего в составе ГВ выделяются следующие аминокислоты: двухосновные моноаминокислоты — аспарагиновая кислота (Асп), глутаминовая кислота (Глу); одноосновные моноаминокислоты — аланин (Ала), валин (Вал), глицин (Гли), изолейцин (Иле), лейцин (Лей), серин (Сер), треонин (Тре); ароматические — тирозин (Тир), фенилаланин (Фен); гетероциклические — гистидин (Гис), пролин (Про); одноосновные диаминокислоты — аргинин (Арг), лизин (Лиз); серусодержащие — метионин (Мет), цистеин (Цис). В качестве примера, иллюстрирующего содержание аминокислот в ГВ (в частности, в ГК подзола), могут служить экспериментальные данные (рис. 12), полученные Т. А. Парамоновой и В. Зех [673].

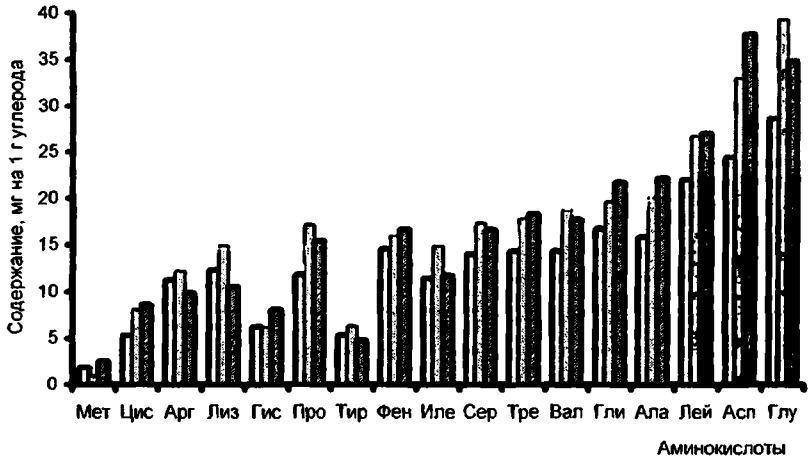


Рис. 12. Аминокислотный состав гуминовых кислот подзола (по: T. A. Paramonova, W. Zech, 1997):

горизонты подзола: □ — O; ⊠ — AE; ■ — B_S

В ГК сапропеля аминокислоты содержатся в виде полипептидных цепей [302]. Как правило, массовая доля аминокислот в ГВ биокосных тел составляет 6–10 % [264]. В аминокислотном составе ГК почв относительно повышено содержание аминокислот основного характера (13–18 % общего количества), циклических аминокислот (8–11 %) по сравнению с ФК, в которых содержание этих групп аминокислот не превышает 3–5 % [262]. Более высокое содержание положительно заряженных полуторооксидов на единицу отрицательно заряженных слоистых глинистых минералов в дерново-подзолистых почвах по сравнению с черноземами способствует увеличению устойчивости кислых и нейтральных аминокислот [35].

Источником аминокислот ГВ служат белки, входящие в состав отмерших остатков живых организмов [526]. Иными словами, амиды и аминокислоты в составе структурных единиц ГВ обязательны. Правда, протеины и аминополисахариды могут сорбироваться гумусовыми соединениями [553]. Данное явление, конечно же, может значительно усложнять идентификацию компонентного состава ГВ.

Кроме того, из гумусовых кислот кислым гидролизом выделяются углеводы [12, 262, 548, 623], при этом в раствор переходят аминосахара и моносахариды. Как следует из результатов исследований Л. Ф. Линхареса и Дж. Р. Мартина [619], содержание углеводов в меланинах, выделенных из мицелия и культуральной жидкости шести родов грибов, и в их гидролизатах находилось в интервале от 1,1 до 5,9 %, в ГК почв — от 1,7 до 2,6, в ГК торфа составляло 0,4 %. Качественный состав альдоз в ГК меланинов, почв и торфа был однотипным, преобладали глюкоза, галактоза и манноза; ксилоза встречалась редко, количество же уроновых кислот не превышало 0,2–1,1 %. По пиролиз-масс-спектрам было установлено присутствие полисахаридов [619]. В составе ГК сапропелей определены гексозные и пентозные моносахариды [302]. Углеводные компоненты ФК представлены гетерополисахаридами и различными моносахаридами; свойства полисахаридов в этой группе гумусовых кислот существенно изменяются со временем [811].

В почвенных гидролизатах из поверхностного (современного) и погребенного (возраст ~ 28 000 лет) гумусовых горизонтов методом газо-жидкостной хроматографии японские ученые [810] исследовали влияние времени на состав сахаров. Углерод сахаров составлял от 2,7 до 4,1 % общего органического углерода, это отношение не зависело от возраста. Во всех исследованных образцах содержались рамноза, фукоза, арабиноза, ксилоза, манноза, галактоза, глюкоза, глюкозамин, причем в погребенных горизонтах в составе сахаров преобладала манноза, в поверхностных — глюкоза. С возрастом увеличивалось содержание гексоз и уменьшалось — пентоз. Изменения в составе сахаров в зависимости от возраста происходили, вероятно, потому, что манноза способна образовывать нерастворимые соли и устойчивые комплексы с неорганическими компонентами почвы [810]. В числе моносахаридов в составе гидролизатов ГВ идентифицированы глюкоза, галактоза, манноза, ксилоза, арабиноза, рибоза, рамноза, фукоза, фруктоза и др. Всего эти соединения могут составлять до 25 % массы ГВ, а в составе моносахаридов на долю глюкозы приходится до 20 % [264].

По мнению М. Х. Б. Хиза с соавторами [567], присутствие углеводов во фракциях гумусовых кислот может также объясняться следующим. Углеводы, например полиуроновые кислоты, могут соосаждаться с гумусовыми кислотами при их выделении. Кроме того, углеводы могут включаться в гумусовые кислоты при кислом осаждении в виде *деградированных* лигно-углеводных комплексов.

Тем не менее Дж. Данбар и А. Т. Вильсон [515] на основании сравнения содержания изотопов кислорода (отношение $^{18}O/^{16}O$) в ГВ пришли к заключению, что основным источником кислорода в гумусовых кислотах являются углеводы, а не лигнин. Р. Л. Кук и К. Г. Ленгфорд [495], основываясь на результатах 1D- и 2D-^{13}C-ЯМР-спектроскопии, установили, что углерод углеводов обеден протонами и служит главным образом источником карбоксильных и гидроксильных групп. Углеводы, по-видимому, образуют соединения с ароматическими единицами — структурными фрагментами лигнина [800]. В результате модельных исследований было найдено [769], что спиртовые гидроксильные группы в углеводах могут присоединяться к промежуточным звеньям хинона метильного типа, образуя *р*-гидроксибензил-эфирную химическую связь. Углеводы в гумусовых кислотах связаны ковалентными связями аналогично белкам и аминокислотам [769]. При этом Г. Огнером [670] получено, что ГК содержат рамнозу и фукозу в несколько большем количестве, чем ФК. Содержание арабинозы также ниже в ФК. Полисахариды ГК и ФК имеют сильно разветвленное строение и крайне сложный состав. Они содержат не меньше 34 различных фрагментов альдоз и, кроме того, *о*-метил-, ди-*о*-метил- и аминопроизводные, кетозы и уроновые кислоты. В среднем структура полисахаридов из ФК менее разветвленная, чем из ГК. В различных фракциях ГВ состав полисахаридов сходен. Наиболее часто встречаются следующие концевые группы: 2,3,4,6-тетра-*о*-метилглюко- и 2,3,4,6-тетра-*о*-метилманнопираноза (15 %); 2,3,4-три-*о*-метилксило- (6 %); 2,3,4-три-*о*-метилфукопираноза (5 %). В качестве фрагмента средней части цепи чаще обнаруживается 2,4,6-три-*о*-метилглюкоза (11–15 %); 2,3 (или 3,4)-ди-*о*-метилксилоза (6,6 %); 3,4,6-три-*о*-метилгалактоза (3,3 %). Все полисахариды прочно связаны с ядром ГК и ФК [669].

В биокосные тела (например, в почвы) полисахариды могут поступать в основном из продуктов метаболизма бактерий и грибов, хотя отмершие остатки водорослей и почвенной фауны также могут играть значительную роль [670]. В составе почвенных углеводов всего выделено 27 моно- и ди-*о*-метилмоносахаридов; 10 из них (2,3-ди-*о*-метиларабиноза, 4-*о*-метилрамноза, 2,6-ди-*о*-метилгалактоза, 2,6-ди-*о*-метилглюкоза, 2,4-ди-*о*-метилглюкоза, 2,4-ди-*о*-метилманноза, 3,6-ди-*о*-метилглюкоза или манноза, 6-*о*-метил-манноза, 2-*о*-метилманноза и 2-*о*-метилглюкоза) ранее в природе не были обнаружены [670]. Установлено [486], что в составе почвенных полисахаридов на долю редуцирующих сахаров приходится 36 %, причем гексозные компоненты (в частности, глюкоза, галактоза, манноза, фукоза, рамноза) образовывали в основном (1→3)- и (1→4)-гликозидные связи, а пентозные (в частности, арабиноза, ксилоза) (1→4)-гликозидные связи.

Сочетанием методов ступенчатого кислотного гидролиза и инфракрасной спектроскопии установлено [303] наличие в ГК сапропелей и торфов двух типов алифатических соединений: гидролизуемых (аминокислоты, углеводы и т. п.) и негидролизуемых, состоящих из прямых или разветвленных углеводородных цепей. При этом в ГК сапропелей определено много алифатических соединений того и другого типа, а в периферической части ГК торфа гидролизуемые соединения резко преобладают над негидролизуемыми.

Из обобщения Л. Бейера [457] можно получить представление о содержании ароматических и алифатических компонентов в ФК, ГК и гумине биокосных тел (табл. 4). Для сравнения — ароматичность ФК из водных объектов Латвии составляет 16–27 % [591]. Существенное количество алифатических соединений, входящих в состав ГВ, представлено цепочками, содержащими от 1 до 20 атомов углерода, но преобладают соединения с короткими цепочками. Алифатические соединения могут входить в состав ГВ или в виде боковых цепочек, присоединенных к ароматическим соединениям, или в виде отдельных фрагментов в пределах основной цепи полимеров [766].

Кроме того, из гумина и ГК были выделены линейные C_{12}–C_{32}-монокарбоновые кислоты и *алканолы*. Происхождение

коротких жирных линейных кислот и алканолов, сопутствующих изо- и антеизо-C_{15}- и -C_{17}-фрагментам, связано с жизнедеятельностью бактерий, а происхождение длинных четных алифатических компонентов, так же как и различных ароматических кислот, — с отмершими остатками растений. При этом алифатические дикарбоновые кислоты могут исполнять роль мостиков между алкильными цепочками в матрице ГВ, в то время как жирные кислоты, спирты и ароматические кислоты в основном образуют моносубъединицы (мономерные фрагменты молекул) [547].

Таблица 4. **Некоторые химические компоненты гуминовых веществ (по: L. Beyer, 1996)**

Химические соединения	Содержание, масс. %		
	Фульво-кислоты	Гуминовые кислоты	Гумин
Ароматические	10–42 (26)	14–92 (39)	15–70 (28)
Алифатические	11–33 (24)	14–53 (33)	62–87 (74)
Алифатические + полисахариды		30–80 (55)	
Алкилы (радикалы алкенов)	17–28 (23)	12–28 (22)	23–25 (24)
o-Алкилы	26–43 (34)	15–58 (28)	34–50 (44)

Примечание. Приведены минимальные и максимальные значения; в скобках — средние (рассчитаны нами).

В молекулах ФК также найдены ароматические и алифатические компоненты, аналогичные таковым ГК, но ароматических молекул меньше, чем алифатических. Преобладающее значение имеют алифатические, углеводные и аминокислотные составляющие [12, 174, 257, 262, 284]. Причем наличие в составе ФК структурных единиц фенольной природы затрудняет и ограничивает образование на их основе разветвленных структур в силу замещения водорода бензольного кольца гидроксидами [256].

В соответствии с точкой зрения Л. Бейера [457] ФК состоят главным образом из полисахаридов (углеводов, входящих в состав *o*-алкил-фракции) и алкил-углеродных компонентов (количество последних переменно). Ароматическая же составляющая ФК невелика. В свою очередь ГК состоят из небольшого количества видоизмененных полисахаридов, ароматических продуктов

лигнина и длинноцепочечных алкильных составляющих, причем соотношение этих трех составляющих в ГК разных типов почв различное. Полисахариды, по всей видимости, могут быть изменены и/или окислены до карбоновых, кетонных и/или уроновых кислот [457].

В. Е. Раковский (цит. по [207]) предполагал, что в синтезе ГК принимают участие гексозы, пентозы, и уроновые кислоты. В составе ФК выявлены глюкоза, рамноза, галактоза, ксилоза, уроновые кислоты [435], а также ароматические и гетероциклические соединения, углеводные, протеидные и углеводородные структурные фрагменты. В молекулах ФК, в отличие от ГК, преобладают алифатические соединения, в том числе аминокислотные и углеводные фрагменты, поэтому ФК гидролизуются полнее, чем ГК [12, 89, 262, 727].

В гумине высоко содержание мало измененных компонентов отмерших остатков биоты [570] и органо-минеральных комплексов [596]. Эта группа ГВ обогащена фрагментами лигнина и длинноцепочечными алифатическими полиметиленами. В гумине лигнин выступает главным источником ароматических соединений, а алкильные фрагменты образуются при полимеризации липидов [562].

Имеются данные [691] о том, что полисахариды в гуминах более кристаллические, чем в отмерших остатках растений. Полисахариды в гуминах находятся в кристаллоподобном состоянии благодаря увеличению числа ковалентных связей [664]. Кроме того, в состав гумина входят продукты окислительной деградации ГК и отмершие остатки биоты с одновременным выборочным сохранением алкильной составляющей [595]. Существует мнение [695], что химическая структура гуминов и ГК сходна, но гумины содержат больше алкильных фрагментов.

По мнению Дж. П. Мартина и К. Хайдера [633], ГК — сложный полимер, состоящий из различных фенольных соединений, белков, аминокислот и, возможно, некоторых полисахаридов. Гипотетическая молекула ГК, структура которой разработана Ф. Стивенсоном [762], включает в себя кроме ароматических соединений пептид и углевод. Р. Г. Свифт [766] полагает, что в состав ГВ наряду с различно замещенными ароматическими и алифатическими фрагментами входят, хотя и в меньшем количестве, углеводы и пептиды.

Меланины также представляют собой сложные гетерополимеры, различающиеся как набором мономерных единиц, так и видами связей: в них преобладают полисопряженные связи [216]. Большая часть продуктов пиролиза меланинов, выделенных из четырех грибных культур, происходила из протеинов и полисахаридов [716].

Как считают Н. П. Елинов и Н. А. Юрлова [126], черные меланины (более «старые») — сложный комплекс, состоящий из хромогена, белка и полисахаридов, а коричневые меланины (более «молодые») — из хромогена и белка. Обнаружено [353], что в процессе развития культуры *Aurebasidium* (*Pullularia*) *pullulans* Arnaud (De Bary) относительное содержание белка в меланиновых пигментах уменьшалось почти в два раза, при этом полисахаридные образования в меланиновом пигменте появлялись на сравнительно поздней стадии и только в высокомолекулярной фракции.

Сравнение ряда свойств ГК и меланопротеидов грибов позволило Д. Г. Звягинцеву и Т. Г. Мирчинк [134] прийти к выводу о почти полной идентичности этих веществ. И те и другие представляют собой гетерогенные полимерные соединения, которые включают бензольные и индольные кольца, углеводную часть и полипептиды, имеют одинаковый элементный состав, сходные молекулярные массы и характеризуются одинаковыми свойствами: растворимостью, окраской, спектрами поглощения, оптической плотностью, парамагнитными особенностями, набором аминокислот. Приведенные данные дают возможность считать пигменты грибов основным источником ГК почв. Хотя ГК представляют собой очень сложную смесь веществ, включающую различные компоненты, доминирующее положение среди них занимают меланопротеиды грибов [134].

Таким образом, из вышеизложенного следует, что ГВ — это нерегулярные гетерополимеры в основном арилгликопротеидной природы (рис. 13).

По мнению В. Флайга [528], химический состав ГВ зависит не только от набора молекул, из которых образуются ГВ (например, структурных фрагментов лигнина, состава аминокислот и

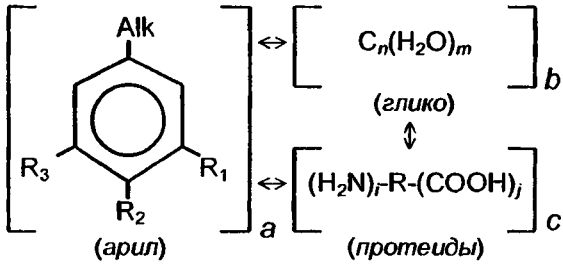


Рис. 13. Гуминовые вещества — арилгликопротеидные гетерополимеры:

Alk — алкилы, R_1, R_2, R_3 — заместители: *a*, *b*, *c* — коэффициенты пропорции гетерогенных мономеров

других органических соединений, синтезированных микроорганизмами и участвующих в гумификации), и от влияния неорганических почвенных коллоидов или соединений тяжелых металлов и т. д., но и от условий выделения. Сопоставление спектров электронного парамагнитного резонанса веществ разного происхождения и их изменений после гидролиза, окисления и восстановления позволило Г. А. Миндерману [646] сделать заключение, что ГК не являются гомогенными полимерами и в их составе можно выделить разные компоненты. Как считает Р. Тейт III [355], ГК не содержат никакой повторяющейся субъединицы и представляют собой *рандомизованные* полимеры, содержащие разнообразные ароматические фрагменты. В. Зихман [815] также полагает, что ГВ не могут быть химически однородными соединениями. По свидетельству И. Д. Комиссарова [160] регулярная молекулярная структура ГК различных почв, торфов и ископаемых углей не имеет существенных отличий. Тем не менее ГВ, несмотря на известную неоднородность химического состава, представляют собой особый класс веществ, характеризующийся общим принципом молекулярного строения и сходством свойств [106, 111, 173, 174, 194, 257, 529, 815].

2.4. КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

С позиций современной коллоидной химии [387, 388] *диспергированные* частицы, диаметр которых находится в интервале от 1 до 10^3 нм, являются коллоидными дисперсиями. Согласно данным, приведенным Н. К. Бреди и Р. Р. Вейл [467], диаметр *коллоидов* ГВ находится в этом же интервале: он составляет 10^2–10^3 нм.

У веществ в коллоидном состоянии появляются новые «особенные» свойства. Во-первых, в этом состоянии значительная доля всех молекул находится на поверхности раздела фаз; во-вторых, молекулы коллоидных дисперсий обладают избыточной свободной энергией [387]. Поэтому ГВ как коллоидные дисперсные системы также должны обладать некоторыми специфическими свойствами, в частности электроповерхностными и поверхностно-активными.

2.4.1. Электроповерхностные свойства

Электроповерхностные свойства ГВ, проявляющиеся, например, в их сорбционной и ионообменной способностях, объясняются появлением на поверхности дисперсной фазы *двойного электрического слоя* (ДЭС). Этот слой образуется спонтанно, и его появление обусловлено диссоциацией кислотных функциональных групп ГВ в водных средах [60, 198, 207, 349, 778]. Частицы дисперсной фазы вместе с двойным электрическим слоем в полярной жидкости (в частности, в воде) образуют мицеллу (ДЭС-мицеллу[12]) [79]. Электроповерхностные явления играют важную роль в конформационных изменениях и агрегации макроионов ГВ, а также в коллоидной устойчивости этих специфических органических соединений как *дисперсных систем* [778]. Кроме того, заряд и поверхностная проводимость частиц биокосных тел обусловлены наличием в их составе ГВ и неорганических ионов [207].

---

[12] В коллоидной химии термин «мицелла» трактуется двояко. В одном случае под мицеллой понимаются частицы дисперсной фазы вместе с двойным электрическим слоем, в другом — самопроизвольно образовавшиеся ассоциаты молекул (ассоциированные мицеллы). Термином «ДЭС-мицелла» обозначают частицы с двойным электрическим слоем.

Известно [239], что при контакте с жидкой фазой поверхность диспергированных частиц, как правило, приобретает электрический заряд. Он возникает в результате адсорбции ионов из жидкой фазы или электролитической диссоциации поверхностного слоя дисперсной фазы. Адсорбция ионов и электролитическая диссоциация зависят от площади поверхности частиц, и поэтому результирующий электрический заряд особенно существен для мелкодисперсных коллоидных частиц. Дисперсные частицы способны электростатически связывать ионы из раствора или адсорбировать молекулы растворителя (сольватироваться), в результате чего и формируются ДЭС-мицеллы (рис. 14).

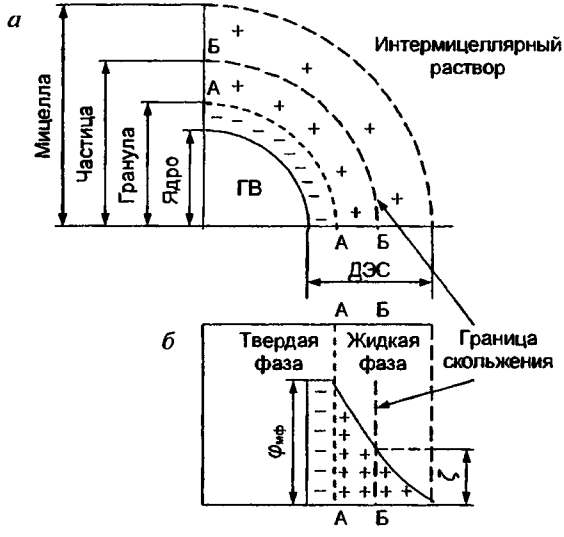


Рис. 14. Строение ДЭС-мицеллы гуминовых веществ и ее двойного электрического слоя (по: Н. И. Горбунов, 1967; В. И. Слесарев, 2001):

а — схема строения ДЭС-мицеллы; *б* — схема строения двойного электрического слоя; ГВ — гуминовые вещества; ДЭС — двойной электрический слой; АА — граница раздела между твердой и жидкой фазами; ББ — граница скольжения между адсорбционной и диффузионной частями ДЭС-мицеллы; $\varphi_{мф}$ — межфазный потенциал; ζ — электрокинетический потенциал

Ядро ДЭС-мицелл ГВ, как считает Н. И. Лактионов [198], представляет собой сложный по химическому составу гидрофобный органический радикал[13]. Последний окружен гидрофильными функциональными группами, обусловливающими образование слоя потенциалопределяющих ионов. Гранула ДЭС-мицеллы ГВ, в соответствии с точкой зрения Н. И. Горбунова [79], представляет собой ядро и слой потенциалопределяющих ионов и имеет отрицательный заряд [55, 79, 174, 197, 198, 207, 389, 478], создаваемый ионизированными кислотными группами (рис. 14). Именно отрицательный заряд ГВ приводит к образованию катионообменных (активных) центров [766].

Как следует из теории коллоидной химии, ДЭС-мицеллы лиофильных *золей* приобретают заряды в результате диссоциации ионогенных поверхностных участков [239]. Вблизи заряженной поверхности гранулы группируются противоионы (рис. 14). Последние компенсируют заряд твердой фазы (гранулы) и находятся в жидкой фазе ДЭС-мицеллы. Одни противоионы вследствие действия адсорбционных и электростатических сил плотно прилегают к поверхности гранулы мицеллы, отчасти компенсируя ее заряд. Эти противоионы входят в состав плотного адсорбционного слоя и называются «связанными» или «неподвижными» [329]. Энергия связи противоионов как функция концентрации фиксированных ионов возрастает по мере роста последней [62]. Компенсирующий заряд в ДЭС молекул ГВ состоит из противоионов, которые проникают в ароматическую сеть структурных образований этих соединений и ко-ионов, которые из нее выталкиваются [778].

Неподвижный слой компенсирующих ионов вместе с гранулой образует частицу ДЭС-мицеллы (рис. 14). Другие (оставшиеся) противоионы подвижны и вследствие диффузии располагаются вокруг частицы. Эти противоионы вместе со своими сольватными (гидратными) оболочками образуют диффузный слой[14] компенсирующих ионов. В зависимости от условий толщина

[13] В данном случае под радикалом понимается химически инертная часть молекулы, не изменяющаяся в конкретной реакции.

[14] Диффузный слой противоионов ДЭС-мицеллы называют также подвижным или свободным [329].

диффузного слоя может составлять от нескольких нанометров до сотен микрометров [387]. Частица вместе с окружающим ее диффузным слоем сольватированных противоионов образует ДЭС-мицеллу (рис. 14). Показано [61], что толщина диффузного слоя противоионов зависит от содержания ионогенных групп, способных к диссоциации в данных условиях, а также от степени набухания в воде, плотности и диэлектрической проницаемости ионита.

Согласно представлениям Н. И. Гамаюнова [60], при помещении ГВ в воду происходит набухание (ограниченное растворение) последних, т. е. молекулы полярного растворителя (в частности, воды) проникают в межмолекулярное пространство макромолекул этих специфических веществ. К набухшей частице неприменимы положения коллоидной химии, которые основываются на четком разделении границы фаз и поверхностных явлений в зоне контакта фаз. В данном случае теряют физический смысл понятия «фаза» и «мицелла», нет и границы раздела фаз. В процессе набухания происходит резкое увеличение диэлектрической проницаемости набухшей частицы, что влечет за собой уменьшение энергии взаимодействия между катионами и связанными анионами — диссоциированными ионогенными группами. Вследствие этого увеличивается степень их диссоциации. Катионы водорода (в случае диссоциации карбоксильных групп) некоторое время находятся в состоянии броуновского движения внутри набухшей частицы. Затем катионы вновь подходят к карбоксилат-ионам на расстояние наибольшего сближения и рекомбинирует с ними. Полной рекомбинации не происходит, так как катионы и связанные анионы гидратированы. Расстояние наибольшего сближения составляет 0,3 нм. Энергия взаимодействия пары катион–анион и соответственно время сорбции катиона зависят от этого расстояния, диэлектрической проницаемости среды и влияния окружающих свободных и связанных анионов. Часть катионов вследствие теплового движения может выходить за пределы контура матрицы во внешний раствор. Внутренний тонкий слой частицы, контактирующий с раствором, становится электроотрицательным. Под воздействием этого заряда катионы удерживаются во внешнем растворе вблизи матрицы и образуют тонкий диффузный слой, который компенсирует поверхностный

отрицательный заряд матрицы. Радиальное (для случая сферической частицы) распределение потенциала описывается двумя сопряженными уравнениями Пуассона [60].

Сольватная оболочка ДЭС-мицеллы лиофильных золей состоит из слоев ориентированных молекул растворителя. Эта оболочка стабилизирует частицы золя, препятствуя его агрегации. При добавлении небольших количеств нейтральных солей происходит разрушение сольватной оболочки. Освобожденные от стабилизирующей оболочки коллоидные частицы образуют друг с другом агрегаты и выпадают в осадок из раствора, т. е. происходит их *высаливание*. Этот эффект обратим, и при разбавлении раствора или удалении добавленного электролита диализом коллоидные частицы вновь переходят в раствор [239]. Эффект высаливания можно объяснить связыванием молекул воды благодаря электростатическому притяжению между заряженным ионом и молекулой воды, обладающей большим *дипольным моментом* (преобладают взаимодействия между ионом и растворителем). Происходит эффективное «удаление» молекул воды, и они становятся не доступными для сольватации макромолекул. При высокой концентрации соли с ионами «связано» столько воды, что эффективная концентрация макромолекул увеличивается и они осаждаются из раствора [226]. С увеличением концентрации солей электролитов в растворе поверхностный потенциал частиц ГВ уменьшается, а двойной слой сжимается. По всей видимости, катионы адсорбируются отрицательно заряженными функциональными группами ГК, что приводит к нейтрализации заряда. Таким образом, с уменьшением электростатического отталкивания между частицами ГК повышается агрегация этих соединений [620]. Высаливающее действие используется при фракционировании ГВ [259, 267].

Совокупность потенциалопределяющих ионов и обоих слоев противоионов ДЭС-мицеллы образует двойной электрический слой (рис. 14). По мнению Д. А. Фридрихсберга [387], двойной электрический слой ионов и скачок электрического потенциала на границе раздела двух фаз играют важную роль не только в адсорбции ионов и ионном обмене, но и в поляризационных, электродных, электрокапиллярных и электрокинетических процессах, в массо- и энергообмене в капиллярно-пористых телах, а также в

процессах, связанных с электростатическими силами взаимодействия дисперсной системы.

Как считает Н. И. Гамаюнов с соавтоами [61], образовавшееся вокруг ассоциата ГВ электрическое поле генерируется поверхностными и объемными зарядами, обусловленными диффузией противоионов. Однако в связи с тем что в формировании диффузного слоя участвуют ионогенные группы, находящиеся внутри частиц ГВ, снижение потенциала в нем (в отличие от описанного в классической теории Гуи–Чепмена–Штерна) имеет место по обе стороны от внешнего контура частиц [61].

В ДЭС-мицелле различают два потенциала (рис. 14): межфазный ($\varphi_{мф}$) и электрокинетический, или дзета-потенциал (ζ –потенциал). Значение межфазного потенциала зависит от природы твердой фазы, а также от заряда и концентрации потенциалопределяющих ионов, адсорбированных на твердой фазе [329]. Выявлено [61], что величина граничного потенциала, как и толщина диффузного слоя противоионов, зависит от содержания ионогенных групп, способных к диссоциации в данных условиях, а также от величины набухания в воде, плотности и диэлектрической проницаемости ионита. Дзета-потенциал — одна из важнейших электроповерхностных характеристик ГВ [207]. Электрокинетический потенциал частиц ГК существенно зависит от способности к диссоциации функциональных групп, входящих в состав этих веществ, а также от содержания этих групп в единице массы ГК [62]. Значение ζ –потенциала определяется толщиной диффузионного слоя: чем она меньше, тем меньше и дзета-потенциал. Толщина диффузионного слоя, в свою очередь, зависит от концентрации противоионов и их заряда. Чем выше заряд противоионов и больше их концентрация, тем больше противоионов находится в прочно связанном («неподвижном») слое компенсирующих ионов и меньше в диффузном слое. Это приводит к уменьшению дзета-потенциала [329].

Однако определения только величины дзета-потенциала недостаточно для установления количественных зависимостей между электроповерхностными параметрами капиллярно-пористых систем, ионообменными и сорбционными характеристиками. Дзета-потенциал связан лишь с диффузной частью двойного электрического слоя, в то время как обменная сорбция охватыва-

ет все слои внешней обкладки, т. е. диффузную и потенциалопределяющую части компенсирующих ионов [207].

Другая важная характеристика, используемая для оценки электроповерхностных свойств дисперсных систем, — поверхностная проводимость (χ_s), которая характеризует весь двойной электрический слой и обусловлена подвижностью избыточных ионов. Дзета-потенциал и поверхностная проводимость зависят от природы границы раздела, величины пор, температуры, концентрации электролита в растворе и др. В водной среде молекулы ГК набухают, хотя и ограниченно, при этом больше половины карбоксильных и часть других ионогенных групп набухших ассоциатов ГК диссоциируют и участвуют в ионном обмене. Диффузия катионов из раствора, находящегося внутри набухшей матрицы (каркаса) ассоциатов ГК, во внешний раствор приводит к тому, что такие ассоциаты теряют электронейтральность. По мере увеличения концентрации электролита, содержащего одновалентные катионы, в ассоциатах ГВ происходит закономерное понижение величины электрокинетического потенциала (по абсолютным значениям), а в системе гумат алюминия – хлорид алюминия (Al–ГВ + $AlCl_3$) с увеличением содержания электролита происходит не только снижение дзета-потенциала, но и перезарядка частиц ГВ [207]. Ионы кальция и трехвалентного железа также могут вызвать перезарядку ассоциатов ГВ [60].

Н. К. Крупским и Н. И. Лактионовым [188] было найдено не известное ранее свойство ГВ — способность необратимо адсорбироваться на отрицательно заряженных твердых поверхностях. В дальнейшем оказалось [198], что таким свойством обладают лишь ГВ, насыщенные катионами щелочных и щелочно-земельных металлов. Препараты гумусовых кислот, в которых эти катионы замещены протонами обработкой сильными минеральными кислотами или диализом, теряли способность необратимо адсорбироваться на отрицательно заряженных адсорбентах.

На схеме (рис. 15), предложенной Н. И. Лактионовым [198], представлена ДЭС-мицелла ГВ, состоящая из двух половинок: верхняя — для случая, когда противоионы в основном представлены катионами водорода, а нижняя — когда ГВ насыщены катионами щелочных и щелочно-земельных металлов (например, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}).

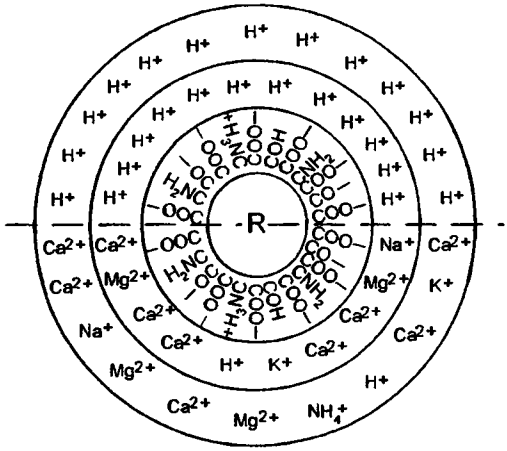


Рис. 15. Схематическое изображение строения ДЭС-мицеллы ГВ (по: Н. И. Лактионов, 1982):

R – гидрофобный органический радикал (гидрофобная часть ГВ)

Данная схема строения ДЭС-мицеллы ГВ принципиально отличается от ранее описанных. Во-первых, на ней отражена необходимость содержания в ГВ азотсодержащих соединений (например, $-NH_2$). Во-вторых, ядро ДЭС-мицеллы ГВ представлено углеводородным комплексом, где молекулы фенольных соединений (включая хиноны) агрегированы *силами Ван-дер-Ваальса*. По мнению Н. И. Лактионова [197], гуминовые вещества по комплексу характерных признаков наиболее соответствуют дисперсным системам, известным как коллоидные поверхностно-активные вещества, свойства которых обусловлены ионогенными функциональными группами, составляющими периферическую часть ДЭС-мицелл ГВ.

2.4.2. Поверхностно-активные свойства

Одни участки молекул ГВ могут быть гидрофильными, а другие — гидрофобными, их соотношение определяет свойства соединения и межмолекулярное взаимодействие вещества и среды [197, 198, 230, 262, 766, 782]. Если вещество и среда близки по

строению молекул или молекулы вещества активно взаимодействуют со средой, например образуют водородные связи, то это свидетельствует о гидрофильности вещества, при слабом взаимодействии — о гидрофобности. Органические вещества *дифильного* (или *амфифильного*) характера (т. е. имеющие гидрофильные и гидрофобные части молекул) способны адсорбироваться на поверхности раздела двух фаз, образуя мономолекулярный слой — «частокол Лэнгмюра», и вследствие этого они могут снижать поверхностное натяжение [329, 387, 388]. По этой же причине — наличию гидрофильных и *липофильных* (гидрофобных) участков в молекулах — Н. И. Лактионов [197] отнес ГВ к поверхностно-активным веществам. Ранее Ф. В. Чухров [426] связывал агрегатную устойчивость почвенной дисперсной системы с действием органического вещества, аналогичного действию поверхностно-активных веществ.

Поверхностная активность представляет собой силу, удерживающую вещество на поверхности и рассчитанную на единицу гиббсовской адсорбции. Молекулы ориентируются таким образом, что их лиофильные части обращены к растворителю. Это обеспечивает резкое снижение поверхностного натяжения до значений, меньших критического. На границе двух несмешивающихся жидкостей, например воды и какого-либо неполярного органического соединения, полярные части молекул поверхностно-активных веществ будут обращены в водную среду, а неполярные радикалы — в органическую (жироподобную) [388]. Напомним, к основным свойствам коллоидных поверхностно-активных веществ относятся [388]:

1) высокая поверхностная активность;

2) способность к самопроизвольному мицеллообразованию — образованию лиофильных коллоидных растворов при концентрации поверхностно-активных веществ выше некоторого определенного значения — критической концентрации мицеллообразования;

3) способность к солюбилизации — резкому увеличению растворимости веществ в растворах поверхностно-активных веществ вследствие их «внедрения» внутрь структурированной мицеллы;

4) высокая способность стабилизировать различные дисперсные системы.

Рядом исследователей [521, 549, 564, 681, 682, 743, 778, 809] экспериментально установлено, что ГВ представляют собой поверхностно-активные вещества. Так, американскими исследователями [521] было найдено, что с уменьшением молекулярной массы структурных единиц ГК происходит ослабление их *детергентных* свойств. Японскими учеными [586] выявлено, что снижение поверхностной активности ГК при уменьшении молекул происходит вследствие нарушения гидрофильнолипофильного баланса. Кроме того, амфифильная природа ГВ значительно зависит от ионной силы и pH раствора. Так, поверхностное натяжение растворов ГВ уменьшается с увеличением концентрации электролита [778, 782]. Считается [778], что при высоких значениях pH функциональные группы полностью ионизированы, однако было установлено [782], что при pH ~ 6 молекулы ГК в значительной степени анионны и довольно гидрофильны. Показано [47, 586, 782], что ГВ обладают достаточно высокой поверхностной активностью.

Самопроизвольное мицеллообразование (образование структурированных мицелл) ГВ можно наблюдать при подкислении щелочного раствора, содержащего только ГК или смесь ГК с ФК (при концентрации гумусовых кислот не менее 0,1 мг/мл по углероду) [289]. В этом случае наиболее агрегативно неустойчивая часть ГВ — гуминовые кислоты — вследствие самопроизвольно происходящих процессов *конформации* и укрупнения частиц выпадает в осадок. М. М. Кононова [174] также считала, что при низких значениях кислотности (pH ~ 1–2) ГК ассоциируются в агрегаты. В. Рочусом [710] при использовании ультрафильтрации было показано, что изменение величины водородного показателя раствора с 4 до 12 приводило к уменьшению доли наиболее высокомолекулярной фракции торфяных ГК. Уменьшение pH раствора значительно увеличивает агрегацию ГК в результате образования водородных связей и/или подавления отталкивания между структурными единицами ГК [620, 757, 778, 782].

Мицеллообразование изменяет *реологические* свойства системы, в итоге жидкие смеси, содержащие ГВ, становятся более

вязкими, а течение их замедляется. Помимо этого укрупнение частиц ГВ приводит, например, к увеличению мутности и уменьшению осмотического давления раствора [207]. Причем полимеры ГК, достаточно амфифильные, под воздействием катионов принимают определенную *конфигурацию*, что делает устранение воды из агрегата энергетически выгодным в точке помутнения [782]. Способностью к мицеллообразованию обладают не все поверхностно-активные вещества, а только имеющие оптимальную величину гидрофильно-липофильного баланса для данного растворителя [329]. Псевдомицеллы ГВ проявляют детергентные свойства при взаимодействии с гидрофобным органическим материалом. Для эффективного взаимодействия ГВ с гидрофобным органическим материалом необходимо, чтобы гуминовые полимеры были достаточно длинными, гибкими и амфифильными [782].

В поровом пространстве внутри ассоциатов молекул ГВ может происходить солюбилизация как неорганических [799], так и гидрофобных органических соединений, например пестицидов [733, 753]. Как известно [388], способ включения молекул *солюбилизата* в коллоидные мицеллы в водных растворах зависит от природы вещества. Возможно три способа:

1) неполярные углеводороды, внедряясь в мицеллы, располагаются в углеводородных ядрах мицелл;

2) полярные органические вещества (спирты, амины, кислоты) встраиваются в мицеллу между молекулами поверхностно-активных веществ так, чтобы их полярные группы были обращены к воде, а липофильные части молекул ориентированы параллельно углеводородным радикалам;

3) молекулы солюбилизата, например фенола, не проникают внутрь мицелл, а закрепляются на их поверхности.

При солюбилизации неполярных углеводородов в ядрах мицелл углеводородные цепи раздвигаются, в результате мицеллы увеличиваются. Солюбилизация в водных растворах поверхностно-активных веществ обычно увеличивается с повышением гидрофобности поверхностно-активных веществ и гидрофильности солюбилизата [388].

Гуминовые вещества способны стабилизировать дисперсные системы [207]. Так, в частности, водные растворы гуматов натрия используются в качестве стабилизаторов глинистых суспензий при буровых работах [32, 316]. Существует мнение [483], что ГВ оказывают влияние на присоединение воды глинами.

Кроме поверхностной активности, непосредственно определяющей адсорбционную способность поверхностно-активных веществ, другой важной характеристикой коллоидных поверхностно-активных веществ является *гидрофильно-липофильный баланс* (соотношение между гидрофильными свойствами полярной группы и липофильными свойствами углеводородного радикала). Он зависит от состава и структуры поверхностно-активных веществ, в частности от соотношения между гидрофильными фрагментами (например, полярными группами) и липофильными фрагментами (например, углеводородными радикалами). Каждая структурная единица вносит свой вклад в гидрофильно-липофильный баланс. Так, гидрофильные группы: –COOH, –COONa и –COOK, а липофильные (гидрофобные): =CH–, $-CH_2-$, $-CH_3$ и =C= [388]. Кроме того, вклад боковых гидрофобных радикалов в гидрофильно-гидрофобный баланс дифильной молекулы различен, он зависит от длины молекулы. Так, доля гидрофобности меньшего по размеру бокового радикала, отнесенная к единице длины, меньше, чем таковая более длинного гидрофобного «хвоста», поскольку, по мнению Э. Маршелла [226], углеводородные цепочки в одной молекуле взаимодействуют друг с другом.

Гидрофобные свойства ГВ могут быть обусловлены содержащимися в их составе углеводородными фрагментами (алканами и алкенами, например, в виде жирных кислот) или бензол-углеводородными соединениями (аренами, например, фрагментами молекул лигнина, ароматическими аминокислотами). В свою очередь, гидрофильные свойства ГВ определяются полярными функциональными группами (спиртовыми и фенольными гидроксилами, а также карбоксилами, карбонилами и др.).

На наш взгляд, разделение смеси гумусовых кислот на ГК и ФК также связано с гидрофильно-гидрофобным балансом амфифильных молекул ГВ. Известно (см. [388]), что гидрофильность

карбоксильной группы (–COOH), замещенной ионом водорода, на порядок ниже таковой, но содержащей катионы натрия или калия (–COONa и –COOK). При подкислении (до pH ~ 1–2) достаточно концентрированного щелочного раствора гумусовых кислот ($C_{орг} \geq 0,1$ мг/мл) происходит замещение ионов натрия и калия на ион водорода в кислых функциональных группах и гидрофильно-гидрофобный баланс ГК еще больше сдвигается в гидрофобную сторону. В результате ГК теряют свою агрегативную устойчивость и выпадают в осадок. Выявлено [289], что при относительно невысоком содержании гумусовых кислот (например, при $C_{орг} \leq 0,01$ мг/мл) подкисление не приводит к ассоциации отдельных молекул и в растворе находятся только ФК.

* * *

Таким образом, гуминовым веществам присущи все основные свойства коллоидных поверхностно-активных соединений, причем они должны быть ярче выражены у ГК, чем у ФК. Данное утверждение основано на том, что ГК по сравнению с ФК содержат меньше кислородсодержащих функциональных групп и больше ароматических соединений (см. 2.2; 2.3). Иными словами, гидрофильно-липофильный баланс ГК сдвинут в гидрофобную сторону, а ФК — в гидрофильную.

На наш взгляд, поверхностная активность является важным характеристическим свойством специфических органических соединений — ГВ. Дифильные молекулы отличаются от полностью лиофильных или лиофобных молекул анизометричной формой[15]. Это приводит не только к геометрической *анизотропии*, но и к анизотропии во взаимодействии дифильных молекул с фазами различной полярности. Такие особенности не только сохраняются, но и усиливаются при переходе от отдельных молекул к их ассоциатам [329].

[15] Форма, характеризующаяся сильно увеличенными размерами вдоль одной или двух осей соответственно.

2.5. МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ

Специфическая особенность ГВ — их гетерогенность, т. е. неоднородность состава и свойств отдельных фракций в пределах каждой группы гумусовых кислот при сохранении общего типа строения, характерного для них в целом [8, 9]. В функциональной зависимости от *гетерогенности* химического состава фракций находится разнородность гумусовых кислот по молекулярным массам [14]. Для подтверждения приведем несколько примеров.

Так, на основе определения молекулярно-массового распределения ГК было установлено, что максимальная гетерогенность и наибольшие различия в химическом составе выявлены в группе молодых ГК и что наименее гетерогенны ГК чернозема [11]. С уменьшением молекулярной массы ГК возрастает концентрация парамагнитных центров [31, 347]. С увеличением возраста ГК в них наблюдается уменьшение доли наиболее высокомолекулярной фракции и увеличение доли относительно низкомолекулярной [421]. В ряду гумин – ГК – ФК средневзвешенная молекулярная масса структурных единиц снижается [766].

К. М. Гошем и М. Р. Вильямс [541] при определении молекулярно-массового распределения гумусовых кислот (без разделения на ГК и ФК) было выявлено, что с увеличением периода развития почвы доля самых крупных молекул уменьшается, а доля средних молекул — увеличивается. Х. А. Суербаевым с соавторами [350] обнаружено, что соединения фосфора связаны в большей степени с низкомолекулярными фракциями ГК низинной торфяной почвы. Так, на долю фракции ГК молекулярной массой < 50 кДа (составляющей 35 % от общего количества) приходится 62 %, а на долю фракции ГК молекулярной массой < 100 кДа (составляющей 51 % от общего количества) — 69 % связанного фосфора. Как было получено В. А. Раскатовым с соавторами [304, 305], с повышением молекулярной массы ФК в них увеличивается количество общего азота. При переходе от низкомолекулярной фракции ФК к высокомолекулярной доля алифатических аминокислот возрастает, а доля ароматических и гетероциклических уменьшается [305]. По данным Г. Шарпенсила [721], радиоуглеродный возраст фракций ГК, выделенных из горизонта Bh (40–55 см) подзола и горизонта Ah (40–50 см) лес-

ного чернозема, с молекулярной массой больше 30 кДа был почти в два раза ниже, чем из фракций с меньшей молекулярной массой.

С помощью фракционирования ГВ болотных вод посредством гель-проникающей хроматографии и последующим анализом фракций с помощью ^{13}C-ЯМР спектроскопии и пиролиз-газовой хромато-масс-спектрометрии удалось получить следующие результаты [746]:

1) фракции с низкой (< 5 220 Да) и высокой (> 74 830 Да) молекулярной массой содержали менее разветвленные алифатические цепи, чем фракции ГК с промежуточной молекулярной массой;

2) углерод в составе спиртовых гидроксилов (главным образом, углеводной природы) доминировал во фракции с самой высокой среднестатистической молекулярной массой, а атом углерода, входящий в карбоксильную группу, преобладал в молекулах массой 2 800–8 270 Да;

3) на долю кислорода, входящего в полиоксиэфиры или ненасыщенные эфиры, приходилось до половины его содержания в ГВ с низкой молекулярной массой (< 2 900 Да);

4) компоненты, родственные лигнину, концентрировались во фракции молекулярной массой 74 830–27 930 Да (при отсутствии разнообразных источников лигнина эти данные могут свидетельствовать, что разрушение лигнина осуществляется селективно — по слабым связям);

5) ФК более однородны — фракции с различными молекулярными массами имеют подобные структуры [746].

Для фракций ФК, выделенных из торфа, найдено, что со снижением молекулярной массы происходит как возрастание содержания карбоксильных и фенольных групп, так и увеличение кислотности за счет карбоксильных групп. В дополнение к этому выявлено, что уменьшение молекулярной массы фракций ФК сопровождается некоторыми структурными изменениями и постепенным увеличением содержания карбоксильных групп на бензольных кольцах [487]. Для трех фракций гумусовых кислот, выделенных из различных типов почв, установлено [215], что чем выше молекурная масса ГВ (смеси ГК + ФК), тем ниже их агрегативная неустойчивость.

И. А. М. Апельквистом (цит. по [566]) во фракциях ГК с разной молекулярной массой (5–20, 20–100, > 100 и > 150 кДа) было выявлено увеличение емкости катионного обмена при снижении кислотности (увеличении значений pH). Комментируя эти данные, М. Г. Б. Хиз [566] высказал соображение, что наиболее высокомолекулярные фракции ГК содержат больше сильных кислотных групп, чем относительно низкомолекулярные фракции этой же группы гумусовых кислот. Данный факт, по мнению этого же автора, подтверждает, что у более ароматических карбоновых кислот активируются гидроксильные группы в позициях 2 и/или 4 бензольного кольца. Утверждение базируется на том, что в более высокомолекулярных фракциях содержится больше ароматических карбоновых кислот. Кроме того, с помощью ^{1}H-ЯМР-спектроскопии было отчетливо продемонстрировано, что в ароматических структурах более высокомолекулярных фракций ГК находятся фенолы. Следует добавить, что перед всеми анализами ГК растворяли в 1 %-ном растворе ДМСО-HCl[16], затем сорбировали на смоле *XAD*-8[17], после промывки осадка ГК растворяли в водном растворе (0,1 моль/л) едкого натра. Очистка на смоле *XAD*-8 позволяет отделять от ГК нековалентно связанные с ними примеси, содержащие углеводы и аминокислоты. Ранее было установлено [31, 241], что в наиболее высокомолекулярную фракцию ГК входят более алифатические, менее окисленные вещества. Эти фракции также содержат меньше кислых групп, чем относительно низкомолекулярные. Как считают Е. Томбач и Дж. А. Райс [778], с уменьшением величины молекул ГВ количество кислородсодержащих групп на единицу массы этих веществ увеличивается.

Противоречие между данными, приведенными М. Г. Б. Хизом [566], и результатами, полученными, например, А. В. Назаровой [241] и Н. Н. Бамбаловым с сотрудниками [31], на наш взгляд, может объясняться разными методами пробоподготовки ГК перед фракционированием. Кроме того, как считает И. В. Перминова [275], при фракционировании ГВ с помощью

---

[16] ДМСО — диметилсульфоксид, HCl — соляная кислота.

[17] *XAD*-8 — макропористая (диаметр пор — 25 мкм) неионообменная смола, выполняющая функции сорбента.

гель-хроматографии, необходимо компенсировать электростатические и гидрофильно-гидрофобные взаимодействия, которые могут возникать между гумусовыми кислотами и матрицей геля и существенно влиять на получаемые результаты. Компенсация указанных эффектов достигается правильным выбором *элюента*. В качестве элюента может использоваться, например, фосфатный буферный раствор.

Различия в молекулярно-массовом распределении ГВ вызваны не только неоднородностью состава гумифицирующихся органических остатков, но и стадийностью процессов гумификации, различием условий, в которых они протекают, а также реакциями взаимодействия образующихся гумусовых кислот с компонентами минеральной части почвы [14]. И. Д. Комиссаров и Л. Ф. Логинов [166], проанализировав многочисленные попытки определения молекулярных масс ГВ (в частности, ГК) разнообразными методами, пришли к выводу, что большинство классических методов непригодно для определения молекулярной массы гумусовых веществ вследствие принципиальных и технических ограничений. Это относится к методам, основанным на эбулиоскопических[18] и криоскопических[19] измерениях, осмометрии и потенциометрии. Как считают указанные авторы, более достоверными методами могут быть ультрацентрифугирование, светорассеяние и гель-проникающая жидкостная хроматография (гель-фильтрация), которые широко применяются в молекулярной химии.

По мнению А. Пикколо с соавторами [682], молекулярная масса ГВ, выделенных из разных природных объектов, находится в очень широком диапазоне: от $5 \cdot 10^2$ (например, ГВ, входящие в состав вод) до 10^6 Да (например, почвенные гумусовые кислоты). Данное явление связано с рядом причин. Во-первых, с вариабельностью биохимического состава источников гумификации и химической неоднородностью ГВ. Во-вторых, с тем, что до сих пор не существует единого мнения относительно того, являются ли ГВ огромными полимерными макромолекулами или ассоциатами, состоящими из относительно небольших молекул.

[18] Метод основан на определении точки кипения вещества.

[19] Метод основан на определении точки плавления вещества.

В-третьих, проблема связана с разной чувствительностью тех методов, с помощью которых обычно определяют молекулярные массы ГВ (например, основанных на определении температуры замерзания, давления пара, светорассеяния, а также осмотической силы и седиментации). В-четвертых, с отсутствием модельных смесей с известными составом и молекулярной массой, которые могут использоваться как градуировочные стандарты [682].

Ранее на основании расчета молекулярных масс по скорости диффузии молекул ГК, выделенных из горизонта А1 подзола, в полиакриламидном геле также было найдено [781], что молекулярная масса отдельных фракций составляла от 1 700 до 1 066 400 Да. Широкий диапазон молекулярных масс, конечно, связан с изменением величины структурных единиц ГВ, но зависит также от формы и конформации молекул ГВ [766]. Большие расхождения в значениях молекулярных масс ГВ могут быть также связаны и с особенностями поведения гумусовых кислот в момент их исследования [262, 275, 674–676, 766]. Так, увеличение концентрации щелочи в растворах, используемых для извлечения гумусовых кислот из природных объектов, приводит к снижению молекулярной массы, что, по-видимому, обусловлено гидролитическим обрывом боковых фрагментов нерегулярной структуры [166]. К. Гошем и М. Шнитцером [540] было установлено, что ГК и ФК ведут себя подобно сфероколлоидам при высокой концентрации образца, низкой величине pH или в присутствии значительного количества электронейтральных электролитов. При малой концентрации образца, при относительно низкой ионной силе и при более высоких значениях pH гумусовые кислоты принимают разветвленную форму линейных коллоидов.

Добавление в раствор неионных *детергентов*, например Тритона *X*-100 [428, 429], препятствует ассоциации молекул гумусовых кислот и противостоит взаимодействию ГВ с матрицей декстранового геля. Было выявлено [229, 269]: 1) применение ионных детергентов предотвращает ассоциацию молекул гумусовых кислот в растворе; 2) увеличение молекулярной массы гумусовых кислот в растворе может происходить за счет образования металл-гуминовых комплексов; 3) возрастание ионной силы раствора вызывает резкое уменьшение молекулярной массы ГВ.

Б. Кесанти с соавторами [478], используя жидкостную хроматографию (гель-фильтрацию и ультрафильтрацию), показали, что в солевых растворах происходит смещение молекулярной массы ГВ в сторону более низкомолекулярных фракций и тем сильнее, чем выше концентрация солей в растворе. Увеличение молекулярной массы ФК может происходить при уменьшении ионной силы или кислотности раствора (от 2 до 6 единиц pH), а также при увеличении концентрации ФК [787]. Кроме того, природу надмолекулярных структур ГВ существенно меняют тепловые воздействия. Особенно большие изменения происходят в диапазоне температур до 44° С и выше 63° С, когда разрушаются пространственные структуры ГВ и их отдельные фрагменты [207].

Ф. Шеффер и Б. Ульрих (цит. по [174]) разные величины молекулярных масс гумусовых кислот, полученные теми или иными авторами, называли величинами частичных масс. Иными словами, в соответствии с точкой зрения указанных авторов, следует различать массу макромолекул гумусовых кислот, массу ассоциатов и массу их структурных единиц. Эти авторы считали, что наименьшие структурные единицы ГВ обладают массой порядка 600–900 Да, а ассоциаты — 5–30 кДа. Подобной точки зрения придерживался и В. Е. Раковский (цит. по [207]). Он предполагал, что паросочетание углеводов, которые принимают участие в синтезе ГК, образует шесть структурных типов ГК с молекулярной массой от 210 до 254 Да. При молекулярной массе условного блока 1 400 Да число мономеров может составлять от 5 до 7. В свою очередь, макромолекулы ГК как агрегаты могут быть сложены примерно из 30 блоков (или же из 160–200 мономеров), при этом масса таких образований будет порядка 40 кДа.

В качестве подтверждения вышеизложенного можно привести результаты определения молекулярных масс ГВ, полученные И. В. Перминовой [275]. Так, молекулярная масса гумусовых кислот (ФК, ГК и ФК+ГК), выделенных из 27 разных природных объектов (торфов, почв, бурого угля и речных вод), находилась в интервале от 6 000 до 22 600 Да. Ранее этим же автором с сотрудниками [676] было выявлено, что молекулярная масса ГВ, извлеченных щелочью из торфа, составляла 3–10 кДа.

Следовательно, на основании молекулярно-массового распределения ГВ можно определять их полидисперсность и гетерогенность. Однако до сих пор при изучении гумусовых кислот вопрос, связанный с определением их молекулярной массы, остается дискуссионным.

Полифракционность и многокомпонентность гумусовых кислот значительно затрудняют идентификацию структуры их макромолекул. При этом представления отдельных исследователей о строении полимеров и мономеров, входящих в состав гумусовых кислот, крайне противоречивы [207]. Бесспорным в настоящее время считается только то, что гумусовые кислоты — высокомолекулярные соединения [174, 257].

2.6. БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Одним из важных свойств ГВ, включая меланиновые соединения, является их биологическая активность [7, 45, 92, 93, 107, 109, 173, 174, 213, 291, 293, 294, 368, 377, 378, 397, 400, 424, 524, 529, 650, 688, 689, 692, 727, 796]. В научной литературе неоднократно отмечалось положительное влияние ГВ на рост дрожжевых грибов [244, 253, 313, 320, 342]. Гуминовые вещества, выделенные из разных объектов (речных вод, торфов, почв и бурого угля), вызывали преимущественно стимулирующий эффект пищевой активности у дафний (*Daphnia magna*) [675]. Введение ГВ в рацион цыплят-бройлеров [339], а также молодняка крупного рогатого скота и свиней [335, 361] повышало у них прирост массы и *резистентность*. Опираясь на результаты фармакобиологических тестов и моделирования заболеваний, Т. Д. Лотош [213] считает, что препараты на основе ГВ можно использовать в медицине, ветеринарии и животноводстве в качестве неспецифического лекарственного средства, повышающего сопротивляемость организма к воздействию различных неблагоприятных факторов. Один из первых медицинских препаратов на основе ГВ, зарегистрированных в России, — «Гумизоль» (0,01 %-ный раствор ГК в изотоническом растворе натрия хлорида) [228] — рекомендовано применять при хронических и подострых

радикулитах, плекситах, невралгии, ревматоидном артрите, инфекционных полиартритах, артрозах, хронических заболеваниях среднего уха и придаточных пазух носа, хронических фарингитах, ринитах и других заболеваниях. Гумизоль предлагалось использовать инъекционно или для электрофореза. Выявлена антивирусная активность препаратов на основе гуминовых и гуминово-подобных веществ, например для симплексного вируса герпеса (*HSV*) [593, 594]. Имеются сообщения [219, 220, 401, 402, 436, 451, 802, 803], что препараты, содержащие меланиновые вещества, обладают антиканцерогенным эффектом. Медицинские препараты на основе ГВ нетоксичны [43, 213, 219, 220, 273, 401, 402, 436].

Опубликована масса работ по действию ГВ на рост и развитие зеленых сосудистых растений [3, 7, 37, 87, 92, 93, 95, 105, 108, 109, 128, 146, 148, 155, 177, 180, 181, 204, 205, 218, 247, 249, 276, 288, 290, 296, 377, 392, 393, 394, 395, 396, 398, 399, 419, 458, 459, 475, 484, 494, 507, 524, 530, 531, 532, 533, 538, 550, 585, 642, 663, 678, 683, 690, 692, 693, 700–702, 712, 748, 749, 792, 804 и др.]. В благоприятном влиянии ГВ на растения многие исследователи [464, 465, 475, 573, 648, 702, 713] находят аналогию с действием фитогормонов — *ауксинов* (в большей мере), *гиббереллинов* и проч., причем ГК обладают выраженной ауксиноподобной активностью в более широком диапазоне концентраций, чем собственно ауксины [425]. Возможно, ГВ способны *синергитически* или *антагонистически* взаимодействовать со многими регуляторами роста растений [686, 776]. Кроме того, установлена взаимосвязь между биологической и парамагнитной активностью гумусовых кислот [18, 19, 161, 424, 741].

Биологическая активность ГВ, проявляющаяся в благоприятном влиянии гумусовых кислот на рост и развитие растений, на наш взгляд, обусловлена тем, что ГВ, попадая в растения, включаются в биохимические и биофизические процессы (рис. 16).

Поступление сложных органических молекул, в том числе и ГВ, в растения через корневую систему и их дальнейшая ассимиляция — хорошо доказанный факт [7, 17, 54, 70, 87, 93, 101, 137, 146, 148, 155, 174, 180, 186, 192, 296, 298, 299, 300, 308, 309, 310, 320, 330, 377, 394, 395, 396, 397, 399, 400, 419, 431, 467, 524, 527,

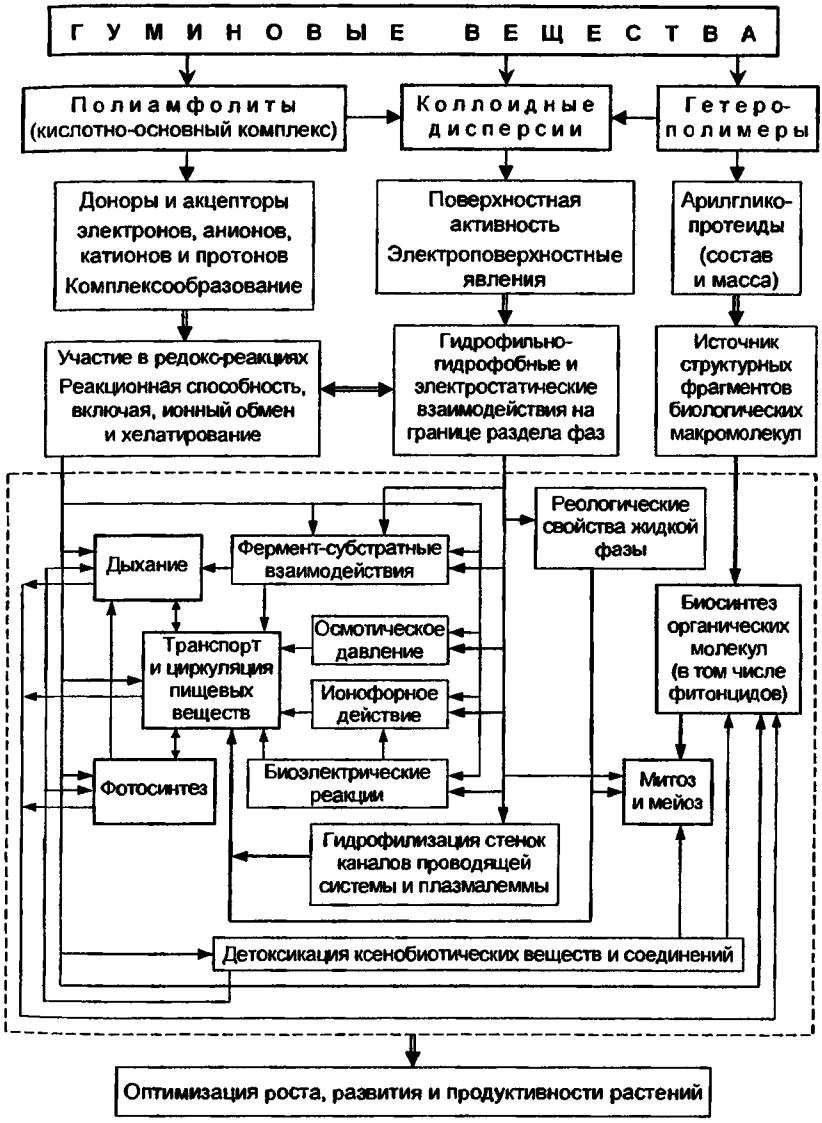


Рис. 16. Участие гуминовых веществ в метаболизме растений:
— биохимические и биофизические процессы в растениях

588, 693, 694, 731, 774, 775, 791, 793]. Мы разделяем точку зрения Т. Ф. Овчинниковой [253], в соответствии с которой ГВ по характеру действия на растения, грибы и микроорганизмы, можно отнести к неспецифическим регуляторам роста. Биологическая активность ГВ, оказывающих влияние на рост и развитие животных [213] и растений [3, 92, 93, 128, 288, 290, 291, 377, 394, 395, 396, 683], представляет собой совокупность различных механизмов и обусловливается разносторонними свойствами гумусовых кислот.

Влияние ГВ на биохимические и биофизические процессы в зеленых сосудистых растениях для наглядности представлено графически (рис. 16). Данная схема может быть пригодна и при описании аналогичных процессов в бесхлорофилльных организмах (животные, грибы, протисты и бактерии). В соответствии с нашей точкой зрения, биологическая активность ГВ обусловлена:

1) наличием в этих соединениях разнообразных функциональных групп;

2) коллоидными свойствами;

3) компонентным составом.

Разнообразные функциональные группы молекул ГВ обусловливают участие этих соединений в химических реакциях окисления–восстановления и определяют их реакционную способность в целом, включая ионный обмен и образование хелатных соединений (см. 2.2). Будучи коллоидами ГВ проявляют поверхностно-активные и электроповерхностные свойства (см. 2.4), которые лежат в основе гидрофильно-гидрофобных и электростатических взаимодействий гумусовых соединений. Гуминовые вещества — гетерополимеры арилгликопротеидной природы — могут служить источником структурных фрагментов органических макромолекул.

2.6.1. Участие гуминовых веществ в редокс-реакциях

Гуминовые вещества являются донорами и акцепторами электронов и протонов, а поэтому гумусовые кислоты могут участвовать в различных окислительно-восстановительных реакциях, в том числе и обратимых (см. 2.2.2). Данное свойство ГВ несомненно должно отражаться в первую очередь на процессах ды-

хания живых организмов и на разнообразных биохимических редокс-реакциях, а также, возможно, на фотосинтезе.

Разными исследователями [87, 92, 93, 298, 300, 377, 397, 524, 751] было выявлено усиление дыхания у растений под действием ГВ. Причем ГК стимулировали дыхание растений даже в условиях острого дефицита кислорода [93]. Под действием ГВ потребление кислорода листьями (в основном, молодых растений) увеличивалось, а в условиях засушливой погоды — уменьшалось [163]. Гуминовые вещества, поступающие через листовую пластинку, оказывали влияние на процесс тканевого дыхания, однако эффективность их действия была мала и непродолжительна [163]. Гумусовые кислоты уменьшали (на 30–40 %) содержание АТФ в клетках без изменения потребления кислорода [656].

Экспериментально установлено, что ГВ приводили к усилению реакций с образованием макроэргических связей [701]. На митохондриях крысиной печени было продемонстрировано, что короткое воздействие ГВ на объект вызывало прерывание окислительного фосфорилирования, тогда как при инкубации митохондрий с ГВ в течение более длинного периода отмечалось положительное влияние на окислительное фосфорилирование [795]. В гомогенате из корней озимой пшеницы (*Triticum vulgare* Vill.), культивировавшейся в растворе гумата натрия, была обнаружена по сравнению с контролем более высокая интенсивность эндогенного (внутреннего) дыхания и активность цитохромоксидазы и других ферментных систем, участвующих в терминальном (заключительном) окислении водорода [752].

Раствор гумата калия стимулировал редокс-активность *плазмалеммы* у водоросли *Nitellopsis obtuse* (Desvaux) J. Grover [750]. При дефиците железа гумат ускорял появление активности «турборедуктазы» в ризодермальных клетках огурца (*Cucumis sativus* L.). Гумат калия стимулировал также активность образованных de novo редокс-систем и H^+-АТФаз в плазмалемме. Этими же авторами было показано, что гумат-индуцированный эффект гиперполяризации связан с увеличенной редокс-активностью плазмалеммы.

Л. Ф. Бобырь и Л. А. Епишина [40] в лабораторных опытах с помощью спектрофотометрических исследований показали, что ГВ способны непосредственно окислять НАД-H_2 и восстанавливать феррицитохром *С*. Указанными авторами установлено [40],

что в модельных системах ГВ подвергались обратимым окислительно-восстановительным превращениям и эти вещества осуществляли переход электронов от НАД-H_2 к феррицитохрому *С*. Кроме того, ГК могут изменять спектры ультраслабой люминесценции [644].

Участие ГВ в различных окислительно-восстановительных процессах оптимизирует дыхание растений, с повышением интенсивности дыхания лучше протекает биосинтез органических соединений. Так, по мнению Л. А. Христевой с сотрудниками [400], гуминовые вещества после усвоения растениями используются клетками последних для активизации окислительно-восстановительных ферментативных систем, т. е. направленно влияют на кислородный обмен и повышают энергетический потенциал растительного организма. При этом под влиянием ГВ соотношение ферментов, участвующих в дыхании растений, меняется [299].

Данные, свидетельствующие об усилении фотосинтеза сосудистых зеленых растений под действием ГВ, появились сравнительно давно, правда, чаще всего упомянутый эффект оценивается по увеличению содержания хлорофилла [87, 92, 93, 163, 191, 295, 298–300, 341, 377, 395–397, 485 и мн. др.]. В то же время на фотосинтетическую активность хлореллы (*Chlorella*) гумусовые кислоты различного происхождения не оказывали прямого влияния [609].

Гуминовые вещества способны стимулировать активность ферментов, связанных с фотосинтетической сульфат-редукцией [523]. При изучении влияния ГВ на фотосинтетический метаболизм листьев кукурузы, выявлено [640], что ГВ способствовали уменьшению содержания крахмала с увеличением растворимых сахаров.

На основе количественного определения фотоассимиляции углекислого газа была установлена [39] сложная ответная реакция растений на добавление в их прикорневую зону ГВ. Предполагается [39] как прямое, так и косвенное (связанное с проникновением ГВ внутрь растения) влияние ГВ на фотосинтез. Помимо этого активизация фотосинтеза гумусовыми соединениями может быть связана не только с проявлением редокс-свойств ГВ, но и с ускорением транспорта и циркуляции пищевых веществ внутри растений [57–59].

2.6.2. Биореакционная способность гуминовых веществ

Проявляется в возможности поступления биофильных элементов в живые организмы в виде разнообразных металлоорганических комплексов, включая хелатные; во влиянии на осмотическое давление; в фермент-субстратных взаимодействиях; в детоксикации ксенобиотических веществ и соединений; а также в некоторых других процессах. Вследствие того что ГВ способны образовывать хелатные соединения, эти вещества способствуют поступлению в растения элементов минерального питания, в частности катионов железа, калия, меди, кальция, магния и других макро- и микроэлементов [121, 147, 301, 307, 480–482, 485, 617, 621]. Как было установлено при использовании радиоактивного изотопа кальция ^{45}Ca [278], поступление этого элемента в вегетативные органы растений в виде комплексных соединений возрастает в ряду: ЭДТА[20] > ФК > лимонная кислота > ГК. На дисках корней свеклы было показано, что ГК стимулировали поглощение ионов натрия и бария, а на поглощение ионов кальция и цинка практически не оказывали влияния [790].

С использованием радиоактивного изотопа серебра было выявлено, что транспортный индекс поступления в растения этого элемента в ряду: минеральные формы – оксалат – фульваты – гуматы, оказался наивысшим в случае ГК [584]. Кроме того, как было установлено Т. Ф. Овчинниковой [253], гуминовые препараты из торфа интенсифицировали поглощение соединений фосфора дрожжами. Правда, ГВ могут увеличивать поступление токсичных металлов, в частности кадмия, в живые организмы, например в мидии (*Mytilus trossulus*) [604]. Способность ГК образовывать сильные комплексы с катионами металлов может быть помехой в осмотической регуляции водных беспозвоночных животных, в частности ручейников *Halesus digitatus* (Trichoptera) [771].

Гуминовые вещества помимо катионов стимулируют поступление в растения анионов, например фосфатов, нитратов, сульфатов [441, 626, 656, 789]. Известен факт задержки поглощения растениями хлоридов в присутствии ГК [789]. Влияние ГВ на по-

[20] ЭДТА — этилендиаминтетрауксусная кислота.

глощение растениями нитратов может объясняться как гормонподобным действием [474, 509, 656, 660,], а так и геномными модификациями, вызываемыми гумусовыми кислотами [450].

Д. Вогханом с соавторами [792] было найдено влияние ГВ на экспрессию[21] белков-носителей нитратов [792]. При использовании корней ячменя выявлено [506], что ГК могут стимулировать синтез транспортного белка на пост-транскрипционном уровне. Этот факт был подтвержден при определении количества месенджер[22]-РНК после обработки проростков кукурузы низкомолекулярной фракцией ГВ [660].

Действие ГВ на транспортные белки связано с положительным влиянием гумусового материала на активность калий-стимулируемуей АТФазы [626, 656, 684]. Как было продемонстрировано Э. Шлесаком и Е. Ковалижин [750], гумат калия стимулировал активность H^+-АТФаз плазмалеммы. Имеется ряд публикаций [685, 783, 785], подтверждающих непосредственное воздействие ГВ на активность протонной помпы (H^+-АТФазы) мембран, в том числе и везикул, способствуя таким образом увеличению электрохимического протонного градиента.

Гуминовые вещества могут служить поставщиками органических анионов. Известно [271], что для благоприятного роста растений в клетках последних должно наблюдаться определенное соотношение органических и минеральных анионов. Вероятно, анионы ГВ способны выполнять в растениях роль противоионов для катионов (например, для K^+, Na^+, NH_4^+ и др.), оптимизируя соотношение анионов и приводя к снижению содержания нитратов в продукции растениеводства [128, 290].

Гуминовые вещества могут принимать активное участие в фермент-субстратных взаимодействиях. Одними авторами [92, 93, 299, 396, 653] показано положительное влияние ГК на активацию ферментных систем: каталазы, пероксидазы, оксидазы аскорбиновой кислоты, амилазы, инвертазы, альдолазы, цитохромоксидазы, полифенолоксидазы, липооксидазы и др., тогда как другими установлено ингибирование активности ферментов, например: каталазы [162], пероксидазы [162, 792], ИУК-оксидазы

[21] Проявление активности гена.

[22] Химический переносчик генетической информации.

[639], полифенолоксидазы [162], фосфорилазы [470], эстеразы [652, 653] и проч. При этом конкурентное ингибирующее влияние ГК заводского производства на активность липазы усиливалось с увеличением содержания в них парамагнитных центров [162]. Противоречивость сведений о действии гумусовых кислот на ферментативную активность может объясняться как разными концентрациями, величинами водородного показателя (pH) и ионной силы растворов ГВ, использованных в экспериментах, так и свойствами этих природных специфических полимеров (например, молекулярной массой, биохимическим составом, количеством свободных радикалов и др.), а также синергетическими или антагонистическими явлениями.

После проведения экспериментов с кормовыми дрожжами выяснилось, что биостимулирующая активность ГВ была наибольшей во фракциях с относительно небольшой молекулярной массой — меньше 10 000 [342] и в интервале 500–1 500 Да [320]. Аналогичные результаты получены и в опытах с растениями [639, 791, 792]. Высокая биологическая активность фракции ГВ относительно небольшой молекулярной массы объясняется большим содержанием как ароматических соединений, так и карбоксильных и фенол-гидроксильных групп [655, 683]. Относительно низкомолекулярные ГВ поступают в клетки растений легче их более высокомолекулярных аналогов [661]. По мнению С. Нарди с соавторами [661], относительно низкомолекулярная фракция ГВ передвигается по *симпласту* и непосредственно влияет на метаболизм растений, а более высокомолекулярная фракция ГВ передвигается по *апопласту* и влияет на процессы, связанные с функционированием клеточной стенки растений. Правда, относительно низкомолекулярная фракция ГВ тоже может передвигаться по апопласту, оказывая при этом воздействие на плазмалемму [788]. Несмотря на то что более высокомолекулярные ГВ способны прочно фиксироваться на клеточной стенке [793], они и в этом случае могут ускорять рост растений и снижать активность определенных ферментов [794].

Экспериментально (с использованием датчика малых перемещений) было установлено [127], что величина модуля упругости клеточных стенок корней растений зависит от содержания водорастворимых гуминовоподобных веществ в корневой систе-

ме. Упругость клеточных стенок связана с интенсификацией или *ингибированием* ростовой функции корневых систем растений, что в конечном итоге влияет на продуктивность сельскохозяйственных культур. Как считают Д. Вогхан с соавторами [792], при стимулировании растяжения клеточной стенки растений ГК не влияют на белковый обмен, но тормозят образование гидроксилпролина, связанного с клеточной стенкой, из пролина (пирролидин-альфа-карбоновой кислоты), поэтому при добавлении соли двухвалентного железа к раствору ГК положительного эффекта растяжения клеточной стенки не происходит.

Биологический эффект ГВ — pH-зависимый [485]. При выяснении необходимости предпосевного замачивания гороха (*Pisum* sp.) в растворе гумата натрия получено, что в кислой среде (pH 5–6) ГВ ингибируют рост растений, а в щелочной (pH 8–9) — стимулируют его [40]. Гуминовые вещества, влияя на клеточные мембраны, помогают поступлению питательных веществ [783, 784, 788, 794]. Увеличение ионной силы и протонированности раствора способствует повышению проницаемости мембраны для органических веществ типа ФК, тогда как рост концентрации ФК снижает проницаемость клеточных мембран для этих органических соединений [787]. Гуминовые вещества, уменьшая pH на поверхности плазмалеммы, могут противодействовать ощелачиванию, которое происходит при использовании нитратов как источника азота [699]. При этом может наблюдаться уменьшение поглощения нитрат-ионов (NO_3^-) и увеличение поглощения ионов аммония (NH_4^+) [453].

По мнению И. Д. Комиссарова и А. А. Климовой [161], макрорадикалы ГК могут прерывать цепной процесс биокатализа, рекомбинируя с промежуточными свободными радикалами. В результате такого взаимодействия и происходит инактивация ферментов. Помимо этого ГК могут образовывать с белками соединения — гуминово-белковые комплексы, последние под воздействием различных коагулирующих факторов способны осаждаться [622].

Помимо всего перечисленного ГВ способны принимать участие в детоксикации ксенобиотических веществ и соединений в живых организмах. Так, гуминовые вещества способны ингиби-

ровать динитрофенол [701], повышать устойчивость растений к действию ионизирующей радиации [84, 87] и пестицидов [83, 87], снижать ингибирующее последействие остаточных количеств гербицидов и уменьшать накопление их в конечной продукции растениеводства [437, 603], снижать ингибирующее действие фунгицидов на растения [246]. Роль веществ гумусовой природы в защите растений от воздействия пестицидов может быть многообразной — от выполнения функции сорбента до роли индуктора систем детоксикации [337].

На клеточном уровне адаптогенный эффект ГВ на фоне гербицидов проявляется в стабилизации значений митотического индекса, уменьшении встречаемости аномальных фигур митоза и увеличении содержания цитофотометрически определяемой ДНК (до уровня контроля) [86]. Н. Сенези [737] найдено, что в электронодонорно-акцепторных реакциях взаимодействия ГК с гербицидами — ингибиторами фотосинтеза, принимают участие свободные радикалы. На растениях in vitro был показан антимутагенный эффект ГВ [496, 501–504, 542, 719].

И. В. Перминовой с соавторами [675] было показано снижение токсичности полициклических ароматических углеводородов (пирена, флуорантена и антрацена) на пищевую активность дафний (*Daphnia magna*) в присутствии ГВ, а также выявлена достоверная положительная корреляция между значениями константы детоксикации (K_{OC}^{D}) гумусовых кислот и их ароматичностью.

При добавлении ГВ в корм для животных фиксируется увеличение прироста массы на 12–40 %, повышение неспецифической резистентности к заболеваниям, выживаемости потомства, продуктивности птицы и т. д. [339]. Даже небольшие дозы ГВ (инъекции 0,01 %-ного раствора) при предварительном введении в течение 10 дней перед использованием повреждающего агента (стрихнина, фенилгидразина, четыреххлористого углерода, серотонина) увеличивают показатель выживаемости животных (кроликов и белых мышей) на 30–70 %. Это свидетельствует о высокой активности ГВ как *адаптогенов* [213].

Инъекции меланиновых препаратов повышают радиорезистентность теплокровных животных [36, 94, 182, 221, 391]. Выявлено [46, 129, 130, 233], что меланинсодержащие грибы тоже ус-

тойчивы к γ-облучению. Как следует из обзора литературы С. П. Лях [216] резистентность одноклеточных организмов к ионизирующему или ультрафиолетовому излучению во многих случаях пропорциональна содержанию в них меланинов. Известно [см. 216], что меланины характеризуются специфической реакционной способностью, обусловленной действием многочисленных парамагнитных центров, которые, находясь в π-комплексе с *диамагнитными молекулами* полимера, повышают вероятность их перехода в триплетное состояние и тем самым способствуют более легкому взаимодействию с радикалами. Парамагнитные центры меланинов высоко стабильны и могут участвовать в дезактивации лабильных радикалов, возникающих после воздействия на биологический объект ионизирующего и/или ультрафиолетового излучения, а также в результате некоторых ферментативных процессов и реакций окисления. Кроме того, меланины способны служить акцепторами электронов, возникающих при *фотолизе* и *радиолизе* [216].

Следует заметить, что кислородсодержащие разновидности свободных радикалов: перекиси, гидроксилы, оксигруппы и проч., а также полиненасыщенные жирные кислоты и семихинонные свободные радикалы активны во время старения растений [800].

2.6.3. Гидрофильно-гидрофобные и электростатические взаимодействия

Поверхностно-активные и электроповерхностные свойства ГВ отражаются на их гидрофильно-гидрофобных и электростатических взаимодействиях на границе раздела фаз. Попадая в растения, ГВ могут облегчать транспорт и круговорот питательных веществ. Данный эффект может достигаться вследствие того, что ГВ способны снижать поверхностное натяжение и вязкость растворов [47]. Кроме того, ГВ могут проявлять антикоагуляционное действие, примером тому служит ингибирование тромбина (фактора IIa) гуминовоподобными полимерами, полученными из трифенольных соединений [592].

Как было установлено М. Г. Сталфелтом [756], органические вещества почвы, в том числе и ГВ, оказывали воздействие на вяз-

кость цитоплазмы растительных клеток. Позднее В. Рыпачеком [711] было продемонстрировано следующее:

1) фульвокислоты снижают вязкость плазмы, делая ее подвижнее, однако не могут замедлить *плазмолиз*;

2) гуминовые и гиматомелановые кислоты при добавлении к *плазмолитику* (например, водному раствору сахарозы) замедляют плазмолиз клеток растений, т. е. замедляют отдачу воды клеткой и поддерживают, таким образом, соответствующую степень гидратации плазматических коллоидов;

3) смесь же гумусовых кислот (ГК + ФК + ГМК) одновременно повышает вязкость плазмы и поддерживает в клетке соответствующий уровень обводненности.

По свидетельству Т. Ф. Овчинниковой с соавторами [254], ГВ оказывают влияние и на межклеточную диффузионную связь. Благодаря межклеточной диффузионной связи в клетку поступают вещества, регулирующие ее рост и дифференцировку клеток, подается сигнал в электрические синапсы, создается возможность эффективной синхронизации внутриклеточных процессов, поддерживается высокая устойчивость ткани к локальным возмущениям. Межклеточные коммуникации осуществляются по гидрофильным каналам щелевых контактов. Указанными авторами эффективность межклеточных коммуникаций была исследована с помощью микроэлектродной техники на слюнной железе личинки дрозофилы (*Drosophila*). В результате исследований получено, что ГВ ($5 \cdot 10^{-5}$–$5 \cdot 10^{-3}$ объемн. %) при добавлении в среду Рингера, омывающую слюнную железу личинки дрозофилы, после непродолжительной лагфазы (10–15 мин) вызывали выраженное изменение степени межклеточного обмена. Коэффициент электрической связи увеличивался примерно на 20 % по сравнению с исходным контрольным уровнем, что свидетельствовало о возрастании скорости обмена неорганическими ионами между соседними клетками железы. Скорость межклеточного обмена органическими молекулами также возрастала.

На клетках харовых водорослей (*Nitella flexilis*) были изучены изменения электрофизиологических свойств мембран под влиянием ГВ. Гуминовый препарат вызывал деполяризацию клеточной мембраны и изменение ее электрического сопротивления. При раздельной регистрации биоэлектрической реакции клеточ-

ных мембран (наружной — плазмалеммы и внутренней — *тонопласта*) на действие гумата не выявлено изменений электрических характеристик тонопласта, тогда как для плазмалеммы они были обнаружены [254].

На примере харовых водорослей [254] выявлено также, что калийные соли ГК не проникают в растительную клетку; они оказывают прямое *мембранотропное* (точнее, *ионофорное*) действие: вызывают структурную перестройку мембран, которая обусловливает изменения в цепи метаболических реакций. При этом наиболее вероятно *дистантное* действие гидрогумата на проницаемость межклеточных коммуникаций, а не прямая, локальная модификация структуры полуканалов. Подобный механизм действия ГВ на мембрану предполагался и ранее [34]. На основании многолетних исследований влияния ГВ торфа на рост и качественные показатели урожая целого ряда сельскохозяйственных культур Г. В. Наумовой с соавторами [246] тоже было установлено, что ГВ, не проникая внутрь растительной клетки, проявляют мембранотропное действие и, активизируя тем самым обменные процессы в растениях, стимулируют рост тканей, повышают их устойчивость к неблагоприятным условиям. Рядом исследователей было установлено [7, 173, 393, 396], что у растений вследствие изменения селективности клеточных мембран усиливается поступление воды и элементов питания.

Введение крысам гумата натрия повышало механическую устойчивость плазмалеммы *гепатоцитов* при стрессе [373]. Внесение в инкубационную среду гуминового препарата (концентрации 10^{-5}–10^{-3} %) увеличивало проницаемость плазматических мембран дрожжей *Candida utilis* для свободных нуклеотидов [254].

По нашему мнению, ионофорное действие ГВ может объясняться тем, что гумусовые соединения — коллоидные поверхностно-активные вещества — способны оказывать влияние на другие разновидности коллоидных мицелл, к которым [73], в частности, относятся клеточные мембраны.

2.6.4. Влияние химического состава гуминовых веществ на процессы метаболизма

Химический состав ГВ бесспорно должен сказываться не только на *трофичности*, но и на других свойствах этих специфических соединений. Мы считаем [291], что высшие зеленые растения можно рассматривать как факультативные гетеротрофные организмы с симбионтным пищеварением и симбионтным питанием. Так, растения, во-первых, могут поглощать и ассимилировать органические соединения, в том числе и сложные; во-вторых, обладают всеми основными типами пищеварения, по А. М. Уголеву [371]. Растения способны получать структурные фрагменты макромолекул лигнина, белков и других органических соединений непосредственно из ГВ. При этом ассимиляция зелеными сосудистыми растениями структурных и функциональных блоков биологических макромолекул является распространенным дополнительным типом питания в природных условиях, который обеспечивает существенный энергетический и структурный выигрыш на уровне экосистем. Этот механизм питания, по-видимому, возник на ранних этапах эволюции биосферы. Потребление растениями органических соединений с позиций трофологии (растения как автотрофы с факультативным органотрофным симбиотическим питанием) значительно расширяет представления о питании растений и о путях его регулирования.

В частности, помимо основного известного цикла углерода (рис. 17): растения → опад и отпад (почва) → ГВ → углекислый газ → растения, существует другой цикл углерода (круговорот органических соединений — структурных фрагментов макромолекул, например фенилпропановых фрагментов лигнина): растения → опад и отпад (почва) → ГВ → структурные единицы и/или фрагменты макромолекул (органические нутриенты) → растения, который является также дополнительным циклом и азота [291]. Биологический смысл потребления растениями органических соединений заключается в том, что растения, расходуя полученные извне органические вещества на метаболические нужды, «экономят» энергию. Так, на биосинтез одного структурного фрагмента лигнина, например такого простого, как коричная кислота (C_6H_5–CH_2=CH–COOH), в растении расходуется две молекулы

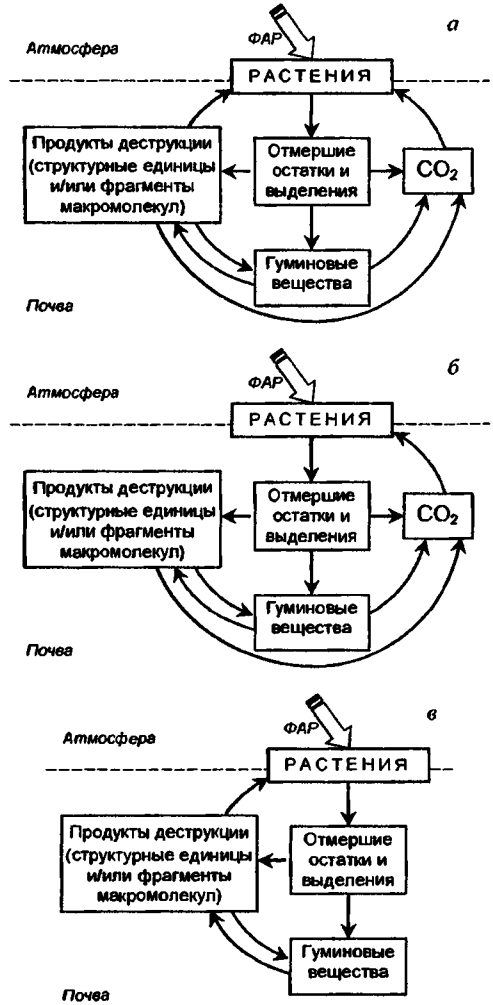


Рис. 17. Биологические круговороты углерода:

а — обобщенная схема круговоротов углерода; *б* — известный цикл углерода; *в* — цикл углерода в виде круговорота органических соединений — структурных фрагментов макромолекул; *ФАР* — физиологически активная радиация

глюкозы [252]. Для энергетического обеспечения синтеза коричной кислоты через образование шикимовой и префеновой кислот необходимо 105 молекул АТФ или примерно столько же энергии, сколько образуется при окислении (или полном, или по пентозофосфатному пути) трех молекул глюкозы. Получается, что на синтез одного структурного фрагмента лигнина требуется не меньше пяти молекул глюкозы (без учета расходов на их транспорт). При ассимиляции же растениями *аллохтонных* фрагментов лигнина (например, в виде арилгликопротеидных фрагментов ГВ) растение «экономит» часть молекул глюкозы [294].

С использованием изотопа азота ^{15}N показано [152], что даже при полном обеспечении растений минеральным азотом урожай в значительной мере (на 40–50 %) формируется за счет собственно почвенного азота, источником которого служат преимущественно гумусовые соединения почвы. Некорневая обработка раствором гумата натрия способствовала повышению образования сахаров и содержанию аскорбиновой кислоты (витамина *С*) в яблоках [341]. Гуминовые вещества могут оказывать влияние на динамику свободных сахаридов [488, 489] и быть причиной *трансаминирования* [490–493]. Обработка растений овса (*Avena sativa*) гуминовыми препаратами способствовала увеличению лигнина в соломине [290, 538]. Кроме того, добавление ГВ в питательную смесь способствовало увеличению содержания белка как в кормовых белковых дрожжах (*Candida scottii*) [253], так и в растениях огурца (*Cucumis sativus*), подсолнечника (*Helianthus annuus*) и пшеницы (*Triticum* sp.) [290, 295].

В. Флайг [377] считает физиологически активным началом в молекулах ГК производные ортохинонов, которые выполняют роль дегидрогеназ в окислительных процессах клетки и участвуют в формировании ауксиноподобных ростовых стимуляторов. Такого же мнения придерживались и Т. А. Кухаренко с Л. Н. Екатерининой [196]. При использовании радиоиммунного анализа обнаружено [653], что в молекулах ГВ может находиться β-индолил-3-уксусная кислота в непрочносвязанном или в прочносвязанном виде. В этом случае регуляторы роста растений, содержащиеся в ГВ, не вымываются и остаются доступными для растений [659]. Содержание индолилуксусной кислоты в относительно низкомолекулярной фракции ГВ может составлять от 0,5

до 3,7 % в зависимости от методов определения [651]. По мнению некоторых ученых [442, 508, 653, 654, 656–658], гормоноподобное действие гумусовых соединений проявляется только после кислотной (под действием органических кислот, входящих в состав корневых выделений) «разборки» (диспергирования) коллоидных мицелл, которые способны образовывать ГВ. Правда, при использовании современной прецизионной аналитической аппаратуры оказалось, что ГВ не содержат ауксинов, *цитокининов* или *абцизовой кислоты* [485].

По предположению Б. Б. Гарцман и Ф. Г. Вафиной [67], физиологическая активность продуктов искусственного окисления бурого угля обусловлена темноокрашенными смолистыми обладающими высокой гигроскопичностью веществами, которые содержат циклические ангидридные и сложноэфирные группы, обогащенные алифатическими и алициклическими структурами. Гуминовым веществам, имеющим в своем составе салицилатные структурные фрагменты, свойствен наивысший детоксикологический потенциал в отношении тяжелых металлов (в частности, Cu, Cd и Pb) [602]. Благодаря содержанию углеводов гумусовые кислоты проявляют *гепарин*-подобную активность [581].

2.6.5. Влияние гуминовых веществ на рост и развитие растений

Гуминовые вещества способствуют росту, развитию и повышению продуктивности растений, а также их устойчивости к стрессам. Высокая биологическая активность ГВ несомненно играет важную роль в обеспечении как биологической продуктивности системы почва–растение, так и ее устойчивости к неблагоприятным воздействиям [398]. В результате полевых испытаний выяснилось [204, 205, 690], что ГВ, извлеченные из компостированных органических отходов бытового городского мусора, увеличивали и стабилизировали урожайность картофеля (сорт Невский).

Рядом исследователей [7, 34, 87, 106, 173, 295, 298, 397, 424, 484, 543, 731] было установлено, что у растений под действием ГВ чаще всего активизируется корнеобразование. Тем не менее имеется сообщение [686] и об увеличении растяжения стебля, правда, в случае применения ФК.

Гуминовые вещества оказывают влияние и на формирование различных тканей растений. Как было установлено З. Сладкы [749], гумусовые кислоты в качестве подкормки эффективно влияли на развитие *паренхимы*, слабее — *колленхимы* и менее всего — *склеренхимы*. Более пышное развитие палисадной паренхимы и более мощное строение проводящих пучков наблюдалось прежде всего в случае применения ГК и смеси гумусовых кислот. Гуминовые вещества значительно ускоряют рост и развитие почек растений [693]; положительно влияют на все фазы *митотического* цикла клеток и вызывают увеличение значений митотического индекса в 1,5 раза [82, 85].

Различные гумусовые кислоты неодинаково влияют на форму, размеры и число клеток корневой системы томата, сахарной свеклы и пшеницы [749]. Так, из гумусовых кислот наиболее слабое цитологическое действие оказывали ГМК. Гуминовые кислоты способствовали значительному удлинению и сужению клеток корневых систем. При этом в коре корня было отмечено уменьшение количества слоев. Фульвокислоты удлиняли и расширяли клетки корней более равномерно; центральный цилиндр корня развивался более мощно. Смесь гумусовых кислот проявляла разнородное действие: на томаты преобладающее влияние оказывали ГК, а на сахарную свеклу и пшеницу — ФК. Причем у сахарной свеклы отмечено различное строение корнеплода в зависимости от природы ГВ. Например, влияние ФК и смеси гумусовых кислот проявилось в повышении количества камбиальных колец; увеличении диаметра паренхимных клеток и сосудов. Гуминовые кислоты и смесь гумусовых кислот оказывали благоприятное воздействие на величину клеток центральной паренхимы и коры ствола томата и на строение проводящих тканей.

Несмотря на то что длина светового дня является решающим фактором при дифференцировке конуса нарастания, Т. С. Ку [605] было найдено, что разные группы ГВ проявляют разное действие на дифференцирование конуса нарастания у пшеницы. Так, в тепличных условиях весной и осенью дифференцирование конуса нарастания лучше всего ускоряли ГМК, а с половины мая до начала августа — ГК и ФК. Гуминовые вещества могут также влиять на строение листовых пластинок и черешков томата, сахарной свеклы и пшеницы [749]. В. Тихы [362] было обнаружено,

что биологическая активность фракций, как правило, повышается в ряду: ГК → ГМК → ФК. Помимо этого возрастает благоприятное биологическое действие фракций ГВ с увеличением продолжительности гумификации (см. гл. 4).

В результате проведенных исследований было выявлено, что некорневая подкормка растений ярового ячменя (*Hordeum* sp.) двух сортов (Дворан и Зазерский-85) питательной смесью, содержащей ГВ, на стадии кущения изменяла потенциал прорастаемости сформировавшихся семян. Посевные качества семян зависели от температуры проращивания и от сорта. Одинаковой для обоих сортов была только дружность прорастания. Действие раствора оказалось несортоспецифично. Некорневая обработка растений обоих сортов повлияла на показатели энергии прорастания и всхожести семян при определенной температуре проращивания [340].

Итак, биологическая активность ГВ является интегральным отображением свойств этих соединений. Понимание биохимических путей взаимодействия между растением и почвой, в котором ГВ играют ведущую роль, позволит разрабатывать эффективные технологии воздействия на посевы при стрессах путем некорневой обработки растений растворами ГВ.

* * *

Таким образом, ГВ — это природные супермолекулы, которые представляют собой высокомолекулярные органические азотсодержащие рандомизованные редокс-гетерополимеры арилгликопротеидный природы. Им не свойственно постоянство химического состава, молекулярной массы, они имеют темную окраску. Свойства ГВ в ряду гумин – ГК – ФК изменяются следующим образом [766]:

1) возрастает содержание кислорода, а содержание углерода и азота убывает;

2) увеличиваются кислотность и емкость катионного обмена;

3) снижается молекулярная масса структурных единиц.

Гуминовые вещества — полифункциональные полиамфолиты, которые можно рассматривать как кислотно-основный комплекс с выраженными восстановительными свойствами. Они со-

держат как отрицательно заряженные (например, спиртовые, фенольные, альдегидные, кетонные, карбоксильные, метоксильные, хинонные, гидроксихинонные и проч.), так и положительно заряженные (например, аминогруппы, амидные, иминные, пептидные и проч.) функциональные группы. Совокупность функциональных групп обусловливает:

1) межмолекулярные и внутримолекулярные связи, причем внутримолекулярные связи определяют хелатообразующую способность ГВ;

2) образование солей с разнообразными катионами;

3) амфотерные свойства;

4) участие в окислительно-восстановительных реакциях.

Вследствие полифункциональности функциональных групп ГВ присущи разные буферные свойства: кислотно-щелочные, окислительно-восстановительные и изотонические. Кроме того, темная окраска ГВ обусловлена хромофорными и ауксохромными группами. Вследствие большего количества хромофорных и ауксохромных групп, а также сопряженных систем резонирующих электронов ГК темнее ФК.

В основе электроповерхностных свойств ГВ лежит образование в водной среде ДЭС-мицелл — частиц дисперсной фазы вместе с двойным электрическим слоем. Гранула ДЭС-мицеллы ГВ представляет собой гидрофобное ядро, окруженное слоем отрицательно заряженных потенциалопределяющих ионов, который создается ионизированными кислотными группами. Электроповерхностные явления играют важную роль в сорбционной и ионообменной (катионообменной) способностях ГВ. При этом состав катионов противоионов ДЭС-мицелл ГВ влияет на сорбционные свойства последних. ДЭС-мицеллы ГВ могут вносить дополнительный вклад в ионный обмен и, следовательно, в изотонические буферные свойства.

Гуминовые вещества обладают всеми основными свойствами коллоидных поверхностно-активных соединений, что обусловлено гидрофильными и гидрофобными (липофильными) участками в их молекулах. У ГК поверхностно-активные свойства выражены ярче, чем у ФК. Поэтому при подкислении раствора, содержащего гумусовые кислоты выше критической концентрации мицеллообразования, ГК становятся агрегативно неустойчивыми и выпадают в осадок.

Гуминовым веществам, включая меланиновые соединения, присуща биологическая активность. В соответствии с точкой зрения Т. Ф. Овчинниковой [253], ГВ по характеру действия на растения, грибы и микроорганизмы, можно отнести к неспецифическим регуляторам роста. Биологическая активность ГВ, являясь интегральным отображением свойств этих специфических соединений, связана:

1) с разнообразными функциональными группами в этих соединениях;

2) с коллоидными свойствами;

3) с химическим составом.

Разнообразные функциональные группы обусловливают не только участие ГВ в химических реакциях окисления–восстановления, но и реакционную способность в целом, включая ионный обмен и образование хелатных соединений. Поверхностно-активные и электроповерхностные свойства ГВ определяют гидрофильно-гидрофобные и электростатические взаимодействия гумусовых соединений в живых организмах. Гуминовые вещества как гетерополимеры арилгликопротеидной природы могут служить источником структурных фрагментов органических макромолекул в процессах биосинтеза. Гуминовые вещества — амфотерные амфифильные ионофорные редокс-соединения облегчают поступление и передвижение питательных веществ в культурных растениях. Чем быстрее транспорт и круговорот питательных веществ в растениях, тем выше скорость фотосинтеза, рост и развитие растений. Гуминовые вещества оптимизируют дыхание растений.

Гуминовые вещества осуществляют защитную (протекторную) функцию, повышая устойчивость к неблагоприятным внешним воздействиям. Они могут рассматриваться как адаптогены с многопрофильным влиянием на различные физиологические системы.

Гуминовые вещества могут поглощаться и усваиваться растениями. В этом случае растения «экономят» энергию, чем больше величина «сэкономленной» энергии, тем растение лучше себя «чувствует» и меньше болеет.

3. СТРОЕНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Как считает В. Зихман [815], модели строения ГВ отражают уровень знаний об их физических и химических свойствах. Чем полнее знания, тем точнее структурная модель. Попытки осмысления строения ГВ объединяет использование новых научных достижений, призванных облегчать понимание роли и места этих природных веществ в окружающей среде [815]. Тем не менее вопрос о строении ГВ все еще остается одним из дискуссионных. Приведем несколько разных точек зрения на строение ГВ.

По мнению ряда авторов [12, 149, 150, 174, 262, 384], минимальные единицы ГВ представляют собой макромолекулы с упорядоченными конденсированными ядрами и неупорядоченной периферической частью. Макромолекулярное строение структурных единиц ГВ отражает также модель А. И. Морозова и Е. М. Самойловой [237]. Согласно этой модели макромолекула ГВ напоминает «одуванчик»: вокруг ядра (продукта меланиногенеза грибов) расположены молекулы, образованные при трансформации лигнина, — «лигниновые перья», которые химически связаны как с ядром, так и друг с другом; на «лигниновых перьях» также находятся внешние активные центры, которые ответственны за агрегацию, химическую активность и связь с минеральными частицами почвы (рис. 18).

Макромолекулы ГК (как собственно ГВ), по мнению В. Флайга [528], представляют собой анионные сферические гетерополимеры. Носителями специфических свойств ГК являются конденсированные ароматические ядра, они соединены друг с другом цепями, которые имеют определенное количество сопряженных углерод-углеродных связей, обеспечивающих свободное движение делокализованных электронов в пределах всей макромолекулы [528]. Периферические нерегулярные структурные фрагменты ГВ, как полагают И. Д. Комиссаров и Л. Ф. Логинов

[167], — переменные компоненты, которые могут входить, а могут и не входить в состав макромолекул. Поэтому строение макромолекул нестабильно, оно подвержено *флуктуациям*.

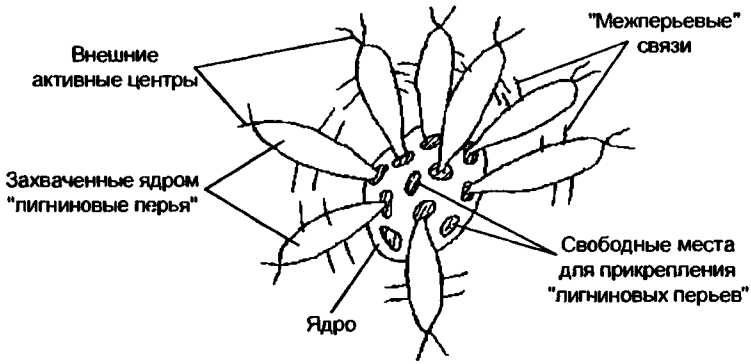


Рис. 18. «Идиограмма» молекулы гуминовых веществ (по: А. И. Морозов, Е. М. Самойлова, 1993)

Используя термины супрамолекулярной химии, на основе обобщения экспериментальных данных В. И. Ионенко [140] разработал концепцию о краун-клатратном строении макромолекул нативных ГВ, согласно которой макромолекулы ГВ представляют собой структуру трех ступеней иерархии. Первая ступень — подвижные *краун-комплексы*, вторая — трубчатая *клатратная* структура, включающая в себя комплексы I ступени и образованная сшитой полимерной оболочкой, в которой все активные группы обращены вовнутрь, к аквагидратной[23] оболочке комплексообразующих ионов, сгруппированных в *кластерную цепочку*. Третья ступень — упорядоченный квазикристаллический ансамбль элементов II ступени. Иными словами, структуру ГВ на макромолекулярном уровне можно представить в виде металлоорганических комплексных соединений, в которых сепарация фрагментов происходит вследствие эффекта координации [140].

[23] По всей видимости, автор хотел особо подчеркнуть, что эта оболочка состоит только из молекул воды.

Р. С. Свифт [764] считает, что макромолекулы ГВ имеют хаотично свернутую структуру. Такое строение ГВ объясняет беспорядочную химическую структуру, растворимость и сольватационные свойства, а также характеристики заряда этих соединений.

Особую позицию в отношении строения ГВ занимают исследователи, считающие, что ГВ образуют квазимакромолекулы, представляющие собой ассоциированные (структурированные) мицеллы. Такие мицеллы состоят из относительно небольших структурных единиц ГВ [60, 61, 197, 198, 201, 207, 521, 549, 564, 586, 681, 682, 743, 744, 778, 782, 809]. Иначе говоря, гумусовые кислоты — сложная смесь коллоидных макромолекулярных образований [620] — обладают дискретной молекулярной структурой [757]. Наиболее вероятная молекулярная структура — фрактальное перекрестно-связанное образование, состоящее из ароматических соединений с различными функциональными группами и боковыми цепями [778].

Бесспорными фактами в настоящее время считаются следующие:

1) молекулы ГВ являются гетерополиконденсатами арилгликопротеидной природы (см. гл. 2);

2) выделенные из разных объектов ГВ имеют общий принцип молекулярного строения и обладают сходными свойствами;

3) ГВ характеризуются трехмерным пространственным строением [60, 197, 207, 681, 735, 736, 778, 782].

Основываясь на этих фактах, рассмотрим строение ГВ в соответствии с теоретическими положениями коллоидной химии, точнее, с поведением *дисперсных систем*.

3.1. ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА — КОЛЛОИДНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Гуминовые вещества представляют собой дисперсные системы, т. е. образования, состоящие из двух или большего числа фаз, с сильно развитой поверхностью раздела между ними. Так, площадь поверхности молекул ГВ может составлять от 20 до 800 $м^2/г$ [467], а в отдельных случаях (для ГК) даже 2000 $м^2/г$

[799]. Свойства и площадь поверхности дисперсных систем зависят от природы молекул поверхностно-активных веществ, их концентрации, а также от формы и размера мицелл [329].

С. П. Кравков [185] отмечал, что перегнойные вещества — сложный комплекс соединений, находящихся частью своей в коллоидном состоянии. По мнению ряда исследователей [9, 12, 27, 55, 173, 174, 257, 262], водные растворы ГВ представляют собой коллоидные растворы. Из результатов реологических исследований гумусовых кислот торфа, проведенных И. И. Лиштваном с сотрудниками [207], следует, что ГВ выступают типичными представителями жидкообразных структурированных систем. Заметим, что о пространственном строении ГВ обычно судят по молекулам ГК. Очевидно, ФК часто рассматриваются в качестве предшественников или продуктов распада ГК (см. гл. 4), а ГК — как «чистые» ГВ.

Все коллоидные дисперсные системы по кинетическим свойствам дисперсной фазы можно разделить на два класса: *свободнодисперсные* (золи) и *связнодисперсные* (*гели*). Сначала в результате конденсации из истинного раствора может образовываться устойчивая свободнодисперсная (мелкоизмельченная) система, в которой дисперсная фаза равномерно распределена по всему объему дисперсной среды (рис. 19). Водные растворы коллоидных дисперсий занимают промежуточное положение между истинными растворами и *грубодисперсными системами* (например, *суспензиями* и *эмульсиями*). Жидкие коллоидные системы являются золями. Частицы дисперсной фазы золей находятся в состоянии броуновского движения и потому седиментационно устойчивы [388].

Потеря агрегативной устойчивости молекул, входящих в устойчивую дисперсную систему, приводит к коагуляции, первый этап которой состоит в сближении частиц дисперсной фазы и взаимной их фиксации на небольших расстояниях друг от друга. Между частицами остаются прослойки среды. В результате образуются или *флокулы* (рыхлые хлопьевидные скопления — агрегаты, которые состоят из нескольких частиц, разделенных прослойками среды), или *коагуляционные тиксотропные структуры*, отличающиеся подвижностью частиц относительно друг друга под воздействием сравнительно небольших нагрузок (места контактов также разделены прослойками среды) [388].

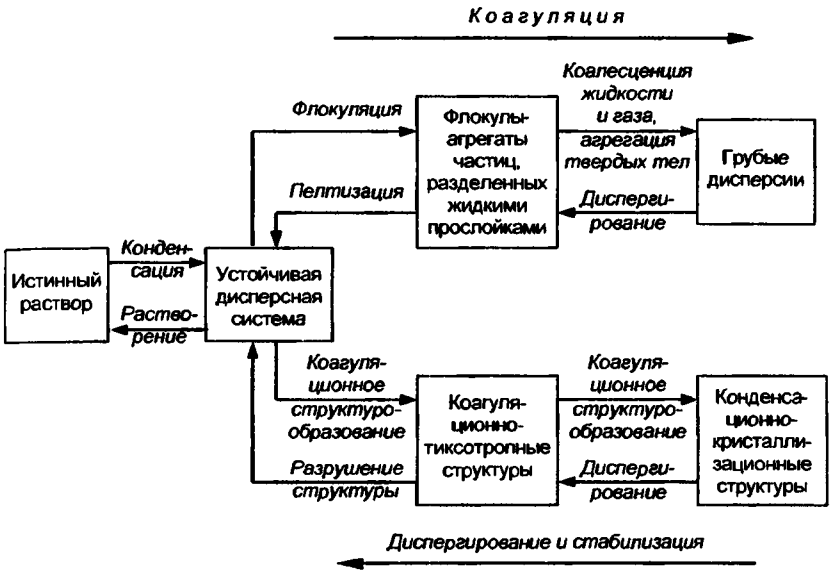


Рис. 19. Процессы в дисперсных системах (по: Ю. Г. Фролов, 1988)

Более глубокий процесс коагуляции приводит к разрушению прослоек среды (гидратных оболочек) и непосредственному контакту частиц (рис. 19). В результате или образуются жесткие агрегаты из твердых частиц, или происходит полное слияние молекул (структурных единиц) в системах с жидкой или газообразной дисперсной фазой. В концентрированных системах образуются жесткие объемные конденсационные структуры (связнодисперсные системы) твердых тел, которые можно снова превратить в свободнодисперсную систему только с помощью диспергирования, обычно принудительного [388]. Изменяя условия существования дисперсных систем (например, концентрацию или температуру), можно осуществлять обратимые переходы [329]:

Истинный раствор (молекулярный) ⇄ Золь (свободнодисперсная система) — коллоидный (мицеллярный) раствор ⇄ Гель (связнодисперсная система)

Так, близкие к истинным растворы образуются при малых концентрациях дифильных молекул. Для описания полимеров в

разбавленных растворах может использоваться модель статистического клубка [226]. Если содержание поверхностно-активных веществ становится близким к критической концентрации мицелообразования, то в дисперсной среде начинают формироваться структурированные мицеллы [388]. Размеры этих образований ограничены вследствие кулоновских электростатических сил отталкивания между соседними полярными группами, находящимися на периферии мицеллы [226]. Чаще всего формируются сферические мицеллы, а дисперсная фаза (представляющая собой свободнодисперсную систему) характеризуется как ультрамикрогетерогенная, поскольку ассоциаты из дифильных молекул образуют новую мицеллярную фазу. При концентрации поверхностно-активных веществ выше определенного значения в коллоидных растворах за счет ассоциации структурированных мицелл могут формироваться ориентационно упорядоченные мицеллярные структуры. В этом случае для коллоидных растворов возможно лиотропное жидкокристаллическое состояние[24]. Дальнейшее увеличение содержания дифильных молекул в растворе приводит не только к изменению формы и размеров мицелл, но и к активному агрегированию последних. При концентрации поверхностно-активных веществ выше точки гелеобразования система становится связнодисперсной вследствие возникновения сплошной гелеобразной структуры из ассоциированных мицелл [329].

3.2. МИЦЕЛЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Дисперсные системы ГВ, обладая поверхностно-активными свойствами, при изменении содержания или химического состава дисперсионной среды также могут образовывать различные коагуляционные структуры. Так, в дисперсных системах ГВ возможны переходы: молекулярно-дисперсное состояние ↔ коагуляционная структура первого рода ↔ компактное агрегирование ↔ коагуляционная структура второго рода [206]. Установлено [251],

[24] Состояние, которое достигается путем растворения веществ, молекулы которых анизометричны и дифильны [329].

что в водных дисперсиях ГК и их солей (гуматов) наблюдается непрерывный переход от жидких к твердообразным структурам, а при дальнейшем обезвоживании гель переходит в ксерогель.

Как считала М. М. Кононова [174], раздельное существование молекул ГВ, выделенных из биокосных тел, возможно лишь в сильно щелочной среде (pH 11–12). Однако, как полагают А. А. Шинкарев и соавторы [427], ГВ даже в щелочных растворах представляют собой сложную смесь химически неоднородных макромолекул той или иной величины и разного рода надмолекулярные образования. В зависимости от концентрации дисперсной фазы растворы ГВ могут быть истинными или коллоидными. Что собой представляют молекулы ГВ в молекулярно-дисперсионном состоянии?

Конечно, в составе биокосных тел (почв, сапропелей, торфов и др.) трудно обнаружить ГВ в виде отдельных структурных единиц, это надмолекулярные комплексы (гели или грубые дисперсии), которые к тому же связаны либо с минералами, либо с отмершими остатками растений. По мнению И. Б. Арчеговой [27], тонко дисперсные ГВ, перемещаясь с влагой, адсорбируются минеральными коллоидами и образуют сложные и разные по характеру связей органо-минеральные соединения.

Раздельно — в молекулярно-дисперсионном состоянии — структурные единицы ГВ находятся в водной среде (в реках, озерах, морях и др.). В водных объектах ГВ обладают всеми специфическими свойствами, присущими данному классу органических веществ [773]. Данное утверждение основано на результатах элементного и компонентного составов, содержания функциональных групп, спектральных характеристик и проч.

О размерах структурных единиц ГВ можно судить по величине молекулярной массы гумусовых кислот из природных вод. Так, молекулярная масса ГВ из рек Колумбия и Миссисипи находится в диапазоне от 530 до 3 100 Да (в среднем 1 270 Да) [703]. Молекулярная масса ГВ из речных прибрежных вод, экстрагированных на *XAD*-2, составляла 700–1 500 Да [676]. В реках и озерах Латвии молекулярная масса ФК (из 24 объектов) составляла 900–3 450 Да (в среднем 2 050 Да), а ГК (из 9 объектов) — 1 920–5 750 Да (в среднем 4 300 Да) [591].

Приведенные данные свидетельствуют об относительно небольшой молекулярной массе молекул гумусовых кислот водных объектов. Как считает В. Зихман [815], структурные единицы (так называемые «строительные блоки») ГВ могут иметь молекулярную массу около 1000 Да. Д. С. Орлов [262] приводит следующие обобщенные статистические характеристики структурной ячейки ГК:

1) минимальная молекулярная масса — около 1500 Да при четырех атомах азота, один из которых принадлежит гидролизуемой, а другой — негидролизуемой аминокислоте, остальные атомы азота входят в гетероциклические соединения;

2) доля гидролизуемой части составляет 45 %, в том числе 6 % приходится на аминокислоты и до 25 % — на углеводы;

3) при окислении перманганатом калия в щелочной среде из такого фрагмента в среднем образуются две молекулы бензолкарбоновых кислот;

4) шестичленные циклы представлены главным образом трех- и четырехзамещенными структурами, а в случае двойных связей в боковых цепях соответствуют составу продуктов распада ряда исходных веществ (лигнинов, катехинов, дубильных веществ);

5) одна часть соединений азота имеет феноксазоновую[25] природу, другая часть представлена аминокислотами, непосредственно связанными с фенольными соединениями;

6) шестичленные циклы соединены мостиками с двойными связями;

7) построенная из подобных фрагментов молекула ГК должна иметь вытянутую форму, тогда она будет обладать необходимой гибкостью для изменения состояния при высушивании или образовании солей;

8) развита цепь сопряженных связей, которая при большом наборе ауксохромов удовлетворительно объясняет уровни коэффициентов экстинции.

---

[25] По всей видимости, «феноксазоновый» (правильнее — феноксазиновый) происходит от названия «феноксазин»; это химическое соединение из двух бензольных колец, связанных друг с другом мостиками –NH– и –O–.

По всей видимости, молекулы ГВ с относительно невысокой молекулярной массой и будут находиться в молекулярно-дисперсионном состоянии.

Существует мнение [206], согласно которому водные растворы ГВ можно рассматривать как полуколлоидно-высокомолекулярные системы типа полиэлектролитов с признаками микромозаичной гетерогенности. Как полагает Н. И. Лактионов [197], водные растворы ГВ биокосных тел не могут быть классифицированы ни как типичные коллоидные системы, ни тем более как типичные высокомолекулярные соединения (полимеры). По мнению этого автора [197], свободнодисперсные системы ГВ представляют собой *гидрозоли.*

Золи ГВ можно отнести к лиофильным (в частности, к гидрофильным), основываясь на следующих фактах:

1) у ГВ вязкость выше, чем у дисперсионной среды (в частности, воды) [262];

2) ГВ очень малоконтрастны (плохо различимы) при просмотре в электронном микроскопе (см. [262]);

3) ГВ можно обратимо высаливать избытком электролитов [258];

4) электрофоретическая подвижность ГВ зависит от pH [520, 567, 727];

5) стабильность золя ГВ зависит от природы сольватной оболочки [198].

При замене ионов водорода катионами кальция у ГВ меняются их коллоидно-химические и физико-химические свойства, после повторного протонирования[26] ГВ могут восстанавливать свои прежние свойства [198]. Данный факт также подтверждает лиофильность золей ГВ.

Поясним, что лиофильные дисперсные системы отличаются от лиофобных интенсивностью молекулярного взаимодействия фаз. Так, в лиофильных дисперсных системах молекулярное взаимодействие фаз достаточно велико и удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) на межфазной границе очень мала. Лиофильные системы образуются самопроизвольно и характеризуются высокой дисперсностью [387, 388].

[26] В данном случае замещение катионов кальция ионами водорода.

Кроме того, в лиофильных коллоидных растворах за счет сильной сольватации обращенных к дисперсной среде лиофильных участков дифильных молекул обеспечивается сродство структурированных мицелл к раствору [329]. Следовательно, именно потому что ГВ — лиофильные золи, эти специфические соединения способны образовывать устойчивые дисперсные системы.

Структурные единицы ГВ, учитывая их коллоидно-химическую природу, являются дифильными молекулами (см. 2.4). Поэтому они, как следует из теории коллоидной химии [387, 388], за счет сил наведенной индукции могут самопроизвольно образовывать сфероидные ассоциированные коллоидные мицеллы. В ассоциированных мицеллах структурные единицы ГВ отделены друг от друга гидратными оболочками. В этом случае поверхностная энергия, по-видимому, снижается вследствие уменьшения удельной поверхности.

По мнению ряда исследователей [128, 197, 207, 288, 521, 549, 564, 586, 681, 682, 743, 809, 815], относительно небольшие (массой всего несколько тысяч дальтон) структурные единицы ГВ в водных средах образуют квазимакромолекулы в виде сферических ассоциированных (структурированных) мицелл. Правда, Ф. В. Паули в 1967 г. (цит. по [815]) описывал ГВ как мицеллу, сформированную «полионами» и «мононами» (рис. 20). Подобные надмолекулярные образования ГВ И. И. Лиштван и Н. Т. Король [206] называют коагуляционной структурой первого рода. Кинетическими единицами коагуляционных структур первого рода являются рыхлые физически и химически неоднородные ассоциаты ГВ — глобулы [207]. Размеры ассоциатов ГВ, имеющих сфероидальное строение, находятся в интервале от 6–10 до 20 нм [164, 207, 257, 438]. Существует мнение [781], что радиус «мономерных» молекул ГК может составлять от 0,75 до 6,51 нм. На основании изучения атомных сил микрографов ГК получено [620], что ГК являются в основном сферическими частицами диаметром 50–150 нм (средний диаметр 85 нм) и толщиной слоя 9–30 нм (средняя толщина — 16 нм).

Подтверждением тому, что структурные фрагменты ГВ в ассоциированных мицеллах отделены друг от друга гидратными

оболочками, служит факт иммобилизации дисперсионной среды (в частности, воды) дисперсной фазой (ГВ). Содержание иммобилизованной воды в надмолекулярных структурах ГВ может составлять 1000–2000 % и зависит как от конфигурации и плотности самой структуры, так и от состава поглощенных катионов [207].

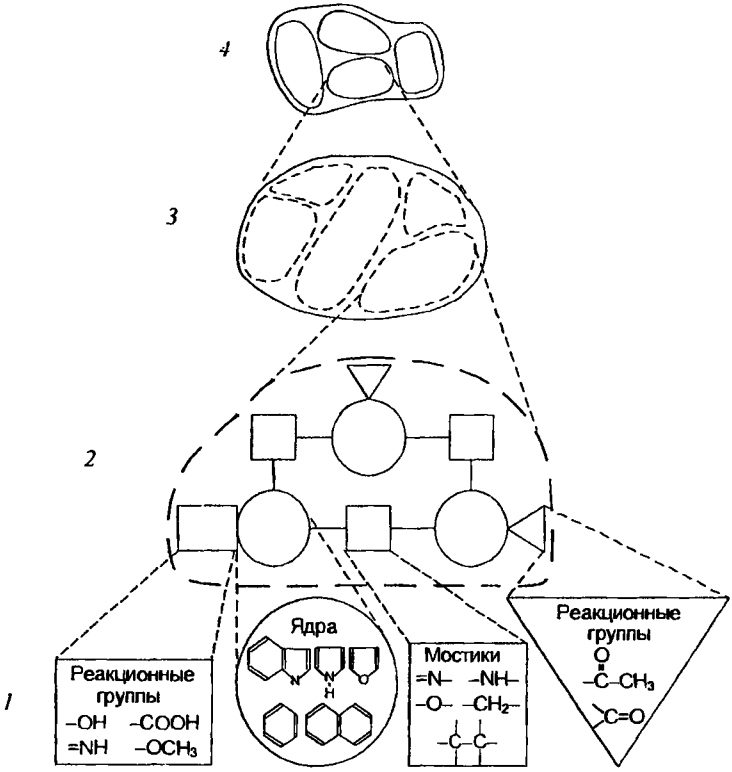


Рис. 20. Строение молекул гуминовых веществ в соответствии с описанием Ф. В. Паули (цит. по [815]):

1 — строительные кирпичики — ядра, мостики и реакционные группы — 8–15 Å; *2* — строительный блок (монон) — 30–45 Å; *3* — макростроительный блок (полион) — 100–160 Å; *4* — гумусовая частица (мицелла) — 300–400 Å

По мнению Р. ван Вандруски с соавторами [782], при ассоциации ГВ образуют «псевдомицеллы», а не настоящие мицеллы, которые обычно формируются из синтетических поверхностно-активных веществ. Указанными авторами установлено, что при агрегировании существенная часть ГК в 500 ‰-ном растворе включалась в псевдомицеллярные структуры и что в «мономерной» форме оставалось сравнительно небольшое количество структурных единиц ГВ. Иначе говоря, с увеличением количества поверхностно-активных структурных единиц ГВ, участвующих в организации псевдомицеллярных агрегатов, в дисперсной среде происходило уменьшение концентрации «мономеров».

Мицеллоподобная организация ГВ может существовать при низких концентрациях (измеряемых в десятитысячных долях процента) и не характеризуется критической концентрацией мицеллообразования. Причина подобной структурной организации обусловлена большими размерами мономерных молекул ГВ (от 10 до более 1000 кДа). Последние «агрегируют» интрамолекулярно посредством свертывания и складывания их полимерных цепей. При этом полидисперсность ГВ может привести к переплетению меньших структурных единиц с большими [782]. Структурированные мицеллы ГВ способны также «разбираться» на составляющие структурные единицы (например, при разбавлении раствора). Подобный эффект был обнаружен у ассоциатов ГК [779].

Как следует из изложенного, дисперсная фаза свободнодисперсных систем ГВ может представлять собой структурированные мицеллы (молекулы отделены друг от друга сольватными оболочками). Сфероидные структуры ГВ, в свою очередь, могут быть ассоциированы в агрегаты, напоминающие по форме гроздья винограда [174], точнее, мицеллярные сфероиды ГВ способны образовывать разветвленные губчатого строения надмолекулярные комплексы — связнодисперсные коллоидные системы (гели).

Сферическое строение мицелл ГВ, микроброуновское движение их звеньев и неоднородность в размещении ионогенных и недиссоциированных функциональных групп приводят к тому, что отдельные участки надмолекулярных структур (ассоциатов)

могут быть определенным образом ориентированы, образуя пачечные упорядоченные участки вследствие поперечных водородных связей и взаимодействий через катионы [207].

Электроотрицательность как отдельных звеньев, так и ассоциированных молекул ГВ способствует созданию рыхлых надмолекулярных структур ГВ [207]. Ассоциаты молекул ГВ в водной среде приобретают максимальный объем за счет внутримолекулярных электростатических сил отталкивания, а также благодаря высокой плотности отрицательного заряда [478]. Иными словами, результирующий отрицательный заряд молекул ГВ приводит к многочисленным интер- и интрамолекулярным зарядным взаимодействиям [766].

Для связнодисперсных коллоидных систем ГВ, согласно результатам электронномикроскопических исследований И. И. Лиштвана с сотрудниками [207], характерно пространственное сетчатое строение. На фотографии ГВ озерного сапропеля (объект не подвергался химическому воздействию), полученной нами с помощью электронной микроскопии [294], отчетливо видно строение геля ГВ (рис. 21).

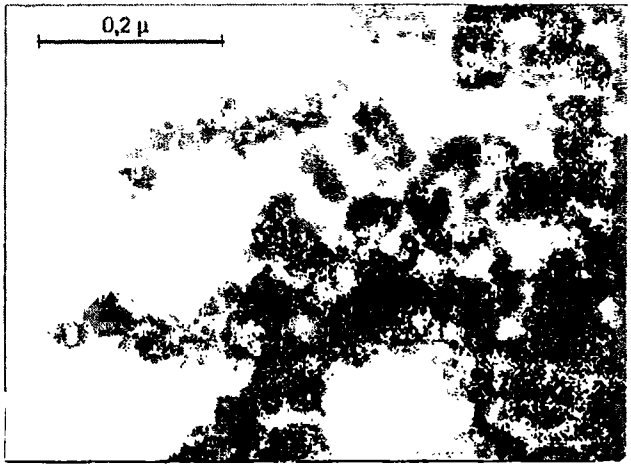


Рис. 21. Гуминовые вещества озерного сапропеля

В создании пространственного структурного каркаса дисперсных систем ГВ участвуют связи как водородные, так и образуемые при взаимодействии ароматических колец. Такой тип взаимодействия приводит к образованию рыхлой сети надмолекулярных комплексов. Рыхлая структура ГВ создает условия для иммобилизации значительного количества дисперсионной среды и облегчает течение процессов структурообразования. Двухвалентные катионы кальция и особенно трехвалентные катионы алюминия уменьшают подвижность каркаса и, следовательно, его объем, а также массу поглощенной среды [207]. По свидетельству Н. Н. Бамбалова [30], в таких пространственных образованиях отмечается много разнообразных химических связей, среди которых имеют место и системы полисопряженных. В плотных коагуляционных структурах ГВ наряду с водородными связями приобретают значение гидрофобные взаимодействия, играющие большую роль в агрегации молекул [251]. И. И. Лиштваном с соавторами [207] было установлено — чем меньше неорганических соединений в составе ГК, тем больше энергия связи частиц друг с другом или отдельных агрегатов частиц в пространственном структурном каркасе — матрице коагуляционной структуры. Степенью блокировки функциональных групп и предотвращением образования межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей определяются условия для образования пространственных коагуляционных структур [207].

Кроме того, в макромолекулярные цепи ГВ, формирующих матрицу, вовлечены группы сложного эфира [547]. Образование эфирных связей должно происходить с помощью ферментов [706]. Наибольшая склонность к образованию пространственных коагуляционных структур, тиксотропно упрочняющихся с течением времени, отмечена у ГК, наименьшая у гуматов алюминия. Формирование пространственного структурного каркаса ГВ зависит не только от состава поглощенных катионов, но и от концентрации дисперсной фазы. Так, образование гелей у ГК в H^+-форме происходит при их содержании 5,5 %, у гуматов кальция — 7,5, а у гуматов алюминия — 11 % [207].

Увеличение ионной силы раствора, содержащего гумусовые кислоты, способствует возрастанию агрегации ГВ. Как объясняют К. Лиу и П. Хуанг [620], с увеличением концентрации солей

электролитов в растворе поверхностный потенциал частиц ГВ уменьшается, а двойной электрический слой сжимается. Катионы взаимодействуют с отрицательно заряженными функциональными группами ГВ, что приводит к нейтрализации заряда. В результате с уменьшением электростатического отталкивания между структурными единицами ГВ повышается агрегация последних [620]. Кроме того, как полагал А. М. Кагановский [143], ассоциация ГК резко возрастает с повышением концентрации и валентности простых электролитов. Аналогичного мнения придерживается ряд современных исследователей [620, 681, 778, 782]. Известно [33], что для окисного железа, в частности, характерно образование в растворе полиядерных комплексов, которые способны служить межмолякулярными мостиками. После взаимодействия структурных единиц ГВ с поливалентными металлами также, по всей видимости, образуются поперечные сшивки, которые «скрепляют» структурированную коллоидную мицеллу, в результате подобный ассоциат приобретает способность к обратимому растяжению. Именно такие пространственные молекулярные комплексы ГВ были отнесены И. И. Лиштваном с сотрудниками [207] к эластичным студням, т. е. к таким веществам, которые при удалении воды весьма значительно сжимаются, сохраняя эластичность и способность к набуханию; однако после высушивания до некоего нижнего предела влажности студни необратимо сжимаются и теряют способность набухать в воде.

Студни по своим свойствам похожи на гели, но отличаются от них тем, что, во-первых, молекулы, образующие сплошную пространственную сетку, связаны друг с другом не *ван-дер-ваальсовыми*, а химическими или водородными связями; во-вторых, в отличие от гелей, студни не тиксотропны. Сетку студня заполняет интрамицеллярная жидкость (часть дисперсной среды). Если дисперсная среда — вода, то гидратные оболочки, окружающие полярные группы, создают упругую водную сетку [387].

Итак, дисперсная фаза связнодисперсных систем ГВ представляет собой прочно связанные между собой структурированные мицеллы (гели), образующие губчатое тело. Жесткие агрегаты ГВ образуются при высушивании свободнодисперсных и связнодисперсных систем. Высушивание золей или гелей ГВ сопровождается потерей гидратных оболочек у структурных еди-

ниц, в результате молекулы ГВ сближаются и химически реагируют друг с другом.

Как было выявлено Н. М. Ребачук с соавторами [311], при высушивании коллоидных дисперсий ГВ наблюдается частичная утрата растворимости вследствие процессов самоассоциации молекул, особенно ярко выраженой у высокомолекулярных фракций. Польскими учеными [535] было найдено, что независимо от метода высушивания структура ГК сплющивается и становится компактной и непористой.

Кроме того, по мере насыщения водных растворов ГВ неорганическими катионами золи ГВ постепенно изменяют свои коллоидно-химические свойства и агрегативную устойчивость. Гуминовые вещества, представляющие собой гидрофильные полуколлоидные системы, при введении поливалентных катионов (например, Fe^{3+}, Ca^{2+}) образуют такие дисперсные системы, во внешней сфере которых наряду с гидрофильными участками появляются и гидрофобные, данное явление вызывает агрегацию частиц и образование прочных каркасных структур. Дальнейшее увеличение содержания многовалентных ионов еще больше повышает компактность ассоциатов ГВ [207].

Следовательно, высушивание золей или гелей ГВ, особенно в присутствии катионов поливалентных металлов приводит к образованию грубодисперсных систем. Именно такие системы ГВ и могут представлять собой гигантские макромолекулы, которые включают в свою структуру упорядоченные конденсированные ядра и неупорядоченную периферическую часть.

В водных объектах (реках, озерах, морях и др.), встречаются молекулы ГВ наименьшей величины. Они обладают всеми специфическими свойствами, присущими данному классу органических веществ. В водной среде они находятся преимущественно в молекулярно-дисперсионном состоянии и характеризуются относительно невысокой молекулярной массой (несколько тысяч дальтон). Подобные молекулы служат структурными единицами при формировании ассоцированных коллоидных мицелл ГВ.

В составе биокосных тел (почв, сапропелей, торфов и др.) ГВ находятся в виде надмолекулярных комплексов. Кинетической единицей надмолекулярных комплексов ГВ является структурированная (ассоциированная) коллоидная мицелла (рис. 22). Ассо-

циированная мицелла ГВ самопроизвольно образуется за счет сил наведенной индукции вследствие того, что структурные единицы ГВ являются дифильными молекулами. В таких молекулярных ассоциатах структурные фрагменты ГВ отделены друг от друга гидратными оболочками.

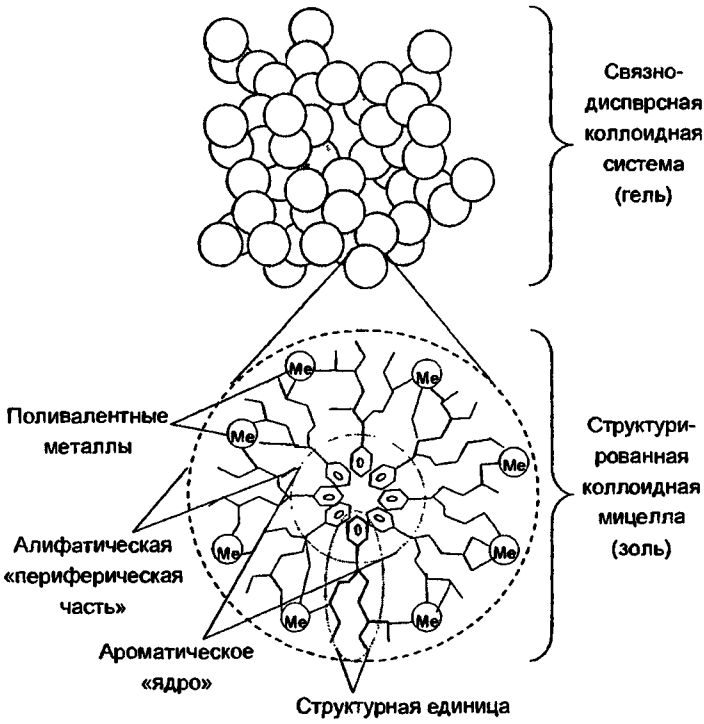


Рис. 22. Строение структурированной мицеллы гуминовых веществ

По нашему мнению [128, 288], в ассоциированных коллоидных мицеллах ГВ, которые представляют собой сфероидные образования, можно выделить так называемые ядро и периферическую часть (рис. 22). Данный тезис согласуется с общепризнанной точкой зрения о том, что макромолекулы ГВ имеют ароматическое ядро и периферическую алифатическую часть с функциональными группами.

В связи с тем что функциональные группы распределены по всей длине структурных единиц ГВ [766], в ядерной части и в периферических участках ассоциатов ГВ находятся способные к диссоциации кислотные и основные функциональные группы, придающие этим соединениям свойства полиэлектролитов [194]. В силу того что кислородсодержащие функциональные группы органических соединений обусловливают гидрофильные свойства молекул, они сосредоточены в периферической части ГВ. Функциональные группы вокруг полимера обеспечивают высокую связывающую способность с полярными соединениями (цит. по [457]). Посредством функциональных групп структурные фрагменты ГВ могут быть связаны между собой металлическими мостиками (рис. 22), в результате сфероидные структуры ГВ приобретают определенную жесткость.

Ароматические и алифатические фрагменты в структурной единице ГВ отвечают за гибкость молекул. Гибкие алифатические структурные блоки соединяются с жесткими кольцами бензола губчатого ядра [466, 571, 572, 734, 765]. Вследствие гибкости молекул (структурных единиц) ГВ и микроброуновского их движения отдельные мозаичные участки ассоциатов могут быть определенным образом ориентированы. Это происходит благодаря тому, что структурные единицы ГВ могут соединяться друг с другом посредством ионов многовалентных металлов (например, железа и алюминия), а также с помощью водородных и других, более прочных, связей. В результате структурные молекулы ГВ способны образовывать упорядоченные области с признаками микрогетерогенности [207].

Такие ассоциаты представляют собой молекулярные комплексы фракций гумусовых кислот, соединенных донорно-акцепторной связью. В целом такой ассоциат проницаем для молекул воды и растворенных ионов, а процессы ионного обмена и гидратирования могут осуществляться по всему объему, не только на поверхности [207]. Подобное строение ГВ подтверждает возможность фрагментарного и молекулярного обновления «износившихся» структурных фрагментов, которое было обнаружено А. Д. Фокиным [380].

Структурированные коллоидные мицеллы ГВ, реагируя друг с другом, способны образовывать связнодисперсные системы — гели или студни (рис. 22). В свое время Л. Н. Александрова

(цит. по [172]) считала, что гумус (или ГВ в понимании указанного автора) в целом представляет систему полимерных гетерогенных рядов, тесно ассоциированных друг с другом.

По нашему мнению, гуминовые мицеллы могут взаимодействовать как с различными органическими макромолекулами индивидуальной природы, например с лигнином или с частично разложенным растительным материалом, так и с минералами. Как полагает Р. С. Свифт [766], во всех перечисленных случаях соединение осуществляется посредством катионных мостиков, полярных взаимодействий, водородных связей или ван-дер-ваальсовых сил.

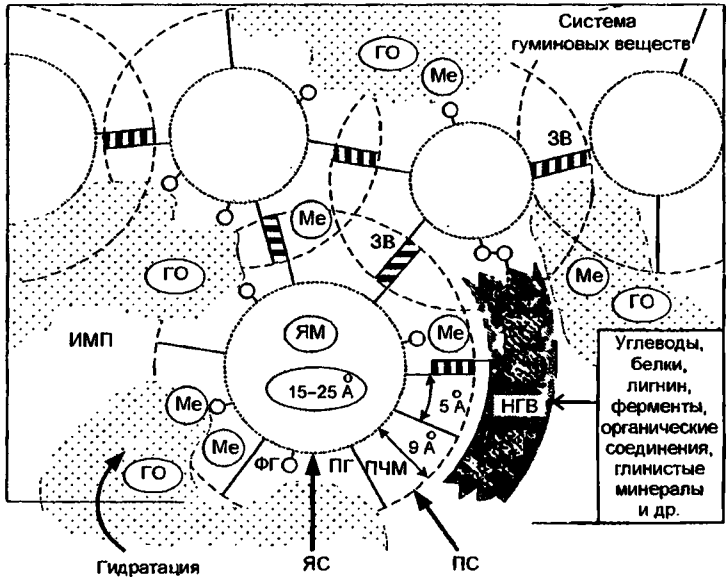


Рис. 23. Основные структуры гуминовых веществ (по: W. Ziechmann, 1988):

ЯС — ядерные структуры, ПС — периферические структуры, ПГ — периферические группы, ФГ — функциональные группы, ГО — гидратная оболочка, ЗВ — зоны взаимодействий (зоны энергетической интерференции или резонанса), Me — ионы металлов, ЯМ — ядро мицеллы, ПЧМ — переферическая часть мицеллы, НГВ — негуминовые вещества, ИМП — интермицеллярное пространство

Рассмотрение ГВ как дисперсных систем не противоречит мнению В. Зихмана [815] о строении этих природных органических соединений (рис. 23). Как считает В. Зихман, межмолекулярные силы вызывают взаимодействие между отдельными частицами ГВ. Наряду с негуминовыми веществами образуются более высоко организованные системы, выступающие реакционными единицами ГВ. Ядро и периферическая часть могут различаться.

Итак, дисперсная фаза свободнодисперсных систем ГВ представляет собой структурированные мицеллы (молекулы отделены друг от друга сольватными оболочками), а связнодисперсных систем ГВ — прочно соединенные между собой структурированные мицеллы (гели и/или студни), образующие губчатое тело. Грубодисперсные системы формируются при высушивании золей или гелей ГВ и при содержании в дисперсионной среде ионов поливалентных металлов.

* * *

Таким образом, гуминовые вещества — это дисперсные (в частности, коллоидные) системы, т. е. тела с большой площадью поверхности, обладающие электроповерхностными и поверхностно-активными свойствами. По мнению К. Стилинка [757], гуминовые вещества могут описываться как мицеллы, коллоиды, агрегаты, *везикулы*, фракталы, клатраты и *сурфактанты*. Дисперсная фаза свободнодисперсных систем гуминовых веществ представляет собой золи, а связнодисперсных систем — гели или студни. В поровом пространстве внутри молекул создаются зоны, в которых может происходить солюбилизация гидрофобных соединений (например, пестицидов и других органических загрязнителей) [733, 753]. Результирующий отрицательный заряд молекул гуминовых веществ приводит к образованию катионообменных (активных) центров и обусловливает многочисленные интер- и интрамолекулярные зарядные взаимодействия [766].

4. ОБРАЗОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Гуминовые вещества — продукт трансформации органических веществ (посмертных остатков и прижизненных выделений растительного, животного, грибного и микробиологического происхождения) [12, 90, 266, 438, 529, 727]; они образуются в результате гумификации, под которой разными авторами понимается следующее:

1) синтетические процессы: часть продуктов разложения органических остатков подвергается частичному окислению, полимеризации, уплотнению, соединению друг с другом, в результате этих реакций образуются новые вещества, не содержавшиеся ни в исходном органическом материале, ни в продуктах микробного ресинтеза [315];

2) новообразование ГВ в условиях высокой интенсивности биологической активности [174];

3) эндотермический синтез специфических почвенных органических соединений, которые образуются из продуктов разложения органических остатков, отмирающих непосредственно в почве, путем реакций окисления, взаимной конденсации и полимеризации [369];

4) сумма процессов синтеза, приводящих к новообразованию коллоидных компонентов гумуса из продуктов разрушения свежего органического вещества [122];

5) превращение растительных и животных остатков в ГВ: ГК, ФК и гумины; осуществляется биохимическим путем, посредством идущих одновременно реакций разложения остатков и синтеза высокомолекулярных продуктов [364];

6) сложный и многостадийный процесс, представляющий собой окислительно-гидролитическую деструкцию отмершего рас-

тительного материала и микробных метаболитов в совокупности с синтезом специфических веществ и осложненный взаимодействием с минеральными компонентами почвы [160];

7) сложный биофизико-химический процесс формирования особого класса высокомолекулярных органических кислот, образующихся из высокомолекулярных продуктов разложения органических остатков [16];

8) процесс биохимического окислительного кислотообразования, т. е. образования в природе особого класса органических соединений — класса гумусовых кислот [96];

9) динамический процесс образования ГВ без уникального однонаправленного вектора [561];

10) образование ГВ из различных мономеров органических соединений в результате случайных событий [815];

11) совокупность биологических, химических и физико-химических процессов, приводящая к образованию специфических ГВ (в частности, гумусовых кислот) из органического материала растительного, животного, грибного и микробиологического происхождения [262];

12) включение ранее существовавших органических соединений, которые поступают в почву в неизмененном или частично измененном виде, в более устойчивую гуминовую фракцию [355];

13) образование высокомолекулярных азотсодержащих ГВ специфической природы из промежуточных продуктов распада свежих органических веществ [66];

14) в общем — совокупность процессов трансформации свежего органического вещества в гумус под влиянием почвенных микроорганизмов (путем окисления, конденсации, полимеризации и т. п.) [211];

15) в частности — фаза, следующая за разложением органических остатков, представляющая собой совокупность микробиологических и физико-химических процессов синтеза и построения новых молекул [211].

4.1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ГУМИФИКАЦИИ

Гумификация — универсальное звено трансформации любых скоплений органических остатков в природе. Она может протекать в почвах, природных водах, сапропелях, торфах, при углеобразовании, образовании горючих сланцев и других каустобиолитов [12, 261]. Процесс гумификации органических остатков осуществляется при активном участии микроорганизмов, грибов и беспозвоночных животных [6, 12, 26, 52, 56, 65, 74, 75, 89, 96, 132, 133, 156, 157, 174, 176, 187, 193, 216, 232, 234, 343–345, 357, 366, 407, 408, 414, 528, 553, 727, 747, 815]. Микроорганизмы и грибы способствуют превращению растительных остатков в ГВ, они продуцируют ферменты, которые катализируют процесс гумификации, к тому же эти организмы осуществляют прямой синтез гуминовоподобных соединений. Роль беспозвоночных животных в гумификации органических остатков рассмотрена дальше (см. 4.2).

Процесс гумификации происходит при помощи разнообразных химических и биохимических реакций и обусловлен отбором устойчивых органических соединений — ГВ [26, 89, 258, 266, 355, 412, 615, 727]. По мнению Д. С. Орлова [258, 261, 266], конечный результат процесса гумификации определяется главным образом кинетикой превращений посмертных органических остатков организмов. Зависимость скорости гумификации от условий окружающей среды (концентрации реагирующих компонентов, влажности, температуры, кислотности — pH, окислительно-восстановительного потенциала и т. п.) характеризует кинетику реакции. На этом принципе основана кинетическая теория гумификации [258], согласно которой существует функциональная зависимость

$$H = f(Q, I, t),$$

где H — глубина гумификации; Q — общий объем подвергающихся гумификации органических остатков, I — интенсивность трансформации органических остатков, t — время трансформации.

Условия, от которых зависят скорости отдельных стадий процесса и суммарная интенсивность гумификации, могут быть

объединены в две группы, соответствующие гумифицирующим и гумифицируемым составляющим [266]:

1) условия (факторы), повышающие (или понижающие) активность почвенных микроорганизмов и грибов: температура, влажность, pH, окислительно-восстановительный потенциал, содержание подвижного алюминия, пищевой режим, наличие активаторов и ингибиторов, токсинов;

2) условия (факторы), повышающие (или понижающие) устойчивость трансформируемых соединений: структура преобразуемых веществ, минералогический состав почвы, обогащенность почв соединениями кальция, карбонатами, полуторными оксидами, проявление пространственных затруднений.

Оптимальными условиями образования ГК в почвах являются [66]:

1) нейтральная или близкая к нейтральной реакция среды;

2) умеренная биологическая активность в течение длительного периода;

3) насыщенность среды кальцием, магнием и азотом;

4) обогащенность органического материала источников гумусообразования азотом;

5) невысокие концентрации пептизаторов.

На скорость превращения отмерших органических остатков (большей частью растительных) влияет их качественный состав [12, 26, 173, 174, 359, 407]. Подтверждением этого является широкое варьирование величин коэффициентов гумификации (количества стабильных ГВ, образующихся из 1 кг сухой массы исходного органического материала [211]) органических остатков, поступающих в почву, — практически от 0 до 0,5 [9, 12, 63, 123, 173, 174, 240, 250, 282, 324, 325, 381–383, 405, 460, 582, 643, 668], что также в значительной мере обусловлено особенностями химического состава гумифицирующегося материала. В. И. Ионенко с соавторами [141] полагают, что константа скорости гумификации практически постоянна: $k_г = 0{,}034 \pm 0{,}002$ мес.$^{-1}$, и не зависит от состава исходного органического материала и гидротермических условий, а всякое ускорение трансформации органических остатков приводит к неоправданным потерям органического вещества и уменьшает выход ГВ. Напомним, что кон-

станта скорости гумификации ($k_г$) численно равна частному от деления величины коэффициента гумификации ($K_г$) на значение константы скорости процесса трансформации растительного субстрата (k), т. е. $k_г = K_г/k$.

Сложное и разностороннее влияние внешних условий может нивелировать различия в темпах трансформации неодинаковых по биохимическому составу растительных остатков. Последнее обстоятельство, как и множественность одновременно протекающих химических и биохимических процессов преобразования гумифицирующего растительного материала, позволяет в преобладающем большинстве случаев рассматривать этот материал как химически однотипный [262].

Как известно [12, 96, 160, 262, 528, 727, 762, 815], образование ГВ происходит при участии разнообразных окислительно-восстановительных реакций. Однако редокс-реакции крайне медленные, поэтому для их протекания необходим катализ. Установлено, что катализ гумификации может осуществляться с помощью органических и неорганических веществ [338]. Гумификация катализируется такими ферментами, как *пероксидаза* и *полифенолоксидаза*, кроме того, оксидазную активность часто связывают с ферментом *лакказой* [355, 455, 461, 462, 463, 629, 634, 762]. Катализаторами и матрицами для синтеза ГВ могут служить первичные и вторичные минералы, а также нерастворимые соединения и катионы переменновалентных металлов, например марганца и железа [379, 511, 613, 633, 649, 772, 797]. На примере гумификации органического материала сточных вод показано [738], что по сравнению с бентонитом и оксидом железа окисного (Fe_2O_3) оксид марганца (MnO_2) действует как более эффективный катализатор.

Образующиеся в процессе гумификации специфические (гуминовые) вещества, будучи поверхностно-активными, сорбируются на разлагающемся растительном материале и формируют комплекс, состоящий из ГВ и исходного органического материала. Гуминовые вещества, пропитывая неразложившиеся органические остатки, блокируют дальнейшую их трансформацию, в том числе и минерализацию (разложение) [12, 26, 91, 323, 418]. Данное обстоятельство также усложняет определение скорости гумификации.

Накопление ГВ в биокосных телах ограничено как скоростью образования этих веществ, так и условиями их закрепления минеральной частью [12, 64, 65, 174, 262, 727]. При этом в процессе гумификации [514] можно выделить две фазы. В течение относительно короткой первой фазы — биологической — под действием микроорганизмов происходит образование «молодых» ГВ, непрочно связанных с минеральной частью почвы. Во время более длительной второй фазы гумификации — климатической — в результате влияния контрастных сезонных климатических условий происходит «созревание» и стабилизация ГВ, а также увеличение числа связей ГВ с минеральной частью.

К оптимальным условиям, способствующих прочному закреплению и накоплению ГК в почвах, относятся [66]:

1) высокое значение удельной поверхности минеральной части почв;

2) наличие свободной от ГВ поверхности минеральной части почв;

3) насыщенность почвенного поглощающего комплекса ионами кальция и магния (избыток этих ионов для связывания ГК);

4) контрастность режима влажности (включая аэрацию и окислительно-восстановительные условия).

Формирование ГВ тесно связано с определенными гидротермическими условиями [404]. Установлено [114, 380], что избыточное увлажнение почв способствует формированию ГВ с «рыхлой» структурой по сравнению со специфическими веществами, сформированными в более аэробных условиях. Как было экспериментально обнаружено [303], ГК сапропелей также имеют более «рыхлое» строение по сравнению с ГК торфа. Кроме того, по мере развития процесса гумификации в ГК увеличивается содержание карбоксильных групп, а также повышается «сродство» ГК к ионам кальция [745].

Сформированная в процессе гумификации новообразованная система ГВ подвергается дальнейшей трансформации под влиянием ряда процессов: взаимодействия, обмена, частичной перестройки молекул, гидролиза и т. д., вплоть до частичной или даже полной минерализации отдельных ее компонентов [96]. С увеличением возраста голоценовых палеопочв наблюдается снижение

доли алифатических цепей и повышение доли циклически полимеризованного углерода, возрастает степень уплотненности и окисленности ГК; происходит дегидратация и потеря CH_3-групп, увеличивается число карбоксильных и фенолгидроксильных групп; уменьшается содержание углеводов; значительно увеличивается выход бензолполикарбоновых кислот. Процессы дегидратации свидетельствуют об увеличении степени ароматизации ГК [241]. С возрастом уменьшается доля высокомолекулярной фракции и увеличивается доля низкомолекулярной [421]. При минерализации в первую очередь происходит окисление компонентов с более низкой калорийностью, поэтому наблюдается только относительное обогащение энергией гумифицируемого вещества [100]. На первых стадиях гумификации преобладают процессы деметанирования и дегидрогенезации, а на более поздней стадии — дегидрогенезация [612].

Использование растительного материала, меченного изотопом углерода ^{14}C, позволило А. Д. Фокину [384] установить, что полный цикл гумификации от исходного органического материала до системы ГВ осуществляется на начальных стадиях формирования почвы, при этом образованные ГВ регулируют качественный состав вновь синтезированных ГВ, действуя как своеобразная матрица. В соответствии с точкой зрения У. Мюллера-Вегенера [650], вещества, участвующие в формировании системы ГВ, можно подразделить на собственно ГВ и их первичные и вторичные предшественники. Первичные предшественники — ароматические соединения реагируют друг с другом (например, посредством промежуточных радикалов) и формируют скелет ГВ (лигнин, фенолы и т. п.). Вторичные предшественники взаимодействуют со сформированными ГВ, а затем включаются в их структуру, теряя свою индивидуальность [650].

Гумификация протекает медленно, поэтому на любом этапе изучения ГВ исследователи имеют дело не только с конечным продуктом, но и с рядом промежуточных продуктов разложения растительного материала и ГВ [141]. При изучении процессов гумификации четко прослеживаются два разных направления: экологическое и биохимическое [26].

4.2. ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ГУМИФИКАЦИИ

С позиций экологии процесс гумификации является связующим звеном между совокупностью живых организмов (биоценозом) и той абиотической средой, которая стала материальной основой жизни и средой обитания [260]. Основы экологического направления гумификации были заложены в конце 19-го столетия П. Е. Мюллером и получили дальнейшее развитие в 20-м [122, 363, 415, 416, 417, 505, 514, 606–608, 666, 696, 697, 805, 806]. П. Е. Мюллер различал два основных типа гумуса: мулль и мор, позднее для обозначения промежуточного типа Е. Раманном был введен термин «модер» (цит. по [806]). Грубый гумус — мор образуется, когда в трансформации поступающего в почву органического материала принимают участие преимущественно грибы и комплекс микроорганизмов (бактерий и протистов); средний гумус — модер образуется при участии грибов, микроорганизмов и микроскопических беспозвоночных; наконец, формирование тонкого гумуса — мулль — связано не только с грибами, микроорганизмами, микроскопическими беспозвоночными, но и с мезофауной (рис. 24), особенно, если последняя представлена дождевыми червями [174, 187, 292, 321, 415, 554, 677, 707]. При этом гумус типа мулль образуется из исходного органического материала при высокой интенсивности биологического круговорота биофильных элементов, а мор — при низкой [415].

Образование муллевого гумуса происходит также и при вермикомпостировании — переработке органического материала (чаще всего органических отходов различного происхождения) с помощью искусственного биоценотического комплекса гетеротрофных организмов, включающего в себя дождевых червей и естественно сопутствующих им представителей микроскопических беспозвоночных, а также сообщества микроорганизмов и грибов. При этом, как свидетельствует ряд авторов [28, 53, 88, 145, 236, 279, 280, 346, 476, 508, 517, 518, 534, 544–546, 554, 555, 647, 679, 777], данный биотехнологический прием усиливает гумификацию органического вещества по сравнению с обычным компостированием.

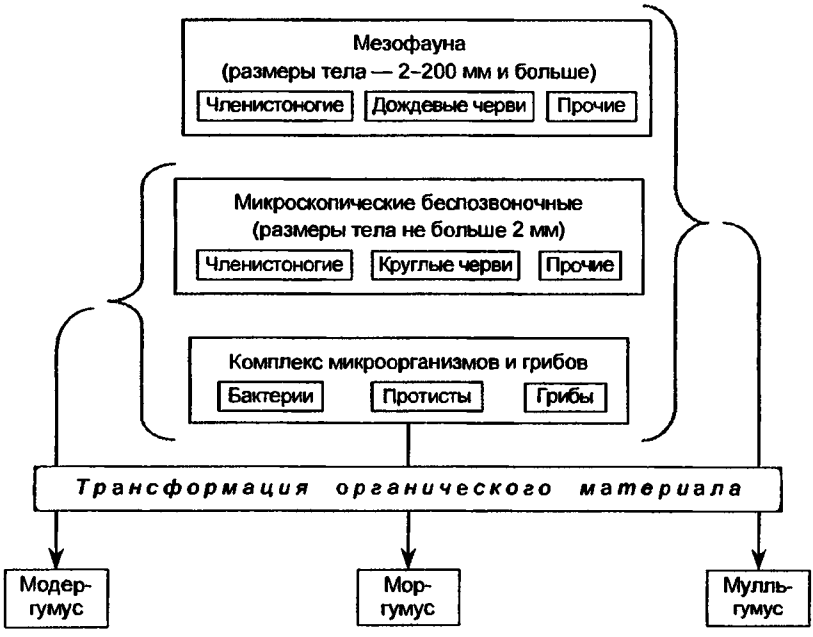


Рис. 24. Участие биоты в трансформации органического материала

Усиление гумификации в присутствии почвенных беспозвоночных животных обусловлено несколькими причинами. Так, установлено [74–76, 77, 102, 136, 187, 193, 274, 332, 344, 345, 408], что в пищеварительной системе отдельных почвенных беспозвоночных животных (в частности, дождевых червей) наряду с минерализацией (окислением) происходит и гумификация органических остатков. В этом случае в замкнутом пространстве пищеварительной системы дождевых червей при постоянной влажности и температуре оказываются органические и минеральные вещества, активизированная микрофлора и ферменты. Таким образом, создаются оптимальные условия для новообразования ГВ. При этом ГВ, синтезированные в пищеварительной системе дождевых червей, стабилизированы в виде органо-минеральных комплексов и способны долгое время сохраняться в почве [75, 77, 344]. Правда, Л. С. Козловская [156] склонна предполагать, что

синтез ГВ осуществляется главным образом в копролитах дождевых червей через один-два месяца после их выброса. Обогащенные микроорганизмами копролиты, находясь в почве, становятся центрами биохимических превращений, где процессы разложения органического вещества сопровождаются синтезом ГВ.

Еще одной причиной может быть образующийся в пищеварительной системе некоторых почвенных беспозвоночных аммиак, который способен взаимодействовать с лигнином; данное явление также имеет большое значение при гумификации [77]. Кроме того, как было показано in vitro [662], пероксидазы беспозвоночных животных (земляных червей, многоножек, жуков, слизней и улиток) могут участвовать в полимеризации ароматических соединений, тем самым ускоряя гумификацию.

4.3. БИОХИМИЧЕСКОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ГУМИФИКАЦИИ

В гумифицирующемся органическом материале основную часть составляют углеводы — целлюлоза и гемицеллюлозы, а также белки и лигнин. Углеводы используются сапротрофной биотой главным образом в качестве источника энергии, и после окисления они пополняют содержание диоксида углерода в атмосфере. Белки обычно разрушаются до аминокислот, реже до аммония, воды и диоксида углерода [12, 174, 528]. Лигнин в виде разнообразных промежуточных продуктов его деградации — поли-, олиго- или мономерных звеньев — участвует в процессах гумификации (рис. 25) [355], в частности при формировании ароматических частей молекул ГВ [12, 89, 174, 440, 529, 727]. Почти 100 лет назад А. Г. Трусовым [365] было показано, что лигнин встречается среди продуктов разложения растительных остатков, дающих бурую окраску в щелочном растворе и осаждаемых кислотой. В растительном материале — в основном (по массе) источнике образования ГВ — на долю лигнина приходится 10–30 % [12, 45, 89, 174, 553]. Гумифицируются также фенолы и производные аминосахаров, синтезированные микроорганизмами [528]. Кроме лигнинов и других растительных полифенолов в образовании гумусовых соединений важную роль играют мела-

нины [553]. В водных экосистемах в формировании ГВ могут принимать участие и некоторые другие исходные органические материалы, например, полиненасыщенные липиды и их производные [558, 559].

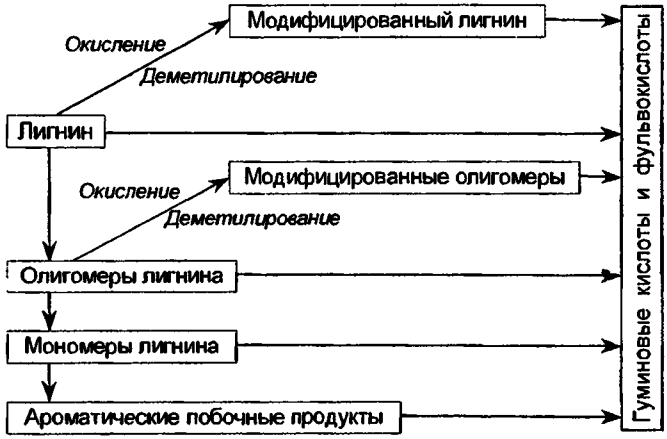


Рис. 25. Основные пути превращения лигнина в гуминовые вещества (по: Р. Тейт III, 1991)

Соединения, которые превращаются в ГВ в результате химического окисления, как считают Дж. Драган и К. С. Хеллинг [511], можно разделить на четыре основные группы:

1) ароматические химические соединения, содержащие как электрон-акцепторные, так и слабые электрон-донорные фрагменты;

2) ароматические химические соединения с электрон-акцепторными и сильными электрон-донорными участками;

3) ароматические химические соединения, содержащие только электрон-донорные фрагменты;

4) ароматические химические соединения с развитыми сопряженными связями.

Попытки раскрыть биохимические механизмы синтеза ГВ были сделаны многими исследователями. М. Шнитцер в одной из своих работ [727] приводит классификацию Г. Т. Фелбека, обоб-

щающую существующие точки зрения. В ней выделены четыре основных гипотезы образования ГВ:

1) гипотеза образования ГВ в результате трансформации растительного материала;

2) гипотеза химической полимеризации ГВ из низкомолекулярных органических соединений;

3) гипотеза клеточного *автолиза*;

4) гипотеза биосинтеза ГВ.

4.3.1. Гипотеза образования гуминовых веществ в результате трансформации растительного материала

В соответствии с этой гипотезой допускается, что некоторые составляющие растительных тканей, такие как лигнифицированные компоненты, относительно устойчивые к действию экзоферментов микроорганизмов и грибов, накапливаются в биокосных телах, изменяясь только внешне, и в совокупности представляют собой их органическую часть. Подчеркивается, что состав и свойства ГВ определяются природой исходного растительного материала. В течение первой стадии гумификации образуются высокомолекулярные ГК и гумины. Затем они трансформируются в ФК и в конечном счете разрушаются до углекислого газа (цит. по [727]). Эта гипотеза имеет и другие названия, например «гипотеза окислительного кислотообразования» [12, 262] или «деградационная гипотеза» [561].

Начало деградационной гипотезе гумификации было положено исследованиями С. А. Ваксмана [45]. Этим автором было показано, что гумус (точнее, ГВ) — темноокрашенные лигнопротеиновые соединения — образуется из растительных остатков и клеточного вещества микроорганизмов (рис. 26). Взаимодействие лигнина с протеином осуществляется в результате химической конденсации по типу *оснований Шиффа*. Гумусовых кислот как специфических продуктов гумификации в почве нет.

Дальнейшее развитие данная гипотеза гумификации получила в работах Л. Н. Александровой [9, 10, 12]. В соответствии с точкой зрения указанного автора, на первой стадии гумификации ведущая роль принадлежит процессу карбоксилирования проме-

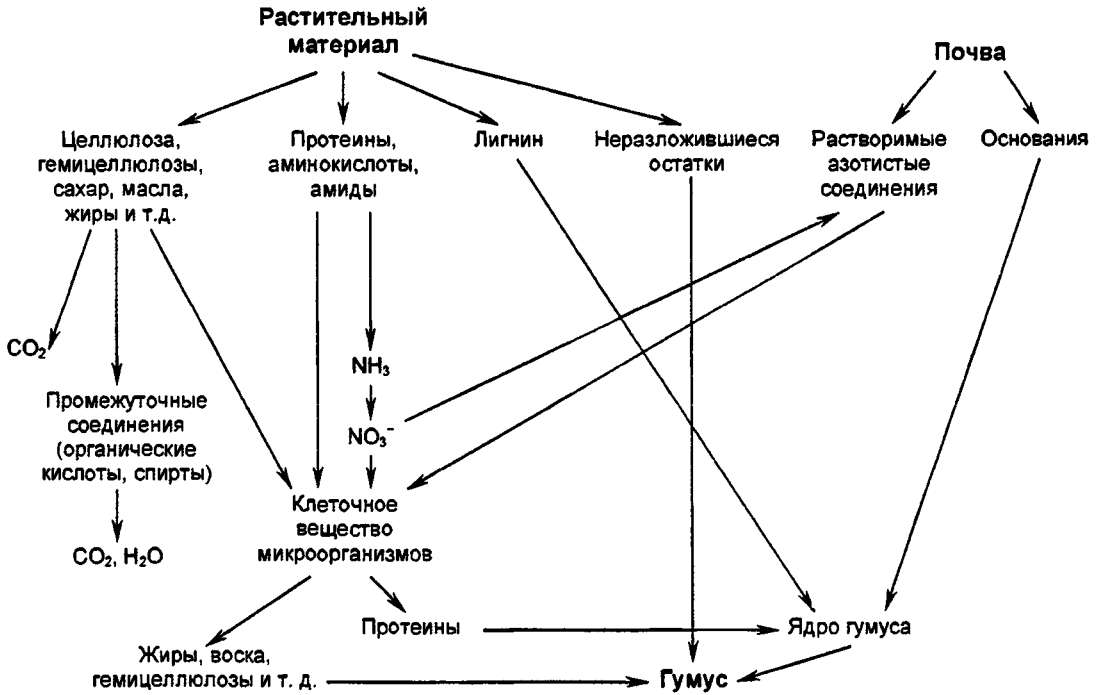


Рис. 26. Схематическое изображение механизма образования гумуса при разложении в почве растительных остатков (по: С. А. Ваксман, 1937)

жуточных продуктов разложения (рис. 27), т. е. новообразования гумусовых кислот, сопровождающемуся фракционированием системы на ГК и ФК, а также формированием азотистой части молекулы. При этом процессу окислительного кислотообразования подвергаются не мономеры, а высокомолекулярные продукты разложения растительных остатков, вследствие чего образующиеся ГК с первых этапов своего существования представляют собой высокомолекулярные соединения. Фракционирование происходит в результате взаимодействия растительных остатков с соединениями, входящими в состав золы растений и минеральной части почвы; образуются органо-минеральные производные различной степени растворимости. Химический состав растительных остатков оказывает существенное влияние на основные параметры образующихся ГК и на их выход. На втором этапе гумификации происходит дальнейшая трансформация образовавшихся молекул ГК — ароматизация, сопровождающаяся снижением молекулярной массы и уменьшением количества азота. Во время третьего этапа происходит постепенное разрушение гумусовых кислот до углекислого газа, воды, аммиака или оксидов азота (рис. 27).

Как считала Л. Н. Александрова [12], основные элементарные звенья гумификации включают окислительное кислотообразование, формирование азотистой части молекулы, фракционирование и дальнейшую трансформацию новообразованных гумусовых кислот (их дальнейшую ароматизацию и гидролитическое расщепление, сорбцию, конденсацию), а также процессы взаимодействия с минеральной частью почвы.

Согласно взглядам П. Г. Хетчера и И. К. Спикера [561], деградационные процессы растительных биополимеров и некоторых небольших молекул, входящих в виде мономеров в эти полимеры, приводят сначала к прогрессивному развитию гуминов, затем — к появлению растворимых ГК и, наконец, наиболее растворимых ФК (рис. 28). Тем не менее данные авторы считают вероятным (хотя и второстепенным) образование ГК из ФК, а также гумина из ГК (рис. 28, пунктирные стрелки).

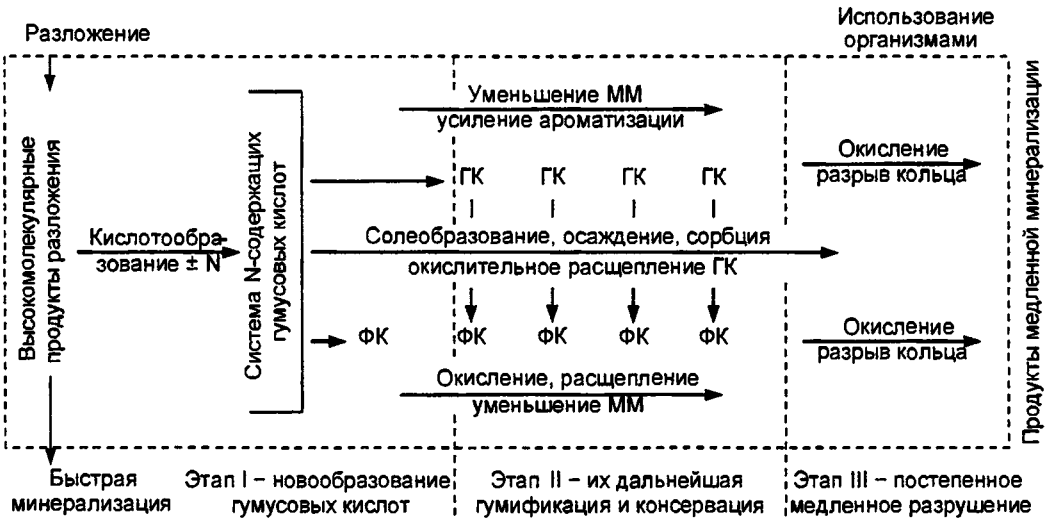


Рис. 27. Схема гумификации и дальнейшей трансформации гумусовых веществ в почве (по: Л. Н. Александрова, 1980):

ММ — молекулярная масса



Рис. 28. Деградационный путь образования гуминовых веществ (по: P. G. Hatcher, E. C. Spiker, 1988)

По мнению Д. С. Орлова [262], гипотеза Л. Н. Александровой хорошо объясняет многие известные экспериментальные данные, в частности полидисперсность и динамику изменения молекулярных масс гумусовых кислот. Ранее Д. С. Орловым [257] было экспериментально показано, что деградационный путь гумификации более вероятен в почвах с пониженной биологической активностью. Однако, как считает Н. И. Лактионов [201], эта гипотеза нуждается в проверке и дальнейшей разработке.

4.3.2. Гипотеза химической полимеризации мономеров, входящих в состав биополимеров

Согласно гипотезе химической полимеризации сначала растительный материал под воздействием микроорганизмов преобразуется в фенолы и аминокислоты, а затем низкомолекулярные органические соединения окисляются и полимеризуются в ГВ.

В соответствии с этой точкой зрения состав исходного растительного материала не влияет на природу ГВ (цит. по [727]). Эта гипотеза называется также конденсационной [262], гипотезой самопроизвольной (абиотической) полимеризации [569] или же конденсационно-полимеризационной [561].

Родоначальником данной гипотезы гумификации по праву является А. Г. Трусов [365]. По мнению этого автора, в течение первой стадии гумификации происходит гидролитическое расщепление продуктов частичного разложения белков, лигнина и дубильных веществ. Во время второй стадии — в результате окисления и конденсации продуктов гидролиза (например, пирольных, бензольных, фенольных и хинонных соединений) образуются ГК. А. Г. Трусов предполагал, что процесс превращения лигнина в гумифицированный материал состоит в окислении тех составных частей лигнина, которые содержат хинонные или фенольные группы и затем преобразуются в соединения типа оксихинонов. В дальнейшем конденсационно-полимеризационная гипотеза получила развитие в работах М. М. Кононовой [174, 175], В. Флайга [525, 528] и других исследователей.

Согласно точке зрения М. М. Кононовой [174–176], любые растительные вещества путем сложных превращений могут участвовать в формировании ГВ (рис. 29). Вместе с тем биополимеры, включая и лигнин, в большей или меньшей степени могут быть разложены микроорганизмами и грибами до конечных продуктов минерализации. Специфической реакцией гумификации является конденсация (поликонденсация) ароматических соединений фенольного типа с аминокислотами и протеинами.

М. М. Кононова [174] считала, что новообразование ГВ протекает в условиях высокой биологической активности. При этом микроорганизмы и грибы выполняют многообразные функции. Во-первых, они разлагают органические остатки до более простых соединений, в частности до таких, которые далее служат структурными фрагментами молекул ГВ (например, «структурные фрагменты» лигнина, дубильных веществ и пр.). Во-вторых, продукты ресинтеза и метаболизма микроорганизмов и грибов (белки, аминокислоты, аминосахара, разнообразные соединения ароматической природы и их предшественники) участвуют в формировании молекул ГВ в качестве структурных единиц.

В-третьих, роль микроорганизмов и грибов в процессе гумусообразования усиливается тем, что окисление полифенолов до хинонов в почвенных условиях осуществляется преимущественно биологическим путем — при участии фенолоксидаз, выделяемых разными группами микроорганизмов и грибов (бактериями, включая актиномицетов, плесневыми грибами и проч.).

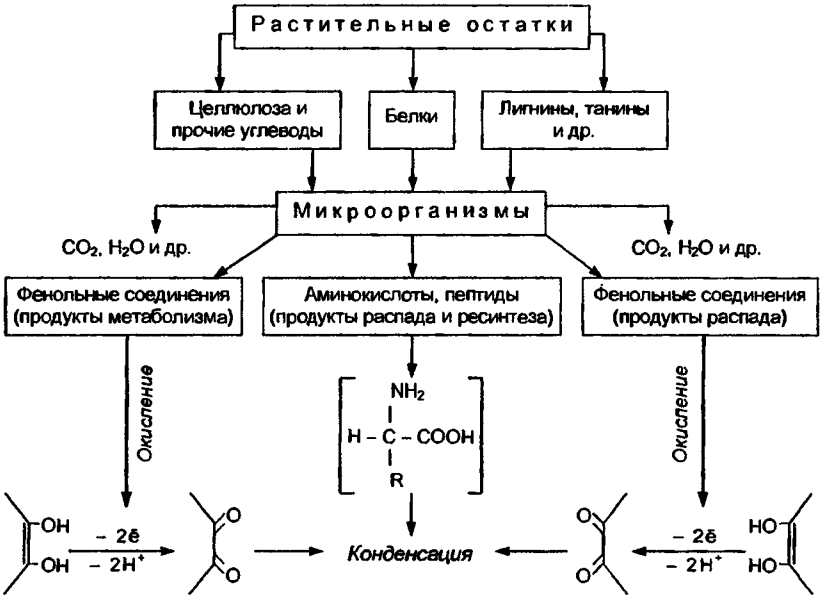


Рис. 29. Схема гумификации (по: М. М. Кононова, 1976)

Концепция гумификации В. Флайга [528] основана на том, что фенольные соединения и белки или же продукты деградации последних реагируют друг с другом, в результате образуются ГВ (рис. 30). В соответствии с точкой зрения В. Флайга, существуют два источника фенольных соединений: в одном случае они образуются при деградации лигнина, а в другом — синтезируются микроорганизмами. Высокомолекулярные лигнины деполимеризуются до более низкомолекулярных фрагментов, которые реагируют с белками и их продуктами деградации с образованием

азотсодержащих полимеров, в том числе и ГК — анионных сферических гетерополимеров. Во время разрушения лигнина содержание метоксильных групп уменьшается, а содержание кислорода и азота увеличивается. Кроме того, содержание карбоксильных групп увеличивается за счет расщепления бензольных колец [528].

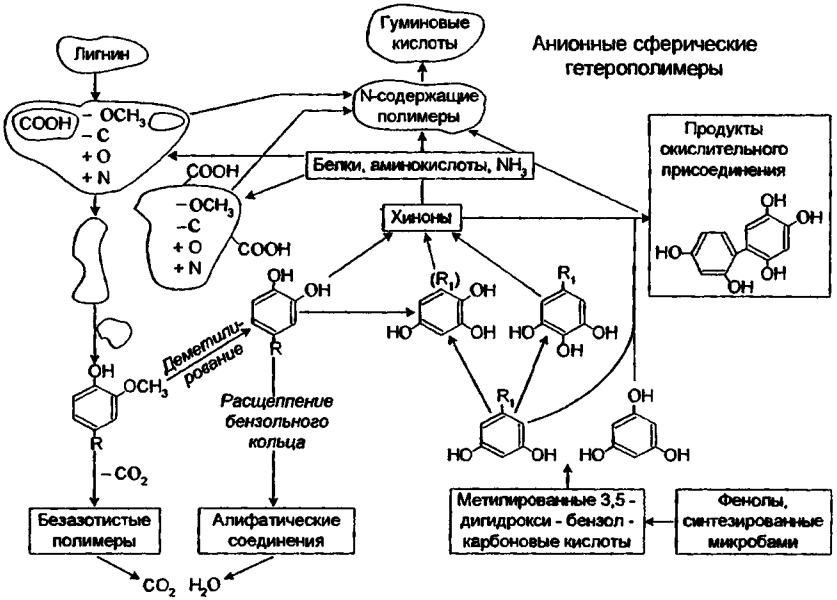


Рис. 30. Схема гумификации (по: W. Flaig, 1988)

Частично метилированные фенольные кислоты полимеризуются в присутствии окисляющих ферментов с образованием безазотистых полимеров светло-желтого цвета (рис. 30). В известной мере состав ГК меняется в зависимости от набора мономеров лигнина, свойственных растениям разных видов; от изменчивого состава аминокислот в белках, от различных соединений, синтезированных микробиологически и участвующих в гумификации; в результате действия более кислых или более щелочных сред, а также вследствие влияния изменяющегося состава неор-

ганических почвенных коллоидов или соединений тяжелых металлов и т. д. Гуминовые кислоты могут рассматриваться как система, состоящая из химически связанных компонентов, которые образуются посредством нескольких основных реакций [528]. По мнению Г. Фрейтага [537], суть реакций гумификации основывается на взаимоувязке встречающихся в субстрате и способных к реакции мономеров ГВ самого различного происхождения с образованием более высокомолекулярных соединений.

И. Д. Комиссаров [160] также придерживается гипотезы о конденсационно-полимеризационном направлении гумификации (рис. 31). По мнению данного исследователя, гумификация продуктов первичной деструкции растительных остатков может осуществляться в результате конденсации, сополимеризации или молекулярного комплексообразования.

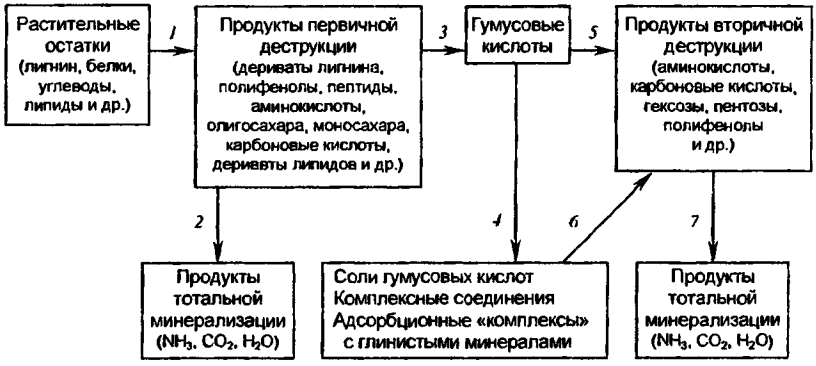


Рис. 31. Схема трансформации органических веществ в почве (по: И. Д. Комиссаров, 1978):

1, 2, 5–7 — гидролиз, окисление; *3* — гумификация (конденсация, сополимеризация, молекулярное комплексообразование); *4* — солеобразование, молекулярное комплексообразование

По мнению Д. С. Орлова [262], конденсационная гипотеза в ее любых вариантах не дает ответа на многие вопросы, касающиеся гумификации. Низкие концентрации в почве свободных мономеров: аминокислот, фенолов, феноксикислот, не дают осно-

ваний говорить о достаточно глубокой деполимеризации природных биополимеров. Небольшие количества мономерных фрагментов, скорее всего, поступают в почву как продукты метаболизма, и они не могут образовать достаточного фонда мономеров для последующего формирования ГК. Тем не менее Д. С. Орловым [257] было экспериментально показано, что в почвах с повышенной биологической активностью гумификация происходит по конденсационному направлению.

Как считает Н. И. Лактионов [201], конденсационная гипотеза М. М. Кононовой объясняет пути образования карбоксильных групп и, следовательно, формирования гумусовых кислот. Так, карбоксильные группы в составе гумусовых веществ появляются в результате реакций конденсации молекул солей аминокислот с хинонами, при этом в реакциях поликонденсации участвуют соли многоосновных моноаминокислот; ГВ образуют ядерную и периферическую части в соответствии со строением структурированных коллоидных мицелл. Предложенная М. М. Кононовой теория гумификации позволяет объяснить известные и вновь открываемые признаки ГВ [201]. Помимо этого, гумификации (как химическому процессу поликонденсации) способствует чрезвычайно низкий активационный барьер олигомеров, образовавшихся из лигнина, белков и полисахаридов растительного происхождения, который разрушается под действием полярных молекул воды [141].

4.3.3. Гипотеза клеточного автолиза

С позиций гипотезы клеточного автолиза ГВ представляют собой продукт саморастворения растительных клеток и тел микроорганизмов после их отмирания под влиянием ферментов, содержащихся в клетках этих же организмов (рис. 32). Продукты разрушения этих клеток (сахара, аминокислоты и некоторые ароматические соединения — фенолы и хиноны) конденсируются и полимеризуются посредством свободных радикалов (цит. по [727]).

Согласно гипотезе внутриклеточного происхождения гумусовых кислот Е. С. Лукошко и В. Е. Раковского [214] синтез молекул ГК протекает в две стадии. В течение первой стадии в клет-

ках зеленого растения осуществляется циклизация глюкозы, пентозы и уроновой кислоты с образованием мономеров типа дифуранбензола. Во время второй стадии, которая происходит за пределами живой клетки, дифуранбензольные мономеры конденсируются, образуя макромолекулы ГК [214].



Рис. 32. Схематическое изображение синтеза гуминовых кислот в почве (по: J. P. Martin, K. Haider, 1971)

К. Хайдер и Дж. П. Мартин [551] обнаружили, что грибы *Epicoccum nigrum*, обладая слабой фенолоксидазной активностью, синтезируют орселлиновую и крезорселлиновую кислоты

из аспарагина и глюкозы. Эти кислоты могут превращаться посредством декарбоксилирования, гидроксилирования и окисления метильных групп в другие фенольные соединения, которые после взаимодействия друг с другом могут образовывать продукты типа ГК. Объясняя результаты эксперимента, указанные авторы предположили, что в результате автолиза мицелия грибов (*E. nigrum*) фенолоксидаза может выходить в культуральную среду и катализировать внеклеточную полимеризацию фенольных продуктов метаболизма грибов. Позднее этими же авторами [552] было выявлено образование гуминовоподобных фенольных полимеров из культуральной среды *Aspergillus sydowi*, из клеток *Stachyboirys* spp. и самоокисленной смеси фенолов. Установлено [637], что выход гуминовоподобных полимеров составляет от 2 до 6 г на 15 л культуральной жидкости. Продукт метаболизма грибов (*E. nigrum*) был отнесен к гуминовоподобным полимерам на основе его сходства с фракцией ГК леонардита. Сходные данные были получены для гуминовоподобного продукта метаболизма грибов *Hendersonula toruloidea*, у которых также была обнаружена фенолоксидаза [636]. Кроме того, у фенольных полимеров, синтезированных грибами, и почвенных ГК отмечались сходные продукты восстановительной деструкции [635]. Как считают Дж. П. Мартин и К. Хайдер [633], скорость деградации легко окисляемых фенолов зависит от кислотности (pH) и обогащенности почвы гумифицированным материалом, причем скорость деградации снижается с уменьшением концентрации фенолов.

К. Х. Тан с сотрудниками [768] исследовали два продукта метаболизма эктомикоризных грибов *Pisolithus tinctorius* и обнаружили, что образующееся при выращивании грибов на сахарозе зеленовато-коричневое вещество подобно ГК и ФК, а черное вещество, образующееся при росте на *L*-яблочной и *L*-янтарной кислотах, имеет сходство с ГК. Б. Новак [667], опираясь на большой экспериментальный материал, считает, что ферменты, участвующие в образовании ГВ, активны в течение короткого периода — между отмиранием клеток и выходом ферментов из клеточных структур в наружную среду. При этом биологический синтез ГВ

требует свободной энергии, выделяющейся при разрушении части органического субстрата. Соотношение формирования промежуточных продуктов реакции и выделения свободной энергии определяется отношением анаэробных и аэробных процессов. Так, анаэробиозис способствует накоплению промежуточных продуктов, энергии же выделяется при этом мало, а при аэрации наблюдается обратная картина.

Р. Д. Сьеблэд и Дж.-М. Боллаг [747] провели обзор механизмов реакций окислительного взаимодействия ароматических веществ и участия в этом микроорганизмов. Они сделали вывод, что синтез ГВ может происходить как под действием ферментов (например, фенолоксидаз или пероксидаз), так и с помощью свободных радикалов.

При взаимодействии ароматических мономеров, содержащих свободные радикалы, должны образовываться химические структуры со связями C–C, C–N, C–O и N–N в орто- или параположениях [355]. Дж.-М. Боллагом с сотрудниками [463] было найдено, что при участии *лакказы* грибов *Rhizoctonia praticola* из ванилиновой кислоты образуются следующие димеры: 2-метокси-6-(2′-метокси-4′-карбоксифенокси)-1,4-бензохинон (связь C–O) и 2-метоксил-6-(2′-гидрокси-3′-метокси-5′-карбоксифенил)-1,4-бензохинон (связь C–C). Подтверждением тому, что гумификация способна протекать по описанному механизму, может служить гипотетическая структура ГК, разработанная Ф. Дж. Стивенсоном [762], которая содержит связи между бензольными кольцами в орто- и пара-положениях.

Гипотеза клеточного автолиза выглядит весьма правдоподобной. Участие ферментов в катализе гумификации не вызывает сомнения. Синтез ГВ с участием свободных радикалов неоднократно рассматривался в литературе, например В. Флайгом с соавторами [529], М. Шнитцером [727], В. Зихманом [815]. Поликонденсация органических лигандов, содержащих свободные радикалы, протекает в результате надбарьерного переноса электронов при индукционном эффекте; диффузионного переноса при этом не происходит [141].

4.3.4. Гипотеза биосинтеза гуминовых веществ

В этой гипотезе предполагается, что в клетках микроорганизмов при использовании ими растительных тканей в качестве источников углерода и энергии синтезируется высокомолекулярный материал, подобный ГВ, — меланин, который после отмирания микроорганизмов поступает в биокосные тела (рис. 33). Меланиновые вещества и служат основой образования ГВ (цит. по [727]). Меланины, так же как лигнины и другие растительные полифенолы, играют важную роль в образовании ГВ. Они синтезируются микроскопическими грибами из фенолов, хинонов, полиенов, производных аминокислот и аминосахаров. Так же как и ГК, меланины относительно устойчивы к микробному разложению [553]. Эти гуминовоподобные вещества синтезируются культурами различных бактерий и грибов [6, 56, 94, 126, 132–134, 144, 174, 176, 216, 222, 238, 257, 262, 322, 353, 356, 357, 366, 379, 391, 401, 467, 472, 479, 553, 577, 599–601, 618, 619, 630, 636, 637, 709, 732, 768, 770, 807]. Грибы (чаще всего плесневые) и бактерии, участвующие в процессе гумификации, С. Н. Виноградский [52] назвал зимогенными.

Ф. А. Вольф [808] выделил ряд порядков грибов (как микро-, так и макромицетов), синтезирующих черные или коричневые пигменты. Среди Ascomycetes к таким формам относятся: Perisporiales, Sphaeriales, Dotnidiales Myriangiales, Microthyriales, Hysteriales, Phacidiales, Pezizales, Helotiales, Helvellales и Tuberales, среди Basidiomycetes — Ustilaginales, Uredinales, Polyporales и Lycoperdales, а из Deuteromycetes (Fungi imperfecti) — Phomales, Melanconiales и Moniliales.

Из обзора, проведенного С. П. Лях [216], следует, что образовывать темноокрашенный пигмент способны следующие бактерии: собственно бактерии (*Bacterium auremelaninogenicum*), бациллы (*Bacillus subtilis* var. niger, *Bac. mesentericus* var. niger, *Bac. insectus*), псевдомонос (*Pseudomonas* sp., *Ps. aeruginosa, Ps. acidovorans*), аэромонос (*Aeromonas salmonica, Ae. liquefaciens*), вибрионы (*Vibrio tyrosinaticus, V. elton, V. nag* и др.), азотобактер (*Azotobacter chroococcum, Az. galophilium Suschkina*) и разнообразные актиномицеты (*Actinobifida chromogena; Micropolyspora* sp.; *Actinomyces aculeatus, Act. ater, Act. aureofaciens, Act.*

badiocolor, Act. brunneorectus, Act. brunneus, Act. colonorubeus, Act. cylindrosporus, Act. fuseospiralis, Act. globisporus, Act. griseoincarnatus, Act. griseus variabilis, Act. phaeochromogenes, Act. reticulobrunneus, Act. robeofuscus, Act. roseochromogenes, Act. roseobrunneus, Act. venezuelae var. spiralis, *Act. umbriferus; Mycobacterium vaccae, M. forturium; Streptomyces afghaniensis, Str. albidoflavus, Str. albus, Str. antibioticus, Str. aureus, Str. bellus, Str. caelestis, Str. diastatochromogenes, Str. eurythemus, Str. filipinensis, Str. flavidovirens, Str. glaucescens, Str. lanatus, Str. lincolnensis, Str. litmocidini, Str. massasporeus, Str. michigansis, Str. narbonensis, Str. phaeochromogenes, Str. pilosus, Str. rimosus, Str.* series Chartreusis, *Str.* series Venezuelae, *Str. scabies, Str. toxytricini, Str. violaceus, Str. viridochromogenes; Thermoactinomyces vulgaris* и др.).

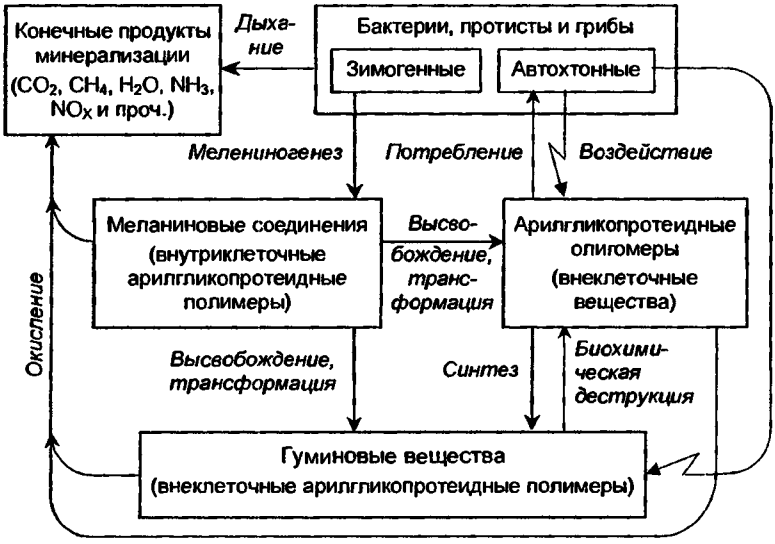


Рис. 33. Биосинтез гуминовых веществ

Меланины характеризуются высокой электронной плотностью и аморфной структурой. Эти соединения проявляют достаточно высокую каталитическую активность в биохимических реакциях и характеризуются специфической реакционной способ-

ностью, обусловленной действием многочисленных парамагнитных центров, которые, находясь в π-комплексе с диамагнитными молекулами полимера, повышают вероятность их перехода в триплетное состояние и тем самым способствуют более легкому взаимодействию с радикалами (см. [216]).

М. Шнитцером с сотрудниками [732] было установлено, что грибные продукты меланиногенеза по сравнению с торфяными и почвенными ГК содержали меньше ароматических и больше алифатических соединений. Тем не менее полученные результаты [94, 134, 217, 222, 257, 391, 473, 552, 553, 599, 600, 601, 618, 624, 636, 637, 709, 768] свидетельствуют об идентичности почвенных гумусовых кислот и темных парагуминовых (меланиновых) веществ грибного и бактериального происхождения. По мнению этих авторов, пигменты грибов и бактерий могут быть основным источником нативных ГВ. При этом предполагается [222, 257, 391], что трансформация меланинов в ГВ происходит в результате отщепления пептидных (аминокислотных) радикалов и изменения уровня окисленности. При изучении разложения древесины бурой гнилью выявлено [479], что в составе ГВ доля ФК не меняется в течение всего периода наблюдения, тогда как на начальных этапах преобладают ГК, а на более поздних — гиматомелановые кислоты. Темноокрашенные гуминовоподобные вещества могут синтезироваться не только бактериями и грибами, но и, по всей видимости, растениями. Имеется сообщение [539], что ГК выделены из живых нитевидных бурых морских водорослей *Pilayella littoralis* (L.).

На наш взгляд, данная гипотеза отражает наиболее вероятный путь образования и функционирования ГВ в биокосных телах. В качестве подтверждения можно привести тот факт, что независимо от объекта выделения свойства ГВ в целом сходны. Одинаковый продукт во всех климатических зонах в различных экосистемах и в разное геологическое время может быть синтезирован только биохимически. Существующие различия между ГВ, выделенными из разнообразных объектов, связаны с вторичным влиянием внешней среды.

4.3.5. Обобщающие гипотезы гумификации

По признанию М. Шнитцера [728], в настоящий момент трудно решить, какая из приведенных гипотез больше соответствует природному механизму гумификации. Возможно, что четыре рассмотренных механизма гумификации происходят одновременно, а их соотношение определяется теми или иными условиями образования почв. Подтверждением данному высказыванию служат такие гипотезы гумификации, в которых для объяснения процесса используется несколько механизмов образования ГВ.

Так, Дж. И. Хедгес [569] считает, что на первом этапе гумификации в результате ферментной деградации биополимеров сначала образуются ГК, а затем ФК (рис. 34). Полимеризация происходит в пределах клеток в результате вторичного метаболизма. На втором этапе гумификации происходит абиотическая конденсация или «реполимеризация» реакционноспособных небольших молекул с формированием ФК, потом ГК и керогена (рис. 34). При этом оба пути гумификации являются не взаимоисключающими, а взаимодополняющими.

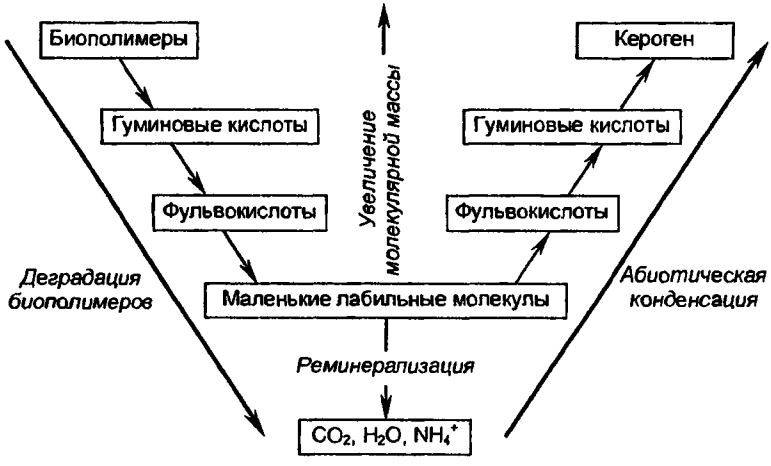


Рис. 34. Схематическое представление деградации биополимеров и абиотической конденсации при образовании гуминовых веществ (по: J. I. Hedges, 1988)

По мнению французских исследователей [579], эволюция органического вещества, поступившего в почву, проходит через частичную биодеградацию с последующей физико-химической поликонденсацией. Как полагают П. Г. Хетчер и И. К. Спикер [561], гумификация во многих случаях также может протекать одновременно как по конденсационно-полимеризационному, так и по деградационному направлению.

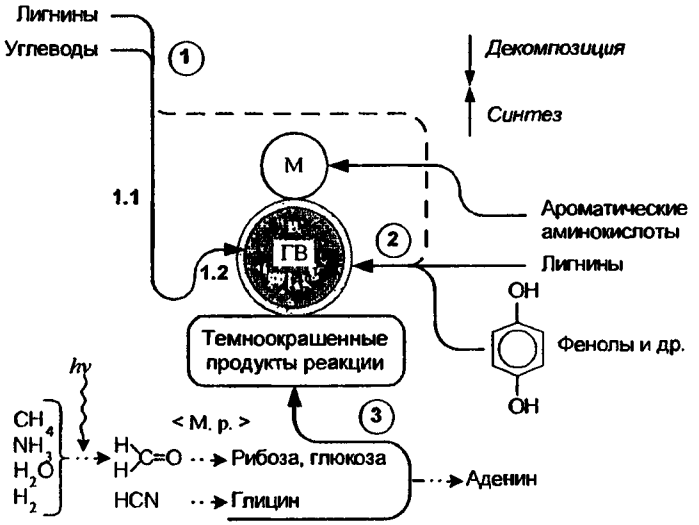


Рис. 35. Упрощенная схема образования гуминовых веществ (по: W. Ziechmann, 1988):

М — меланины; ГВ — гуминовые вещества; М. р. — реакция Майара; объяснение в тексте

Согласно современному пониманию гумификации В. Зихмана [815] наиболее важными реакциями при образовании ГВ являются (рис. 35): разложение углеводов и других природных неароматических продуктов, а также синтез ароматических веществ, подобных фенолам, и продуктов разложения лигнинов и других ароматических соединений (продуктов). Начальная фаза гумификации — преобразование органического материала в ус-

тойчивые ГВ — определяется деятельностью почвенной биоты. После разложения органических остатков (рис. 35, 1.1) происходит образование предшественников и истинных ГВ (рис. 35, 1.2). Формирование темноокрашенных продуктов (рис. 35, 3) на этой стадии процесса гумификации может также объясняться протеканием реакции Майара (см. 4.4.1). На второй стадии (рис. 35, 2) исходным материалом являются кислоты ароматического ряда, фенолы и другие низкомолекулярные соединения. Как считает В. Зихман [815], при образовании ГВ из исходных ароматических соединений можно выделить пять стадий:

1) биогенез ароматических или неароматических компонентов;

2) микробиологическое разложение ароматических веществ;

3) образование свободных радикалов;

4) фаза конформации;

5) образование системы ГВ.

Помимо рассмотренных механизмов образование ГВ может происходить и искусственным путем — в результате химического синтеза.

4.4. ХИМИЧЕСКИЕ ПУТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГУМИНОВОПОДОБНЫХ ВЕЩЕСТВ

4.4.1. Реакция Майара

Один из химических способов получения гуминовоподобных веществ — так называемая реакция Майара[27], суть которой состоит в полимеризации сахаров и аминокислот с образованием темноокрашенных органических соединений (меланоидов или меланоидинов). На рубеже 19-го и 20-го столетий немецкими исследователями [557, 563, 672, 724] было показано, что при кипячении белков с концентрированными минеральными кислотами появляется бурый или черный осадок. Ф. Самуэлли [718] высказал предположение, что синтез искусственных меланинов или

[27] В русскоязычной научной литературе встречаются следующие транскрипции фамилии этого французского ученого (Maillard) — Майлард [45], Майар [174]. Майард [262].

меланоидинов связан со вторичной реакцией между аминокислотами и углеводами. Л. Майар [627] экспериментально установил, что меланоидины образуются при высокой температуре (в частности, при 75° С) в результате взаимодействия различных аминокислот с сахарами и представляют собой бурые или черные вещества. Реакция Майара в настоящее время широко используется в пищевой промышленности для того, чтобы придавать некоторым продуктам темно-коричневую или черную окраску [355].

А. Г. Трусов [365] считал, что необходимость высоких концентраций аминокислот и сахаров, а также высокой температуры, не позволяет проводить аналогию между образованием ГК в результате этой реакции с процессами в природе. Как полагал указанный автор, темно-бурые вещества получаются в результате взаимодействия сахаров с аминокислотами только при определенных концентрациях обоих компонентов, а не при любых соотношениях и не при всяких относительных концентрациях. По мнению А. Г. Трусова, процесс формирования темноокрашенных веществ при действии аммиака и других щелочей на глюкозу и другие углеводы является второстепенным, поскольку в природных условиях подобным способом из продуктов разложения растительных и животных остатков образуется лишь ограниченная часть темноокрашенных органических веществ.

Тем не менее современными исследователями, например В. Зихманом [815], К. Стилинком [757], не отрицается возможность образования ГВ в результате реакции Майара. В соответствии с точкой зрения С. М. Манской и Т. В. Дроздовой [224], реакция Майара может иметь место при взаимодействии различных соединений, содержащих свободные аминные и карбонильные группы, и протекать при комнатной температуре (рис. 36). По мнению М. М. Кононовой [174], меланоиды характеризуются невыраженным ароматическим ядром или лишены такового. При использовании метода спектрального анализа ^{13}С-ЯМР с кросс-поляризацией под магическим углом показано, что меланоидины молекулярной массой более 12 кДа, полученные в результате взаимодействия ксилозы с глицином и глюкозы с глицином, похожи на ГК, выделенные из хорошо гумифицированной органогенной почвы [454]. Биохимическое взаимодействие ами-

нокислот и сахаров может происходить как в почве, так и в клетках растений [757]. Считается [645], что окрашенные вещества могли образовываться и в условиях ранних стадий геологического развития Земли, после того как возникли аминокислоты, углеводы, аденин и др. Было установлено [386], что при нагревании смеси аминокислот образуется темное клейкое дегтеобразное вещество.



Рис. 36. Превращение органических веществ в природных процессах (по: С. М. Манская, Т. В. Дроздова, 1962)

Согласно меланоидиновой гипотезе образования ГВ С. М. Манской и Т. В. Дроздовой [224] основное звено гумификации состоит в конденсации хинонов с аминосоединениями типа меланоидов — продуктов взаимодействия хинонов с сахарами, пептидами, аминокислотами, аминами и аммиаком (рис. 36). В меланоидиновой реакции могут участвовать белки и продукты их распада, урановые кислоты, продукты распада полисахаридов — целлюлозы, гемицеллюлозы, а также хитина и др. [118].

Неферментативное химическое взаимодействие между карбонильными группами сахаров и аминогруппами аминокислот (так называемая карбонил-аминная реакция) также лежит в основе получения меланоидиносодержащего биологически активного препарата, производимого из богатой белками и углеводами мышечной ткани мидий (*Mytilus*). Физико-химические свойства этого темноокрашенного вещества соответствуют таковым стандартного меланоидина [314].

4.4.2. Гидролитическая трансформация

Другим способом получения искусственных гуминовоподобных веществ (например, так называемых лигногуминовых) является высокотемпературный (выше 100° С) гидролиз лигнинсодержащего материала в кислой [183, 184, 326] или щелочной среде [158, 422, 423]. Считается [183, 184, 348], что гуминовоподобные вещества образуются из дериватов лигнина и продуктов разложения углеводов.

Во время гидролиза растительного материала, содержащего лигнин, и в щелочной и в кислой среде при всех значениях pH происходит образование темноокрашенной высокомолекулярной фракции, которой нет в исходном субстрате [432]. Вновь образованные темноокрашенные вещества могут находиться в гидролизате в виде истинных и коллоидных растворов, а также во взвешенном состоянии. Эти темноокрашенные продукты гидролиза по своим химическим свойствам могут быть близки как ФК, например, при гидролитическом окислении лигнина азотной кислотой [306], так и ГК, например, при окислительной деструкции того же материала в щелочных средах [158]. При этом процесс окислительной трансформации лигнина в щелочной среде протекает в направлении деметоксилирования и карбоксилирования высокомолекулярной лигниновой «матрицы» с незначительной деструкцией до низкомолекулярных веществ [158]. В. Д. Немировский и В. Г. Костенко [248] полагают, что лигногуминовые (или гуминовоподобные) вещества гидролизатов древесины представляют собой продукты поликонденсации фенольных соединений, образующихся при гидролитической деструкции лигнина, а также фурфурола или оксиметилфурфурола.

Как было показано И. И. Корольковым с сотрудниками [183], количество гуминовоподобных веществ возрастает с увеличением жесткости режима гидролиза. Так, при щелочной обработке лигнина с увеличением температуры (в частности, от 160 до 180° С) происходит увеличение молекулярной массы гуминовоподобного продукта [432]. Укрупнение частиц приводит к увеличению агрегативной неустойчивости раствора ГВ. Кроме того, при жестком термохимическом воздействии на лигнины в макромолекулах последних могут возникать вторичные ароматические структурные элементы, характеризующиеся образованием плоской гексагональной сетки [432]. Бензоидные структуры могут появляться в результате гидролиза β-алкиларилэфирных связей и последующей димеризации структур ω-оксигваяцилацетона, которые реагируют в своей енольной[28] форме [422, 423]. В результате изменяется гидрофильно-липофильный баланс искусственно образующихся ГВ в гидрофобную сторону и, как следствие, возрастает агрегативная неустойчивость (т. е. возрастает доля веществ, подобных ГК).

Следует добавить, что при термоокислительной трансформации осадков сточных вод в щелочных условиях тоже образуется гуминовоподобный продукт (оксидат). Элементный и функциональный состав, спектральные и термические свойства H^+-формы оксидата свидетельствуют о сходности с соответствующими характеристиками ГК, что указывает на их структурную близость. При этом гуминовоподобную структуру продукт приобретает только в процессе окислительно-гидролитической деструкции исходного сырья кислородом воздуха в водно-щелочной среде под давлением [372].

* * *

Таким образом, гумификация — сложный и многостадийный биофизико-химический процесс преобразования отмерших остатков и *экскретов* живых организмов в кинетически устойчивые природные органические соединения — ГВ, который происходит при обязательном участии сапротрофной биоты.

---

[28] Енол-таутомер — одна из форм *кето-енольной таутомерии*.

Скорость и характер гумификации органических остатков зависят от трех групп факторов [12, 90, 360]:

1) количества и качественного состава остатков биоты (в особенности растений);

2) интенсивности деятельности и видового разнообразия сапротрофной биоты;

3) режимов влажности и аэрации, кислотности и направленности окислительно-восстановительных процессов.

В настоящее время выделяются четыре основных гипотезы образования ГВ (цит. по [727]):

1) гипотеза образования ГВ в результате трансформации растительного материала;

2) гипотеза химической полимеризации ГВ из низкомолекулярных органических соединений;

3) гипотеза клеточного автолиза;

4) гипотеза биосинтеза ГВ.

По нашему мнению, одним из наиболее распространенных в биосфере механизмов гумификации может быть биосинтез бактериями и грибами меланинов — предшественников ГВ. Данное утверждение можно аргументировать следующим. Во-первых, в природных условиях гумификация протекает при обязательном участии бактерий и грибов, т. е. тех живых организмов, у которых достаточно часто встречается способность к меланиногенезу. В лабораторных модельных экспериментах органические остатки также инокулируются совокупностью бактерий и грибов, в том числе и темноокрашенными штаммами. Во-вторых, независимо от объекта, из которого были выделены ГВ, они обладают схожими свойствами. В-третьих, одинаковый продукт в различных экосистемах всех климатических зон и в разное геологическое время может быть синтезирован только биохимически, т. е. образование сложных веществ, относящихся к одному классу, может происходить только при соединении в более или менее определенной последовательности относительно простых молекул. Такой путь соединения мономеров свидетельствует о необходимости управления условиями полимеризации. В-четвертых, для синтеза любого полимера необходимо затратить энергию, в живых же организмах полимеризация происходит в результате ката-

литической активности ферментов. Трудно представить себе, как после автолиза клетки ферменты участвуют в направленном синтезе какого-либо определенного полимера. В-пятых, процессам полимеризации должны мешать электролиты, которые обычно находятся в водных растворах биокосных тел.

Кроме того, образование ГВ может происходить и искусственным путем — в результате химического синтеза, например реакции Майара, а также при кислотном или щелочном гидролизе лигнинсодержащего материала. Конечный результат процесса гумификации обусловлен главным образом кинетикой (скоростью) превращений посмертных органических остатков организмов [258]. Как считает Р. Тейт III [355], ни одно из теоретических изысканий не объясняет процессы гумификации адекватно, отдельные положения служат удобным инструментом для того, чтобы разделить процессы, происходящие в почве, на доступные для понимания реакции.

Очередность и механизм образования различных групп гумусовых кислот — ГК и ФК — все еще дискуссионные вопросы. Так, по мнению одних исследователей [9, 12, 100, 730], на первой стадии гумификации образуются ГК, а во время второй стадии происходит химическое и/или ферментативное окисление ГК до ФК. Другие ученые полагают [650, 815], что ФК являются первичными предшественниками ГК. Третьи [561] считают, что ФК образуются из ГК, но допускают и вторичное образование ГК из ФК. По мнению четвертых, например Дж. И. Хедгеса [569], на первом этапе гумификации (деградации биологических полимеров) сначала образуются ГК, а потом ФК, затем — во время второго этапа гумификации (абиотической конденсации) — происходит формирование ГК из ФК. А. Рамунни с соавторами [698] считают, что образование ГК, ФК и гумина не может быть описано простой строгой последовательностью с позиций увеличения или уменьшения молекулярной массы, что более вероятны взаимные переходы всех групп гуминовых веществ при дополнительной трансформации негумифицированных соединений.

5. ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА — УСТОЙЧИВАЯ СИСТЕМА

Гуминовые вещества постоянно находятся во взаимодействии с внешней средой (рис. 37), подвергаясь разрушительному воздействию климата, живых организмов (особенно микроорганизмов и грибов) и хозяйственной деятельности человека [5, 9, 12, 24, 26, 48, 64, 89, 113, 115, 117, 124, 125, 138, 139, 160, 173, 174, 189, 223, 231, 257, 262, 281, 283, 285, 317, 328, 355, 356, 375, 460, 510, 513, 519, 529, 578, 614, 638, 717, 720, 727, 760].



Рис. 37. Влияние внешних факторов на гуминовые вещества

Основной фактор, регулирующий скорость разложения ГВ, — это их трофичность. В большинстве случаев микроорганизмы и грибы используют входящие в ГВ белки, пептиды, аминокислоты и полисахариды в качестве источников углерода, азота и энергии [355].

Из обзора данных по радиоуглеродному датированию следует [262], что даже в биологически активной среде ГВ могут существовать и функционировать сотни, тысячи и даже десятки тысяч лет. Меланины, как и гумусовые кислоты, также относительно устойчивы к микробному разложению [553]. Устойчивость ГВ к разложению может быть связана с тем, что в гумифицированном материале почв и болот (так же как в органической составля-

ющей нефтей, углей и битумов) гораздо больше молекул, вращающих плоскость поляризации света вправо, тогда как в соединениях, созданных живым веществом, — влево [50].

Природные ГВ отличаются устойчивостью к кислотному гидролизу [320]. Однако под воздействием минеральных кислот может происходить отщепление боковых цепочек. Вероятен также разрыв цепи ядра гуминового вещества с образованием менее конденсированных продуктов, сохраняющих основу их первоначального строения [245, 268].

Минерализация ГВ является энергоемкой, так как для расщепления структурных фрагментов молекул этих соединений, в том числе и ароматических, требуется большое количество ферментов. Комплекс ферментов, необходимых для полной минерализации молекул ГВ, включает в себя различные *гидролазы*, например *протеазы*, *карбогидразы*, *эстеразы* и т. д., а также *оксидазы* [355]. Существует принципиальное различие в разложении ароматических углеводородов *прокариотами* и *эукариотами*, которое заключается в том, что бактерии используют в этом процессе *диоксигеназу*, тогда как грибы — *монооксигеназу*. Так, например известны анаэробные бактерии, способные расщеплять ароматические углеводороды в результате реакции восстановления с образованием дикарбоновых кислот с двумя карбоксильными группами на концах цепи, и анаэробные грибы, разлагающие, в частности, нафталин до хинонов [641].

Устойчивость ГВ, по нашему мнению, целесообразно рассмотреть с учетом принципов организации и трансформации сложных систем, сформулированных А. Л. Тахтаджяном [354]. По мнению этого автора, системой является любое сочетание любых элементов, связанных между собой более тесно, чем элементы, не входящие в нее. Любая система характеризуется некоторой, хотя бы очень слабо выраженной, обособленностью и некоторой относительной целостностью. Система есть совокупность элементов любого порядка сложности и любой степени иерархического соподчинения. Любой элемент системы может, в свою очередь, рассматриваться как субсистема, т. е. как сочетание элементов следующего порядка [354].

Как считает В. Зихман [815], ГВ представляют собой то состояние материи, которое следует сразу после «хаоса» и переходит к начинающемуся порядку или предпорядку. Как уже отмечалось (см. 3.3), ассоциированные мицеллы ГВ, состоящие из структурных фрагментов, соединенных между собой разнообразными связями, можно рассматривать как системы с неупорядоченными связями элементов.

В. А. Черников [412], рассматривая процессы превращения органического вещества биокосных тел с позиции термодинамически открытых систем, пришел к выводу, что ГВ можно отнести к диссипативным структурам, для существования которых необходим постоянный обмен энергии и вещества и которые стабильны до тех пор, пока связаны с окружающей средой. *Диссипативная открытая система* не только находится в постоянном взаимодействии со средой, но само существование ее не может продолжаться без всякого взаимодействия [354].

Системы, как считает А. Л. Тахтаджян [354], должны подчиняться определенным ограничениям возможных изменений, в противном случае их свойства были бы весьма разнообразны. Для систем с неупорядоченными связями элементов характерно отсутствие какой-либо определенной более или менее жесткой организации, и их элементы под влиянием тех или иных факторов свободно изменяют свои отношения друг с другом, т. е. они не закреплены какими-либо постоянными и фиксированными связями [354]. Поэтому ГВ можно рассматривать как системы вероятностных ограничений.

Структурные единицы ГВ, из которых образуются ассоциированные мицеллы, представляют собой химически неоднородные соединения [355, 528, 646, 815] — олиго- или полигетеромеры арилгликопротеидной природы (см. 2.3). Иными словами, в соответствии с точкой зрения А. Л. Тахтаджяна [354], ГВ (как ассоциированные мицеллы, так и структурные единицы) — гетерогенная и дискретная система.

В природе широко распространены системы равновесия, в которых противоположные процессы взаимно нейтрализованы на некотором уровне. В типичных случаях такая система представляет собой подвижное равновесие изменений. Сохранение таких систем является результатом того, что каждое из возникающих

изменений уравновешивается другим, ему противоположным. Всякое динамически устойчивое сохранение систем должно рассматриваться как подвижное равновесие [354].

Содержание гуминовых веществ в почвенных экосистемах подчиняется законам динамического равновесия. Наряду с образованием ГВ происходит их биологическая деструкция. Если бы сложная молекула ГВ была абсолютно устойчивой к биодеструкции, то при условии, что синтез специфических соединений катализируется биологически и химически, следовало бы ожидать непрерывного накопления ГВ, но этого не наблюдается [355]. В результате медленной минерализации в год разрушается около 2 % почвенного органического вещества [460]. Кроме того, во время процесса биологической деградации при взаимодействии некоторых промежуточных продуктов разложения образуются новые ГВ [519]. Одни и те же ферменты могут принимать участие в разложении и синтезе ГВ. К таким ферментам относятся некоторые *оксидазы*, например *монофенолоксидаза* и *пероксидаза*, вызывающие гидроксилирование ароматических соединений [355].

Установлено [512], что образование и разложение ГВ, а также интенсивность размножения микроорганизмов между собой тесно связаны. За довольно короткий промежуток времени — несколько недель — наблюдалось перемещение радиоактивных изотопов углерода и азота из ГК в биомассу микроорганизмов и наоборот. В зависимости от тех или иных условий почвенной среды азот минеральных соединений или стимулировал процесс разложения ГВ, или способствовал процессу гумификации. Недостаток кислорода приводил к преобладанию процессов синтеза ГК над их разложением [512].

Результат конкуренции между процессами разрушения и синтеза полимера определяется соотношением скоростей этих процессов. Так, если процессы активации и полимеризации протекают достаточно быстро, то синтезируются полимеры с разной длиной цепи. Если же доминирует разрушение, то полимеры не синтезируются. Процесс разрушения превалирует над процессами активации и полимеризации в тех случаях, когда последние ничем не «подпитываются» [386].

С позиций термодинамики [338] химические реакции, выгодные термодинамически, не всегда выгодны кинетически. Данное утверждение в особенности относится к реакциям окисления-восстановления. Редокс-реакции, будучи медленными, нуждаются в катализе. В почвенных растворах и в природных водных системах катализ редокс-реакций осуществляется при помощи экзоферментов микроорганизмов. Однако жизнедеятельность бактерий и грибов затрагивает лишь кинетические особенности окисления-восстановления. Иначе говоря, живые организмы влияют лишь на скорость редокс-реакции, но не на изменение стандартной *свободной энергии*. Если редокс-реакция термодинамически невыгодна, вмешательство микроорганизмов и грибов изменить этого не может [338]. Отметим, что на новообразование ГВ энергии затрачивается много меньше (в 20–80 раз), чем на микробиологические процессы [20].

В соответствии с учением А. Л. Тахтаджяна [354] ГВ представляют собой находящуюся в подвижном равновесном состоянии неуравновешенную систему, т. е. такую систему, в которой изменения происходят одновременно в противоположных направлениях. В зависимости от преобладания тех ли иных процессов происходит и соответствующее преобразование системы, т. е. равновесие сдвигается то в одну, то в другую сторону. При этом изменение равновесия может совершаться столь медленно, что система будет производить впечатление равновесной — так называемое «ложное равновесие» [354].

Условие существования любой системы — степень ее устойчивости к воздействиям. Система устойчива в той мере, в какой устойчиво динамическое равновесие между системой и средой и между частями системы. Всякая устойчивость относительна. Система, устойчивая к одним условиям, неустойчива к другим, мало благоприятным. Устойчивость каждой системы может быть охарактеризована как количественно, так и структурно. Устойчивость системы зависит не только от количества ее элементов, но и от их характера, способов сочетания и структурных связей. Общая устойчивость системы подчиняется принципу наименьшего сопротивления. Система, имеющая компактную структуру, по сравнению с системой рыхлой структуры лучше сохраняется в

неопределенно изменчивой среде. В изменяющейся среде любая часть системы может подвергнуться непрогнозируемым воздействиям. В этом случае наибольшая относительная устойчивость системы достигается в результате равномерного распределения сопротивлений между всеми малоустойчивыми частями системы [354].

Структурные единицы, слагающие ГВ, могут разрушаться с различной скоростью [30]. В экспериментах с модельными ГК, меченными радиоактивным углеродом ^{14}C [385, 409, 583, 631, 721], было установлено, что так называемое ядро (гидрофобная часть коллоидной мицеллы) ГВ довольно длительное время остается неизменным, а периферическая часть (гидрофильная часть коллоидной мицеллы) постоянно подвергается гидролитической деструкции. Обновление «поврежденных» участков макромолекул ГВ может осуществляться фрагментарным или молекулярно-обменным путем [380]. Как было показано [410] при использовании метода радиоуглеродного датирования, обновление ГК в черноземах происходит преимущественно по фрагментарному механизму, тогда как в дерново-подзолистых почвах — по адсорбционно-молекулярному. Выявлены следующие скорости обновления ГВ в ферралитных глинистых и суглинистых почвах [780]: для ФК они составляют 0,34–0,48 % в год, для ГК 0,16–0,43 и для гуминов 0,84–2,07 % в год. Факторы среды определяют параллельное образование различных фракций ГВ, а не последовательное (одна из другой) [722]. Существенные ежегодные преобразования системы ГВ происходят на всех уровнях ее организации, вплоть до макромолекулярного [98]. Из расчета равновесной концентрации между вновь образующимся и подвергающимся разложению органическим веществом почвы следует, что она составляет величину, в три раза большую, чем ежегодное поступление органического вещества с растительными остатками [720]. С помощью органических веществ, содержащих изотопы углерода ^{13}C, в почве были выявлены пулы углерода с разными скоростями обновления (гуминовые кислоты > основная часть органического углерода > гумин) [614].

О. А. Чичаговой [420] на основании радиоуглеродного датирования ГВ разных типов почв было установлено, что ГК гуму-

совых горизонтов почв степной зоны характеризуются большим возрастом, т. е. меньшей скоростью кругооборота углерода, чем ГК тех же горизонтов почв таежно-лесной зоны. Как было выяснено А. Е. Черкинским [411], повышение увлажнения и утяжеление механического состава (увеличение фракции физической глины) генетических горизонтов почв снижают интенсивность обновления и, как следствие, увеличивают возраст ГВ.

В свое время Р. Свэби (цит. по [262]) выделил три группы факторов, влияющих на скорость разложения почвенных ГВ:

1) торможение разложения;

2) содержание веществ, оказывающих защитное действие;

3) стабилизация свойств органических соединений.

К первой группе относятся факторы, которые тормозят жизнедеятельность почвенной биоты, например токсины, пониженная температура, иссушение почвы, недостаток кислорода и проч.

Разложение ГВ также может быть приостановлено в результате образования как защитных пленок на поверхности органических частиц (например, в виде смол или малорастворимых гидроксидов, карбонатов, солей и проч.), так и вхождением молекул органических соединений в поры или в межпакетное пространство минералов, в частности вследствие сорбции ферментов и ГВ на поверхности минеральных частиц [262]. Гуминовые вещества, адсорбированные на Al-монтмориллоните, легко коагулируют под влиянием ионов алюминия и становятся защищенными от биодеградации [446]. Как было установлено [81], с органическими веществами связывается около 1 % минералов от всей их массы. Чем прочнее комплексы органических и минеральных составляющих, тем выше стабильность образующихся органоминеральных агрегатов [447].

Повышению устойчивости биополимеров к разложению способствуют также разнообразные химические связи, гидратируемые функциональные группы, «металлические» мостики, блокирование реакционноспособных фрагментов молекул более крупными периферическими их частями, пониженная степень разветвленности и компактная форма молекул, характер заряда, неупорядоченная (случайная) полимеризация и сополимеризация и т. д. При этом на стабильность органических соединений влияют

не только особенности структуры молекул, но и условия окружающей среды [262].

Известно [239], что стабилизируют и определяют структуру органических макромолекул следующие связи:

1) ковалентная (химическая) связь, образующаяся за счет общих для двух атомов электронов;

2) ионная связь, относящаяся к электростатическим взаимодействиям;

3) водородная связь (например, между аминными и пептидными группами);

4) гидрофобная связь, отражающая взаимодействие неполярных групп.

При этом слабые связи (например, водородные, гидрофобные и ван-дер-ваальсовы) определяют специфичность взаимодействий и конформационную устойчивость биологических макромолекул [386]. С. С. Драгунов с соавторами [111] считал, что отдельные молекулы ГК связаны друг с другом водородной связью, молекулярной, а также комплексной связью с различными солями и соединениями.

По мнению В. Зихмана [815], сравнительно небольшое содержание свободных радикалов в ГК — фактор, свидетельствующий об их устойчивости, вызвано различными *мезомерными эффектами.* Как известно [329], наиболее стабильными и энергетически выгодными являются заторможенные *конформеры*, т. е. те изомеры, в которых между несвязанными атомами или их группами межатомное отталкивание наименьшее. Генерация парамагнитных центров, наблюдающаяся при ассоциации молекул ГК, обусловлена выигрышем энергии; поэтому при рассмотрении образования ассоциатов ГК необходимо принимать во внимание коллективные взаимодействия π-электронов [347].

Л. Т. Сейн с соавторами [736] полагают, что в структурной единице ГВ может содержаться большое число *хиральных центров* (около семи); в результате структурные единицы ГВ способны образовывать многочисленные конформационные изомеры, поэтому структурированный ассоциат (ассоциированная мицелла) ГВ стабилизирован вторичными химическими взаимодействиями субъединиц. Выявлено [556], что высоко конденсированные темноокрашенные органические материалы имеют более

высокие величины коэффициентов стабильности, чем грубые органические материалы. С повышением величин коэффициентов стабильности отношение углерода к азоту (C/N) уменьшается. Кроме того, рост числа химических связей C=O обусловливает устойчивость соединений, в состав которых они входят. Увеличение доли фенольных гидроксильных групп в составе ФК можно рассматривать как показатель усиления их термодинамической устойчивости [256].

Как считает Р. С. Свифт [766], устойчивость ГВ к разложению связана с образованием водонерастворимых ассоциатов. Последние могут создаваться несколькими путями. Во-первых, при ассоциации ГВ с другими гуминовыми молекулами или с различными органическими макромолекулами, представленными лигнином или другими продуктами частичного разложения растительного материала. Во-вторых, при взаимодействии ГВ с глинистыми минералами и полуторными гидроксидами. В-третьих, такими химическими свойствами ГВ как: молекулярная масса, количество полярных и неполярных групп. Водонерастворимые ассоциаты ГВ могут образовываться с помощью катионных мостиков, полярных взаимодействий, водородных связей или ван-дер-ваальсовых сил [766].

По нашему мнению, специфика макромолекул ГВ — это ассоциированные мицеллы, в которых структурные единицы отделены друг от друга сольватными (чаще всего гидратными) оболочками (см. 3.3), и обусловливает их биохимическую устойчивость. К тому же тройственная (кислотно-щелочная, окислительно-восстановительная и изотоническая) буферная способность ГВ, определяемая совокупностью функциональных групп (см. гл. 2), также увеличивает устойчивость ГВ. Кроме того, ГВ представляют собой совокупность сложных молекул. Так, например, в соответствии с точкой зрения Р. А. Хмельницкого и его коллег [390], общая структура гумусовых кислот характеризуется системой кислород- и азотсодержащих ароматических и гетероциклических соединений, связанных мостиками, которые состоят из ациклических и алициклических кислород- и азотсодержащих фрагментов. Относительная масса таких структур выше, чем ароматических компонентов.

Как считает Ю. Я. Фиалков [376], только сложная молекула способна сохранять информацию — память о взаимодействии с внешней средой, и лишь она способна при этом самопроизвольно удалять накапливающуюся избыточную энтропию. Накопление и обмен информацией неизбежно связаны с повышением энтропии системы, которое ведет к нарушению упорядоченности последней. Биохимически устойчивые вещества, для того чтобы существовать какое-либо время, должны характеризоваться определенной структурой. Поэтому удаление избыточной энтропии — необходимое условие существования открытой системы [376].

При термодинамическом равновесии наиболее стабильному состоянию соответствует отрицательное и наибольшее по абсолютной величине значение свободной энергии. В свою очередь *свободная энергия* состоит из двух составляющих: так называемой *внутренней энергии* и энтропии. Причем увеличение свободной энергии может быть обусловлено изменением внутренней энергии, а не энтропии [386].

Макромолекула ГВ в виде ассоциированной мицеллы, по всей видимости, образуется самопроизвольно из дифильных молекул с помощью сил наведенной индукции. Известно [387, 388], что перенос неполярного фрагмента из водной среды в относительно неполярную внутреннюю область ассоциированной мицеллы может сопровождаться большим выигрышем свободной энергии ($\Delta\overline{G}^0 << 0$). Этот эффект, по мнению Э. Маршелла [226], обусловлен не притяжением друг к другу (по принципу «подобное к подобному») гидрофобных фрагментов, не отталкиванием гидрофобных фрагментов от молекул растворителя, а нарушением взаимодействий между молекулами воды при растворении в ней вещества. Нарушения, возникающие при растворении ионогенных соединений, в основном компенсируются заменой взаимодействий вода–вода на взаимодействия ион–вода. Однако такой компенсации при растворении неполярных (гидрофобных) веществ не происходит, и растворение вещества в воде энергетически невыгодно. Энергетически более выгодной в последнем случае является ассоциация молекул вещества друг с другом, при которой взаимодействия между молекулами воды нарушаются в наименьшей степени [226].

Как считает Р. Фокс [386], свободная энергия самосборки из отдельных субъединиц зависит от того, какое влияние на этот процесс на молекулярном уровне оказывает вода. Отметим, что вода участвует во всех биологических процессах самосборки. Субъединицы окружены структурированной водой; молекулы воды связаны водородными связями со многими химическими группами, а также с другими молекулами воды. *R*-группы одной субъединицы, не образующие специфических слабых связей с *комплементарными* группами другой субъединицы, связываются с молекулами воды, которые могут вытесняться, если между субъединицами в дальнейшем образуются специфические слабые связи [386].

По мнению Р. Фокса [386], несмотря на то что полимерные субъединицы подвержены разрушению (например, гидролизу), скорость этого процесса в отсутствие ферментов мала. Поэтому те комплексы, которые они в ходе самосборки образуют с молекулами воды, можно рассматривать как метастабильные. После того как самосборка завершена, многие субъединицы становятся еще менее подверженными разрушению, поскольку большая часть их поверхности «спрятана» от молекул воды внутри комплекса. Молекулы воды, окружающие биологические макромолекулы, при определенных условиях могут образовывать структуру, подобную структуре льда; именно данный слой и способствует структурной стабильности макромолекул [386].

Как следует из объяснений Р. Фокса [386], для процесса самосборки комплекса из отдельных субъединиц всегда выполняется условие $\Delta G < 0$ (уменьшение свободной энергии Гиббса). Причем с упорядочением системы субъединиц происходит значительно большее разупорядочивание ансамбля молекул воды, входивших в состав гидратных оболочек. Поэтому необходимо учитывать вклад молекул воды как в ΔG (изменение свободной энергии Гиббса), так и в ΔS (изменение энтропии). Для этого следует разложить эти термодинамические величины на две компоненты: $\Delta G = \Delta G_с + \Delta G_в$ и $\Delta S = \Delta S_с + \Delta S_в$, где индексы «с» и «в» относятся к субъединицам и воде соответственно. Из анализа процесса сборки следует, что условие $\Delta S_с < 0$ выполняется главным обра-

зом вследствие потери трансляционной энтропии субъединиц при переходе от диспергированного состояния к агрегированному. Разложив внутреннюю энергию ΔU также на две компоненты — $\Delta U_с$ и $\Delta U_в$, получаем составляющие энергии слабых связей. Так, для $\Delta U_с$ выполняется неравенство $\Delta U_с < 0$, поскольку слабые силы притяжения связывают субъединицы. В силу того что комплементарные R-группы до образования комплекса были соединены слабыми связями с молекулами воды, а при агрегации эти связи были разорваны, то $\Delta U_в > 0$. Более того, поскольку силы связей между молекулами воды и субъединицами, с одной стороны, и между субъединицами, с другой, примерно одинаковы, то $\Delta U = \Delta U_с + \Delta U_в \sim 0$ (величиной $P\Delta V$ можно пренебречь). В данном случае выполняется условие $\Delta U + P\Delta V \sim 0$ ($\Delta S_с < 0$). Однако это уравнение не учитывает вклада $\Delta S_в$ в ΔS, а этот вклад очень важен, поскольку вытесненные при агрегации молекулы воды увеличивают свою трансляционную энтропию: $\Delta S_в > 0$. С каждой субъединицей обычно бывает связано несколько молекул воды, т. е. $|\Delta S_в| > |\Delta S_с|$. В целом эффект таков, что $\Delta S > 0$, а вследствие увеличения трансляционной энтропии вытесненных молекул воды $\Delta G < 0$ [386]. Рассуждения Р. Фокса [386] позволяют сделать заключение о том, что гидратные оболочки вокруг структурных единиц ГВ могут определять не только их биохимическую устойчивость, но и способность к регулированию энтропии. Иными словами, именно ассоциированные мицеллы ГВ способны самопроизвольно удалять избыточную энтропию, вероятно, с помощью изменения толщины гидратных пленок (например, при подсушивании – увлажнении). Внутри ассоциатов ГВ энтропийно связанная вода (осмотическая) удерживается осмотическими силами. Существует мнение [29], что осмос также обусловливает появление внутренних напряжений в структурной сетке набухающих гелей.

Гуминовые вещества в активном взаимодействии, взаимосвязи, взаимовлиянии и, возможно, взаимопревращении, а также взаимоотношении с окружающей средой образуют систему; последняя характеризуется саморегуляцией, самоподдержанием и самовосстановлением [96]. Образующиеся при самосборке струк-

туры обладают весьма неожиданными новыми, так называемыми *эмерджентными свойствами*, которые появляются при всех переходах в системе при структурной *иерархии* [386]. Эмерджентные свойства возникают в результате взаимодействия компонентов, а не вследствие изменения их природы. Части не «сплавляются», а интегрируются, обусловливая появление уникальных новых свойств [255]. Эмерджентные свойства нелинейных диссипативных открытых систем возникают, по крайней мере, тремя путями: в результате самосборки, автокатализа и самоорганизации [386].

Как считает Н. Н. Шорыгина с соавторами [432], для любого полимера необходимо учитывать его двойственную природу. С одной стороны, органическая макромолекула должна рассматриваться как химическая индивидуальность, а с другой — она является совокупностью фрагментов, содержащих функциональные группы, которые в реакциях ведут себя подобно независимым кинетическим частицам.

С позиций супрамолекулярной химии [203] структурные единицы, из которых образуется ассоциированая мицелла ГВ, можно рассматривать как плеромеры (т. е. части, дополняющие друг друга до целого), а ассоциированые мицеллы — как супрамолекулярные ансамбли. В свою очередь, супрамолекулярные ансамбли обладают вполне определенными структурными, конформационными, термодинамическими, кинетическими и динамическими свойствами. В них могут быть выделены различные типы взаимодействий, различающиеся своей силой, направленностью, зависимостью от расстояний и углов: координационные взаимодействия с ионами металлов, электростатические силы, водородные связи, ван-дер-ваальсовы взаимодействия, донорно-акцепторные взаимодействия и т. д. Сила взаимодействий может варьировать в широком диапазоне — от слабых или умеренных (водородные связи) до сильных и очень сильных (координационные связи с металлом). Однако в целом межмолекулярные взаимодействия слабее, чем ковалентные связи, так что супрамолекулярные ассоциаты менее стабильны термодинамически, более лабильны кинетически и более гибки динамически, чем отдельные молекулы [203]. По мнению Р. Л. Кука и К. Г. Лангфорда [495], слабые взаимодействия, отвечающие за третичную и чет-

веричную структуру ГВ как биогеополимеров, могут обусловливать многие из функциональных закономерностей (эмерджентных свойств).

Из теории органической химии следует [336], что делокализация электронов, наиболее проявляющаяся в ароматических соединениях, служит важным фактором повышения устойчивости ионов и молекул. В сложных многоступенчатых процессах биологических систем относительная энергетическая выгодность существования того или иного промежуточного соединения (интермедиата) нередко определяет путь протекания процесса в целом. Относительная выгодность растет с увеличением возможностей делокализации электронов. По нашему мнению, в случае ГВ роль интермедиата могут играть свободные радикалы. Действие зарядов структурных единиц, из которых образуется коллидная мицелла, как правило, приводит к стабилизации (обычно жесткой) структуры в результате образования электростатических связей между разными сегментами молекулы [226]. Как было показано Н. И. Лактионовым [200], карбоксильные группы периферической части мицелл ГК, способны взаимодействовать с расположенными рядом аминогруппами, что приводит к образованию так называемых внутренних солей. В результате реакционная способность ГК снижается, но возрастает устойчивость образующихся комплексов.

Учитывая вышеизложенное, система ГВ также должна обладать эмерджентными свойствами, т. е. такими свойствами, которые возникают на определенном иерархическом уровне структурной организации вещества и которые нельзя предсказать по свойствам элементов, образующих предшествующий (более низкий) иерархический уровень. Иными словами, трудно судить о свойствах макромолекул ГВ на основании свойств составляющих их фрагментов.

* * *

Таким образом, полная минерализация гуминовых веществ в биокосных телах возможна, но вследствие сложности структуры, образующейся в результате разнообразных биологических и химических механизмов синтеза специфических веществ гумусовой

природы, молекулы ГВ относительно устойчивы к деградации. Скорость разрушения ГВ будет определяться кинетическими условиями.

Гуминовые вещества — открытая с вероятностными ограничениями гетерогенная и дискретная система с неупорядоченными связями элементов, динамически устойчивое сохранение которой может рассматриваться как подвижное равновесие. Условием существования такой системы является определенная степень ее устойчивости к разрушающим воздействиям, которым она постоянно подвергается. Кроме того, ГВ — эмерджентная система. Сложный состав ГВ обусловливает отсутствие однозначной зависимости свойств от состава.

Гуминовые вещества представляют собой биохимически устойчивую систему. Устойчивость этих специфических соединений определяется динамическим равновесием между разрушением и синтезом, а также строением, слабыми связями (например, водородными, гидрофобными и ван-дер-ваальсовыми) между структурными единицами и тройственной буферной способностью. Иначе говоря, ГВ обладают количественной и структурной устойчивостью; последняя может быть как статической, так и динамической.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании анализа литературы и собственных теоретических представлений охарактеризованы свойства, строение и образование гуминовых веществ — темноокрашенных природных высокомолекулярных амфотерных амфифильных органических азотсодержащих рандомизованных редокс-гетерополимеров арилгликопротеидной природы. В основу классификации гуминовых веществ положено различие свойств, которое связано с их извлекаемостью из природных объектов теми или иными растворителями. Разделение гуминовых веществ на группы гуминовых кислот и фульвокислот базируется на изменении агрегативной устойчивости этих соединений в сильно кислой среде. Так, гуминовые кислоты в сильно кислой среде представляют собой агрегативно-неустойчивые соединения, а фульвокислоты — агрегативно-устойчивые.

Наиболее характеристическими вместе с функциональными группами и компонентным составом являются коллоидные свойства гуминовых веществ. Наличие функциональных групп в гуминовых веществах обусловливает: кислотно-основные свойства, участие в редокс-реакциях и комплексообразовании, а также тройственную буферную способность (кислотно-щелочную, окислительно-восстановительную, изотоническую). Компонентный состав ответствен за гидрофильно-липофильный баланс молекул гуминовых веществ. Гуминовые вещества как коллоидные дисперсные системы обладают некоторыми специфическими свойствами, в частности электроповерхностными и поверхностно-активными; причем на эти свойства оказывают сильное влияние содержание функциональных групп и химический состав гуминовых веществ. Указанные свойства определяют также биологическую активность гуминовых веществ, включая меланиновые соединения, как неспецифических регуляторов роста и развития растений. На наш взгляд, при изучении гуминовых веществ необходимо уделять больше внимания коллоидным свойствам этих соединений.

Поверхностно-активные и электроповерхностные свойства гуминовых веществ определяют их структуру. Так, гуминовые вещества способны образовывать коллоидные мицеллы и ДЭС-мицеллы. По всей видимости, катионы поливалентных металлов связывают друг с другом как структурные единицы коллоидных мицелл, так и сами мицеллы с образованием гелей или студней. Такое сложное строение гуминовых веществ позволяет рассматривать эти соединения как информационный носитель.

Гуминовые вещества как кинетически устойчивые природные органические соединения образуются в результате гумификации — сложного и многостадийного биофизико-химического процесса преобразования отмерших остатков и экскретов живых организмов, происходящего при обязательном участии сапротрофной биоты. Одним из наиболее вероятных в биосфере механизмов гумификации может быть признан биосинтез бактериями и грибами меланинов — предшественников гуминовых веществ. Кроме того, образование специфических темноокрашенных соединений может происходить и искусственным путем — в результате химического синтеза, например реакции Майара, а также при кислотном или щелочном гидролизе лигнин-содержащего материала. Очередность и механизм формирования различных групп гумусовых кислот — гуминовых кислот и фульвокислот — все еще остаётся дискуссионным.

Гуминовые вещества — составная часть обменных процессов в биосфере — открытая с вероятностными ограничениями гетерогенная дискретная и эмерджентная система. Устойчивость этих специфических соединений определяется строением и химическим составом, а также динамическим равновесием между разрушением и синтезом их структурных единиц и коллоидных ассоциатов.

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

Абцизовая кислота — фитогормон, который индуцирует и увеличивает период покоя, ускоряет образование отделительного слоя при опадании листьев, тормозит ростовой процесс [38].

Автолиз (от греч. *autos* — сам + *lysis* — распад, разложение, растворение) — саморастворение («саморазрушение»), распад тканей или же разрушение клеток живого организма под влиянием их собственных ферментов.

Агрегативная устойчивость — устойчивость к агрегации (укрупнению) частиц дисперсной (например, находящейся в растворе) фазы.

Адаптогены — тонизирующие средства, способствующие повышению устойчивости организма к неблагоприятным воздействиям, улучшающие работоспособность.

Адгезия (от лат. *adhaesio* — прилипание) — межфазное взаимодействие, или взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями конденсированных тел разной природы (слипание поверхностей двух разнородных твердых или жидких тел).

Адсорбция (от лат. *ad* — на, к + *sorbere* — поглощать, всасывать) — поглощение растворенных или газообразных веществ поверхностью твердого тела или жидкости.

Алифатические соединения (от греч. *aleiphar* — жир) — ациклические (жирные, неароматические) органические соединения, в которых атомы углерода образуют прямые или разветвленные цепи (но не замкнутые циклы), например углеводороды, жиры и др.

Алканолы — алифатические спирты, имеющие общую формулу $C_nH_{2n+1}OH$.

Аллохтонный (от греч. *allos* — другой, иной + *chthön* — земля) — чужеродный, пришлый; возникший не на месте современного местонахождения.

Амфифильность (от греч. *amphō* — оба + *phileo* — люблю) — свойство вещества, проявляющееся в одновременном сродстве к чему-либо противоположному (обычно разными

своими частями), например к воде (гидрофильная часть) и жирам (гидрофобная часть).

Амфолит — вещество, обладающее амфотерными свойствами и буферной емкостью, т. е. способностью поддерживать определенные значения pH.

Амфотерность (от греч. *amphoteros* — и тот и другой) — способность некоторых веществ в зависимости от условий проявлять кислотные либо основные свойства, т. е. образовывать основания либо кислоты (положительные либо отрицательные ионы соответственно).

Анизотропия (от греч. *anisos* — неравный + *tropos* — свойство) — неодинаковые физические свойства тела по различным направлениям.

Антагонизм (от греч. *antagonizma* — спор, борьба) — меньшее совместное действие каких-либо химических веществ или соединений по сравнению с действием каждого вещества в отдельности.

Апекс (от лат. *apex* — кончик, верхушка, вершина) — вершина побега и корня, состоящая из первичной меристемы, которая обеспечивает формирование всех частей и первичных тканей побега.

Апопласт (от греч. *apó* — из, от, без + *plastós* — вылепленный, образованный) — свободное пространство, приуроченное к внецитоплазматическим компонентам ткани растений (к клеточным оболочкам и межклетникам), по которому осуществляется свободная диффузия веществ [38].

Ароматические соединения — органические циклические соединения, все атомы которых участвуют в образовании единой сопряженной системы; часто делят на два типа: бензоидные и небензоидные; классический пример бензоидных соединений — бензол и его гомологи, небензоидных — ароматические гетероциклические соединения.

Артефакт (от лат. *arte* — искусственно и *factus* — сделанный) — появление нового продукта, отличающегося от изучаемого природного объекта, что вызывано применением того или иного метода исследования.

Ауксины (от греч. *auxanō* — увеличиваю, расту) — группа фитогормонов, стимулирующих ростовые процессы; образуются в апикальных меристемах; в больших дозах действуют на растения угнетающе; один из наиболее распространенных ауксинов — β-индолил-3-уксусная кислота (ИУК), или гетероауксин [38].

Ацидоид — коллоид с отрицательно заряженным потенциалопределяющим слоем.

Биогенетический (от греч. *bios* — жизнь + *genētikos* — относящийся к происхождению) — происходящий от живых организмов, так или иначе связанный с ними.

Биофильные элементы — химические элементы, обязательно входящие в состав организмов.

Биполярный апротонный растворитель — растворитель, для которого характерны высокая диэлектрическая проницаемость и большой *дипольный момент* (например, CH_3CN, CH_3COCH_3, пиридин) [336].

Буферная емкость — количество сильной кислоты (или щелочи), которое надо прибавить к буферной системе, чтобы изменить значение pH на единицу.

Буферные растворы — растворы, в которых поддерживаются определенные значения pH, окислительно-восстановительного потенциала, концентрации ионов и проч.

Вакуоли (от франц. *vacuole* или от лат. *vacuus* — пустой) — полости в цитоплазме клеток живых организмов, ограниченные мембраной (тонопластом) и заполненные жидкостью; функции вакуоли — регуляция водно-солевого обмена, поддержание тургорного давления в клетке, накопление низкомолекулярных водорастворимых продуктов метаболизма и запасных веществ, а также выведение из обмена токсичных веществ [38].

Ван-дер-ваальсовы взаимодействия — слабые коротко-действующие диполь-дипольные взаимодействия между двумя молекулами.

Ван-дер-ваальсовы силы — силы, возникающие между полярными и неполярными молекулами [433].

Везикула (от лат. *vesicula*) — пузырек.

Внешняя сфера комплексного соединения — положительно или отрицательно заряженные ионы, нейтрализующие заряд комплексного иона и связанные с ним ионной связью [329].

Внутренняя сфера комплексного соединения — совокупность центрального атома (комплексообразователя) и лигандов; образуется в результате координации лигандов вокруг комплексообразователя [329].

Водородные связи — связи, образующиеся между двумя атомами вследствие обобществления иона водорода; возникают в результате дипольных взаимодействий чаще всего в тех молекулах, где атомы водорода связаны с кислородом, азотом или галогенами, особенно фтором [336].

Высаливание — уменьшение растворимости макромолекулярного вещества при увеличении количества соли в растворе.

Гель (от лат. *gelare* — мерзнуть, застывать или *gelo* — застываю) — дисперсная система, обладающая некоторыми свойствами твердых тел (способностью сохранять форму, прочность, упругость), обычно имеющая вид студенистых тел.

Гепарин — природный ингибитор системы свертывания крови, представляющий сульфатированный мукополисахарид.

Гепатоциты — железистые клетки печени, входящие в состав печеночной дольки.

Гетерополимер — полимер, состоящий из разнородных мономеров.

Гетероциклические соединения — органические соединения с циклическим (кольцевым) строением, в состав цикла которых входят атомы не только углерода, но и других элементов (например, азота, кислорода, серы и др.).

Гиббереллины (от названия гриба — *Gibberella fujikuroi*) — группа фитогормонов, эндогенных регуляторов роста растений (в большей степени стебля и в меньшей корня) вследствие деления и растяжения клеток; прерывают период покоя у семян, клубней и луковиц, индуцируют цветение длиннодневных растений во время короткого дня, стимулируют прорастание пыльцы, вызывают партенокарпию плодов, устраняют физиологическую и генетическую карликовость; непосредственно действуют на биосинтез ферментов [38].

Гидрозоли — гидрофильные золи.

Гидролазы — ферменты, осуществляющие гидролиз внутримолекулярных связей (например, –C–N–, –C–O–C–) в белках, углеводах, жирах; простые белки, т. е. не содержат коферментов или металлов.

Гидролиз (от греч. *hydōr* — вода + *lysis* — распад, растворение) — разрыв химической связи с присоединением молекулы воды; при помощи гидролиза все биологические *полимеры* можно «разобрать» на отдельные мономеры.

Гидрофильность (от греч. *hydōr* — вода + греч. *phileō* — люблю) — свойство веществ или материалов интенсивно взаимодействовать с водой (смачиваться).

Гидрофобность (от греч. *hydōr* — вода + *phobos* — страх, боязнь) — свойство веществ или материалов слабо взаимодействовать с водой (не смачиваться).

Гормоны (от греч. *hormaō* — привожу в движение, побуждаю) — биологически активные вещества, выделяемые железами внутренней секреции или скоплениями специализированных клеток и оказывающие действие на другие органы и ткани; участвуют в процессах роста, развития и размножения [38].

Грубодисперсные системы — свободнодисперсные системы с частицами, диаметр которых превышает 10^{-5} м.

Двойной электрический слой — упорядоченное распределение противоположно заряженных частиц на межфазной границе [329].

Дегидрогеназы — ферменты, катализирующие реакцию дегидрогенизации, т. е. отнятия водорода от конкретного органического соединения; относятся к классу оксидоредуктаз.

Декстран — органическое соединение класса полисахаридов.

Дериват (от лат. *derivatus*) — производное, образованное из чего-либо ранее существовавшего.

Детергент (от лат. *detergete* — стирать, чистить, очищать) — в последнее время часто употребляется как синоним поверхностно-активных веществ.

Детоксикант (от лат. *de...* — приставка, обозначающая удаление, отмену + греч. *toxikon* — яд, ядовитое вещество) — вещество, снижающее отравляющее действие токсикантов на живые организмы.

Диамагнитные молекулы — молекулы содержащие только спаренные электроны; не создают собственного магнитного поля.

Диоксигеназа — см. оксигеназы.

Диполи наведенные временные — индуцированные диполи в неполярных частицах.

Диполи постоянные электрические — разделение электрического эффективного заряда внутри полярных частиц.

Диполь (от греч. *di...* — дважды, двойной + *polos* — полюс) — совокупность двух равных по величине разноименных электрических зарядов, расположенных на некотором расстоянии друг от друга; возникают вследствие движения электронов внутри электронной оболочки атомов и молекул; бывают постоянными электрическими и наведенными временными [433].

Диполь-дипольное взаимодействие — взаимодействие двух или большего числа молекул, обладающих дипольными моментами [376].

Дипольный момент — количественная мера полярности *молекулы*, характеризующая электрические свойства молекулы как системы заряженных частиц и представляющая собой вектор, направленный от отрицательного заряда к положительному [68].

Диспергированные частицы (дисперсная фаза) — раздробленные и измельченные вещества; тонко измельченные твердые или жидкие тела в какой-либо среде; могут представлять собой отдельные молекулы (ионы) или их агрегаты; образуют молекулярные (истинные растворы, аналитические дисперсии), коллоидные и грубые дисперсии [239].

Дисперсные системы — совокупность дисперсий вместе со средой, в которой они распределены; состоят не меньше чем из двух фаз: непрерывной дисперсионной среды (жидкой, газообразной или твердой) и диспергированных частиц, или дисперсной фазы (частицы обычно твердые, но могут быть жидкими или газообразными); подразделяются на монодисперсные и полидисперсные [388].

Диссипативная открытая система — система, в которую поступает энергия, превращающаяся в тепло; ее свойства определяются образующими молекулами (или химическими элементами), притоком энергии, граничными условиями (факторами окружающей среды) [386].

Дистантный — удаленный, дальний; отстоящий от чего-либо; находящийся на каком-либо расстоянии.

Дифильность (от греч. *di* — дважды, двойной + *phileo* — люблю) — двоякое сродство систем к средам с противоположными свойствами (обычно разными частями), например к воде (гидрофильная часть) и жирам (гидрофобная часть).

Емкость катионного обмена — максимальное количество катионов, которое может быть удержано объектом в обменном состоянии при заданных условиях.

Золь (от нем. *Sole* или от лат. *solutio* — раствор) — дисперсная система с жидкой дисперсионной средой, представляющая собой жидкий коллоидный раствор.

Ингибирование (от лат. *inhibire* — сдерживать, останавливать) — торможение химической реакции, вызванное тем или иным агентом (природным или синтетическим веществом).

Индуктивный эффект (*I*-эффект) — влияние заместителя на электронную плотность молекулы путем смещения электронных σ-связей; приводит к возникновению частичных зарядов (δ) на соседних атомах [336].

Инкорпорация (от лат. *incorporatio*) — включение в свой состав, присоединение.

Ионная связь — химическая связь атомов, при которой происходит полный переход общей электронной плотности к атому более электроотрицательного элемента; образуется в тех случаях, когда одни атомы отдают электроны другим [336].

Ионная сила — мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе; равна полусумме произведений концентрации ионов на квадрат их заряда.

Ионофоры (от греч. *iōn* — идущий + *phorys* — несущий) — разнородная группа соединений, увеличивающих проницаемость мембран для ионов [73].

Каллус (каллюс) (от лат. *callus* — толстая кожа, мозоль) — ткань, образующаяся у растений на месте травмированной и способствующая их заживлению; состоит из более или менее однородных паремхимных клеток [38].

Карбогидразы — ферменты, катализирующие гидролиз и синтез гликозидов, ди-, три- и полисахаридов; относятся к классу гидролаз; действие направлено на связь →C–O–C←.

Карбоксилаты — соединения, содержащие карбоксилат-ионы ($-COO^-$).

Каустобиолиты (от греч. *kaustikos* — горючий + *bios* — жизнь + *lithos* — камень) — горючие биолиты — биогенные, органогенные горные породы: органическая составляющая почв, сапропелей, торфов и др.

Кето-енольная таутомерия — прототропная таутомерия кето-енольного типа — равновесная динамическая изомерия карбонильных соединений, которая заключается в переносе протона от α–углеродного атома на кислородный атом карбонильной группы; изменение положения протона в молекуле сопровождается изменением положения двойной связи: в кето-таутомере она находится между атомами углерода и кислорода, а в енол-таутомере — между углеродными атомами [329].

Кластерная цепочка — строго упорядоченные молекулярные ассоциаты, возникающие в гомогенной системе и включающие от нескольких до сотен и тысяч молекул [203].

Клатрат — один из видов особых комплексных соединений, образующихся в результате внедрения молекул одного вида в полости молекул другого вида.

Коагуляционные тиксотропные структуры — некоторые структурированные дисперсные системы, способные самопроизвольно восстанавливать разрушенную механическим воздействием исходную структуру.

Коагуляция (от лат. *coagulatio* — свертывание, затвердение, сгущение) — слипание и слияние частиц или же укрупнение частиц в дисперсных системах; вообще — потеря агрегативной устойчивости дисперсной системой; в частности — стремление частиц неустойчивого золя к слипанию с образованием крупных агрегатов [388].

Коалесценция — полное слияние твердых частиц в жидкой и газообразной дисперсных системах [388].

Ковалентная связь — прочная химическая связь, образуемая парой электронов, общими для двух атомов; два общих электрона образуют одинарную связь, четыре — двойную, а шесть — тройную связь; характерна для органических соединений [336].

Колленхима — опорная (механическая) ткань главным образом первичной коры молодых стеблей двудольных растений.

Коллоидные дисперсии — диспергированные частицы, диаметр которых находится в интервале от 1 до 10^3 нм [239].

Коллоидные системы — дисперсные системы, занимающие промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами; жидкие коллоидные системы — золи, студнеобразные — гели [388].

Коллоидные частицы — частицы диаметром $1 \cdot 10^{-9}$–$5 \cdot 10^{-7}$ м.

Коллоиды (от греч. *kola* — клей + *eidos* — вид) — «клееподобные»; коллоидные системы, занимающие промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами; различают обратимые (золь ↔ гель) и необратимые коллоиды (золь → гель) [388].

Комплексные соединения — устойчивые химические соединения сложного состава, в которых обязательно имеется хотя бы одна связь, возникшая по донорно-акцепторному механизму [329].

Комплексообразователь (центральный атом) — атом или ион — акцептор электронных пар; занимает центральное положение в комплексном соединении [329].

Комплементарность (от лат. *complementum* — дополнение) — взаимодополняемость (взаимное соответствие) поверхностей взаимодействующих молекул или их частей; как правило, приводит к образованию вторичных (ван-дер-ваальсовых, водородных, ионных) связей между ними [38].

Конидии (от греч. *konía* — пыль + *éidos* — вид) — споры бесполого размножения у сумчатых, базидиальных и некоторых пероноспоровых грибов [38].

Конфигурации молекул — разное пространственное расположение атомов или групп, которые не могут быть переведены друг в друга простым вращением вокруг связей [329].

Конформационные изменения (конформации) молекулы — не нарушающие ее целостность пространственные формы, возникающие в результате вращения атомов вокруг ординарных связей.

Конформеры — стереоизомеры (оптические изомеры), различие между которыми обусловлено поворотом отдельных участков молекулы вокруг ординарных связей [329].

Краун-комплексы — разновидность внутрикомплексных соединений с макроциклическими лигандами (например, краун-эфиры).

Краун-эфиры — циклические полиэфиры, молекулы которых содержат несколько атомов кислорода, соединенных фрагментами $-CH_2-CH_2-$ [272]; по существу, многозвенные кислородсодержащие гетероциклические соединения (в некоторых кислород замещен азотом).

Ксенобиотические вещества (от греч. *xenos* — чужой + *bios* — жизнь) — чужеродные для живых организмов вещества или соединения (например, пестициды, соединения тяжелых металлов, яды и проч.).

Ксилема (от греч. *xylon* — дерево) — основная проводящая ткань наземных растений, состоящая из различных типов клеток (как живых, так и отмерших).

Лакказа — то же, что и тирозиназа.

Леонардит — разновидность бурого угля.

Лиганды — молекулы или ионы — доноры электронных пар, непосредственно связанные с комплексообразователем [329].

Лигнин (от лат. *lignum* — дерево) — природное органическое вещество, аморфное, желто-коричневой окраски; составная часть одревесневших растительных тканей; нерегулярный полимер с разветвленными макромолекуллами, построенными в основном из остатков замещенных фенолоспиртов фенилпропановой природы [C_6C_3], которые соединены углерод-углеродными и простыми эфирными связями [433].

Лиофильность (от греч. *lyō* — растворяю + *phileō* — люблю) — свойство веществ интенсивно взаимодействовать с граничащими с ними растворителями.

Липоксигеназа — фермент, катализирующий окисление кислородом воздуха некоторых ненасыщенных высокомолекулярных жирных кислот и образованных ими сложных эфиров; относится к классу оксидоредуктаз.

Липоксидаза — то же, что липоксигеназа.

Липофильность (от греч. *lipos* — жир + *phileō* — люблю) — свойство веществ взаимодействовать с неполярными («жирными») растворителями.

Мезомерный эффект (*M*-эффект) — влияние заместителя на электронную плотность молекулы путем смещения π-электронов кратных связей или неподеленных пар гетероатомов; в отличие от индуктивного мезомерный эффект не затухает в пределах сопряженной системы, так как π- и *p*-электроны более подвижны, чем σ-электроны [336].

Мембранотропный (от лат. *membrana* — кожица, перепонка + греч. *tropos* — поворот, направление) — изменяющий мембрану.

Меристема (от греч. *meristós* — делимый) — образовательная ткань растений, долго сохраняющая способность к делению и возникновению новых клеток [38].

Митоз (от греч. *mítos* — нить) — непрямое деление, основной способ деления эукариотных клеток.

Мицелла (лат. *micella* — уменьшительное от *mica* — крошка, крупица) — (в коллоидной химии) частицы дисперсной фазы вместе с двойным электрическим слоем или самопроизвольно образовавшиеся ассоциаты молекул.

Модер (от нем. *Moder* — труха) — средний гумус; представляет собой остатки преимущественно растительного происхождения в стадии глубокого преобразования; визуально — однородная рыхлая масса; окраска — бурая до черной; консистенция мягкая и рыхлая; оструктуренность слабая; большая доля органической составляющей — экскременты почвенных беспозвоночных животных; живая фаза представлена микроорганизмами (бактериями, протистами и грибами) и микроскопическими беспозвоночными, дождевых червей обычно нет [103, 415].

Молекулярные дисперсии — диспергированные частицы, диаметр которых не превышает 1 нм; скорость диффузии высокая; осмотическое давление большое [239].

Монодисперсные системы — дисперсные системы, которые характеризуются одинаковым диаметром, формой и физико-химическими свойствами диспергированных частиц [239].

Мономер (от греч. *monos* — один, единственный + *meros* — доля, часть) — малая молекула (низкомолекулярное соединение), вступающая в реакцию полимеризации.

Монооксигеназа — фермент, относящийся к оксигеназам.

Монофенолоксидаза — фермент, относящийся к фенолоксидазам.

Мор (от нем. *Moor* — торфяник) — грубый гумус; представляет собой неразложившиеся или слабо разложившиеся остатки преимущественно растительного происхождения; входит в состав лесных подстилок, торфяных горизонтов, степного войлока; отношение углерода к азоту (C/N) обычно выше 20; реакция среды кислая; бесструктурен; содержит много неразложившихся растительных остатков и небольшое количество экскрементов беспозвоночных животных; живая фаза в основном представлена бактериями, грибами и протистами, микроскопических беспозвоночных мало, дождевых червей нет [103, 415].

Мулль (мюлль) (от нем. *Müll* — пыль) — тонкий или мягкий гумус; представляет собой хорошо разложенный органический материал в виде аморфного специфического почвенного образования; неразложившихся растительных остатков почти нет; гуминовые вещества стабилизированы в виде органо-минеральных комплексов; отношение углерода к азоту (C/N) обычно ниже 20; структура — зернистая, зернисто-ореховатая; структурные отдельности — копролиты дождевых червей; живая фаза представлена комплексом микроорганизмов, микроскопическими беспозвоночными и дождевыми червями; встречается там, где напочвенный покров состоит из травянистых растений [103, 415].

Нативный (от лат. *nativus* — врожденный) — естественный, натуральный, неповрежденный.

Окислительно-восстановительный потенциал — потенциал, устанавливающийся при погружении инертного электрода (из платины или золота) в раствор, содержащий окислители и восстановители [297].

Оксигеназы — ферменты, катализирующие реакции присоединения к субстрату двух атомов кислорода; относятся к классу оксидоредуктаз.

Оксидазы — ферменты (аэробные дегидрогеназы), катализирующие биологическое окисление; относятся к классу оксидоредуктаз; акцептором водорода служит кислород воздуха.

Оксидоредуктазы — ферменты, катализирующие реакции окисления и восстановления: дегидрогеназы, оксидазы, оксигеназы, пероксидаза, липоксигеназа (липоксидаза) и др.

Онивые основания — соединения, в которых к неподеленной электронной паре присоединяется протон (при этом между протоном и донором электронов возникает донорно-акцепторная связь); основность онивых оснований тем выше, чем выше концентрация отрицательного заряда на атоме, связывающемся с протоном [336].

π–Основания — соединения (очень слабые основания), в которых электроны, связывающие протон, несвободны; происходит лишь частичное перекрывание свободной *s*-орбитали протона с молекулярной π–орбиталью ненасыщенного соединения; образуются короткоживущие промежуточные соединения — π–комплексы [336].

Основания Шиффа — азометины — класс азотсодержащих органических соединений, молекулы которых содержат в скелете фрагменты –CH=N–.

Осцилляция (от лат. *oscillum*) — колебание.

Открытая термодинамическая система — система, участвующая в обмене веществом и энергией с окружающей средой; согласно принципу Ле Шателье стационарное состояние системы — такое динамическое состояние, при котором в каждый данный промежуток времени система получает от окружающей среды те же количества вещества и энергии, что и возвращает в нее, таким образом, их содержание в системе остается неизменным [239].

Палисадная ткань — столбчатая хлорофиллоносная ткань листа; наиболее приспособлена к фотосинтезу.

Парамагнитные вещества — вещества, молекулы которых содержат неспаренные электроны, обладают собственным магнитным полем; втягиваются в магнитное поле.

Парамагнитные центры — центры, содержащие неспаренные электроны, обладающие собственным магнитным полем.

Паренхима — основная ткань растений, внутри которой дифференцируются высокоспециализированные (проводящие, механические) ткани.

Педогенный (от греч. *paidos* — почва + *genesis* — происхождение) — почвенного происхождения.

Пептизация (от греч. *peptos* — сваренный, переваренный) — процесс образования устойчивой свободнодисперсной системы из осадка или геля.

Пероксидаза — фермент, катализирующий окисление органических соединений пероксидом водорода (H_2O_2); относится к классу оксидоредуктаз.

Плазмалемма — органоид клетки — мембрана, отделяющая цитоплазму клетки от наружной среды или от клеточной оболочки (в растительных клетках) [38].

Плазмолиз (от греч. *plasma* — вылепленное; образование + *lysis* — растворение) — отслаивание пристеночного слоя цитоплазмы от клеточных стенок, главным образом растительных, при действии на клетки гипертонических растворов [38].

Плазмолитик — гипертонический раствор, вызывающий плазмолиз.

Поверхностно-активные вещества — специфические вещества, обладающие очень высокой поверхностной активностью в жидкостях вследствие особого строения; молекулы дифильны, т. е. имеют неполярную (гидрофобную) и полярную (гидрофильную) части, последняя представлена функциональными группами (например, –COOH, $-NH_2$, –OH, –O– и др.).

Полиамфолиты — полимерные электролиты, содержащие кислотные и основные функциональные группы.

Полидисперсные системы — дисперсные системы, характеризующиеся различием диспергированных частиц по диаметру, форме и физико-химическим свойствам [239].

Полимеризация — синтез полимеров, который заключается в связывании одинаковых или различных молекул мономеров; протекает в три стадии: инициирование, рост цепи, обрыв цепи [433].

Полимеры (от греч. *polymerēs*) — крупные молекулы, образующиеся в результате соединения многих мономеров в ходе реакций (число мономеров превышает десять).

Полифенолоксидаза — фермент группы фенолоксидаз.

Полиэлектролиты — полимерные электролиты — полимеры, в состав макромолекул которых входят функциональные группы, способные к ионизации в растворе.

Полуторные оксиды (R_2O_3) — совокупность оксидов и гидроксидов железа, алюминя, марганца и титана, входящих в состав твердой части почвы.

Почва — самостоятельное естественно-историческое органо-минеральное природное биокосное тело, образующееся на поверхности Земли из различных горных пород при взаимодействии последних с живыми организмами в определенной физико-географической среде, состоящее из твердой, жидкой, газообразной и живой фаз, имеющее специфические генетико-морфологические признаки и свойства, обладающее плодородием.

Прокариоты (от лат. *pro* — перед, вместо + греч. *káryon* — ядро) — доядерные организмы, клетки которых не имеют ограниченного мембраной ядра; все бактерии, в том числе актиномицеты, архебактерии и цианобактерии [38].

Протеазы — протеолитические ферменты, при участии которых осуществляется как распад, так и синтез пептидных связей (–CO–NH–) между входящими в состав белковой молекулы аминокислотными остатками; относятся к гидролазам.

Протисты (от *Protista*) — название одного из царств эукариотных организмов с нетканевым уровнем организации; включают простейших (инфузорий, амеб и др.), зооспоровые грибы, некоторые водоросли.

Протолиты (от протон + греч. *lytos* — разлагаемый, растворимый) — вещества, способные к отдаче или приему протонов [433].

Протон (от греч. *protos* — первый) — устойчивая элементарная частица со спином 1/2 и массой 1836 электронных масс; положительный заряд протона по величине равен заряду электрона; ион водорода.

Протонный растворитель — растворитель, молекулы которого в большинстве случаев содержат –OH и >NH группы (вода, спирты, карбоновые кислоты); способен образовывать водородные связи с растворяемым веществом [336].

Радиолиз (от лат. *radiare* — излучать, испускать лучи + греч. *lysis* — разложение) — распад химических веществ под действием ионизирующих излучений.

Рандомизованный (от англ. *randomization* — внесение элемента случайности) — имеющий случайный, стохастический, характер.

Редуктазы — ферменты, катализирующие реакции восстановления.

Резистентность (от лат. *resistere* — сопротивляться) — устойчивость организма, невосприимчивость к агентам, оказывающим отрицательное влияние.

Реология (от греч. *rheos* — течение, поток + *logos* — понятие, мысль) — раздел физики, изучающий течение и деформацию реальных сплошных сред, обладающих вязкостью, пластичностью, упругостью.

Репрезентативность (от франц. *représentatif* — представительный, показательный) — представительность или показательность каких-либо наблюдений; соответствие характеристик, полученных в результате частичного (выборочного) обследования какого-либо объекта, характеристикам этого объекта в целом, позволяющее распространять выводы частичного обследования на весь изучаемый объект.

Сапропель или **сапропели** (от греч. *sapros* — гнилой + *pēlos* — ил) — гнилостные илы — биогенные органические или органо-минеральные донные отложения пресноводных водоемов; вследствие коллоидного состояния обладают хорошей пластичностью, вязкостью, адсорбционными и другими свойствами; содержание воды колеблется в пределах 60–97 %; содержание ор-

ганического вещества может достигать 20–40 %, особенно в темных студневидных малозольных отложениях [41, 212].

Свободная энергия Гельмгольца (*A*) — термодинамический потенциал, в котором за независимые переменные состояния выбраны температура, давление и группа значений масс компонентов; используется для описания систем, находящихся в контакте с тепловым резервуаром [338].

Свободная энергия Гиббса (*G*) — термодинамический потенциал, в котором за независимые переменные состояния выбраны температура, давление и группа значений масс компонентов; используется для описания систем с постоянными температурой и давлением [338].

Свободная энергия — функция термодинамического состояния, включающая две компоненты: внутреннюю энергию и энтропию; различают два вида свободной энергии: свободную энергию Гельмгольца и свободную энергию Гиббса [338].

Свободнодисперсные системы — системы, в которых дисперсная фаза подвижна.

Свободные радикалы — реакционноспособные промежуточные продукты, образующиеся в результате гомолитического разрыва (гомолиза) ковалентной связи и содержащие неспаренные электроны [336].

Связнодисперсные системы — системы с твердой дисперсионной средой, в которой частицы дисперсионной фазы связаны между собой и не могут свободно перемещаться (пористые тела).

Седиментация (от лат. *sedimentum* — оседание) — оседание твердых частиц, взвешенных в жидкости или газе, под действием силы тяжести.

Симпласт (от греч. *sýn* — вместе + *plastós* — вылепленный, образованный) — (у растений) совокупность протопластов, соединенных плазмодесмами [38].

Синергизм (от греч. *synergeia* — сотрудничество, содружество) — больший эффект при совместном действии каких-либо химических веществ или соединений, по сравнению с действием каждого вещества в отдельности.

Склеренхима — механическая ткань растений, состоящая из толстостенных, обычно одревесневших клеток двух типов: волокон и склереид [38].

Сольватация — взаимодействие молекул растворителя с растворенным веществом, не приводящее к разрыву связей в молекулах последнего.

Солюбилизат — вещество, которое может включаться (солюбизироваться) в мицеллы поверхностно-активных веществ [388].

Солюбилизация — самопроизвольный и обратимый процесс растворения химических соединений в структурированных мицеллах поверхностно-активных веществ [388].

Степень гумификации органического вещества — отношение количества углерода гумусовых кислот к общему количеству органического углерода почвы, выраженное в массовых долях [ГОСТ 27593-88 (СТ СЭВ 5298-85)]; мера преобразования органического материала индивидуальной природы в ГВ.

Степень конденсированности гуминовых веществ — важная характеристика ГВ, отражающая долю ароматических соединений в составе молекул [262].

Степень окисленности гуминовых веществ (ω) — важная характеристика гуминовых веществ, выражающая окисленность в расчете на один атом углерода [257, 262]:

$$\omega = \frac{2Q_O - Q_H}{Q_C},$$

где Q_O — число атомов кислорода; Q_H — число атомов водорода; Q_C — число атомов углерода в молекуле ГВ.

Структурная единица макромолекулы — некая молекула минимальной величины, которая обладает специфическими свойствами, присущими конкретной группе химических соединений (например, гуминовых веществ).

Структурная ячейка макромолекулы — определенная часть макромолекулы, отражающая ее свойства.

Структурный фрагмент молекулы — какой-либо участок или часть молекулы.

Супермолекулы — дискретные олигомолекулярные образования, возникающие вследствие межмолекулярной ассоциации рецептора и субстрата(ов) в соответствии с «программой», работающей на основе молекулярного распознавания [203].

Супрамолекулярная химия — междисциплинарная область, рассматривающая более сложные, чем молекулы, химические системы, связанные в единое целое посредством межмолекулярных (нековалентных) взаимодействий; главные объекты — супрамолекулярные устройства и ансамбли [203].

Супрамолекулярные ансамбли (ассоциаты) — супрамолекулярные образования, возникающие в результате спонтанной ассоциации неопределенно большого числа компонентов в специфическую фазу, характеризуемую более или менее определенной организацией на микроскопическом уровне и макроскопическими свойствами, последние зависят от природы фазы (например, пленка, слой, мембрана, везикула, мицелла, мезоморфная фаза, кристалл и т. д.); обладают определенными структурными, конформационными, термодинамическими, кинетическими и динамическими свойствами [203].

Супрамолекулярные устройства — структурно организованные системы, молекулярные компоненты которых обладают определенными (электро-, ионо-, фото-, термохимическими и др.) свойствами; простейшие супрамолекулярные устройства — молекулярные провода, переключатели и проч. [203].

Сурфактанты — поверхностно-активные вещества.

Суспензии — микрогетерогенные дисперсные системы, в которых дисперсионная среда представлена жидкостью, а дисперсная фаза — твердыми частицами диаметром 10^{-6}–10^{-4} м [329].

Таутомерия (от греч. *tautos* — тот же самый + *meros* — часть) — равновесная динамическая изомерия, при которой происходит быстрое обратимое самопроизвольное превращение структурных изомеров, сопровождаемое миграцией подвижной группы между двумя или несколькими центрами в молекуле [329].

Термодинамика — раздел физики о наиболее общих свойствах систем, находящихся в состоянии теплового равновесия, и о процессах перехода между этими состояниями, сопровождаемых превращением теплоты в другие виды энергии [331].

Термодинамически открытая система — система, которая участвует в обмене веществом и энергией с окружающей средой в основном по принципу Ле Шателье, что приводит к стационарному состоянию системы [239].

Тиксотропия (от греч. *thixis* — прикосновение + *trope* — поворот, изменение) — способность некоторых структурированных дисперсных систем самопроизвольно восстанавливать разрушенную механическим воздействием исходную структуру; проявляется в разжижении при достаточно интенсивном встряхивании или перемешивании гелей, паст, суспензий и других систем с коагуляционной дисперсной структурой и их загущении (отвердевании) после прекращения воздействия [388].

Тиксотропное восстановление структуры — механически обратимый изотермический процесс, который может быть воспроизведен многократно.

Тирозин — распространенная в природе заменимая аминокислота — оксифенилаланин (α-амино-β-оксифенилпропионовая кислота); очень плохо растворим в воде.

Тирозиназа — фермент, катализирующий окисление тирозина с образованием темноокрашенных соединений — меланинов.

Токсикант (от греч. *toxikon* — яд) — ядовитое химическое вещество, способное оказывать отравляющее действие или вредное влияние на те или иные живые организмы, включая человека.

Токсичность (от греч. *toxikon* — яд) — ядовитость — способность некоторых химических веществ оказывать вредное влияние на живые организмы, включая человека.

Тонопласт (от греч. *tónos* — натяжение, напряжение + plastós — оформленный, вылепленный) — мембрана, ограничивающая вакуоль растительной клетки; обладает избирательной проницаемостью, способна к активному транспорту веществ [38].

Торф (от нем. *Torf*) — органогенная порода, которая состоит из растительных остатков, измененных в процессе болотного почвообразования и погребения этих остатков под их нарастающей толщей в условиях анаэробиозиса [364].

Трансаминирование — переаминирование — обратимый перенос аминогруппы ($-NH_2$) от аминокислот к кетокислотам.

Трофичность (от греч. *trophē* — питание) — питательные свойства пищевого субстрата или организма, заключающиеся в их способности быть ассимилированными [371].

Тургор (от лат. *turgor* — вздутие, наполнение) — напряженное состояние клеточной оболочки, создаваемое гидростатическим давлением внутриклеточной жидкости [38].

Фенолоксидазы — ферменты, катализирующие окисление фенолов, например образование гидроксихинонов из фенолов; относятся к классу оксидоредуктаз.

Ферменты (от лат. *fermentum* — закваска) — иначе энзимы, биокатализаторы — вещества белковой природы, имеющиеся во всех живых организмах, направляющие, регулирующие и многократно ускоряющие биохимические процессы.

Фитогормоны (от греч. *phytón* — растение + *гормоны*) — физиологически активные вещества, образующиеся в растениях и играющие большую роль в процессах их жизнедеятельности: абцизовая кислота, ауксины, гиббереллины, цитокинины и др.

Флокулянт (от лат. *flocculi* — клочья, хлопья) — вещество, вызывающее флокуляцию.

Флокуляция (от лат. *flocculi* — клочья, хлопья) — вид коагуляции, при которой мелкие частицы, находящиеся во взвешенном состоянии в жидкой или газовой среде, образуют рыхлые хлопьевидные скопления (флокулы) из нескольких частиц, разделенных прослойками жидкости; в жидких дисперсных системах (золях, суспензиях, эмульсиях, латексах) происходит под влиянием специально добавляемых веществ — флокулянтов, а также при тепловых, механических, электрических и прочих воздействиях [388].

Флоэма (от греч. *phloiós* — кора) — ткань растений, осуществляющая транспорт продуктов фотосинтеза от листьев к местам потребления и отложения в запас (подземным органам, точкам роста, зреющим плодам и семенам и т. д.) [38].

Флуктуация (от лат. *fluctuatio* — колебание) — случайное отклонение величины, характеризующей систему из большого числа частиц, от ее среднего значения.

Фотолиз (от греч. *phōtos* — свет + *lysis* — разложение) — распад химических веществ под действием света.

Фрактал (от лат. *fractus* — состоящий из фрагментов) — структура, в которой составные части определенным образом подобны целому [374]; фрактальный анализ позволяет охарактеризовать поверхности молекул и твердых материалов [203].

Функциональные группы — химически активные части молекулы, изменяющиеся в конкретной реакции [272].

Хиральность (от греч. *cheir* — рука) — свойство органических соединений, основанное на несовместимости оптических изомеров, которые относятся друг к другу как левая рука к правой (*L* и *D*) [329].

Хиральный центр — то же, что асимметрический атом углерода.

Хромофоры (от греч. *chrōma* — цвет + *phorys* — несущий) — группы атомов с кратными связями и ненасыщенными парами электронов, способные к осцилляции электронного заряда в молекуле под влиянием внешних факторов и вызывающие появление окраски вещества [297].

Цитокинины — группа фитогормонов, которые индуцируют в присутствии ауксинов деление и дифференцировку стеблевых почек у каллусов, активируют рост клеток листа, задерживают старение срезанных листьев травянистых растений, вызывают открытие устьиц, снимают апикальную доминанту, активируют приток питательных веществ к месту их нанесения; стимулируют синтез РНК и белка [38].

Цитоплазма (от греч. *kytos* — вместилище, в частности — клетка + *plásma* — вылепленное; образование) — внеядерная часть протоплазмы клеток живых организмов; состоит из гиалоплазмы, в которой содержится органоиды и клеточные включения, и эндоплазматической сети [38].

Экологические токсиканты — устойчивые токсичные вещества, способные накапливаться в тканях живых организмов (в исходном или измененном виде) и передаваться от низших звеньев пищевой цепи к высшим; например хлорорганические пестициды, полихлорированные бифенилы, диметил-ртуть [142].

Экскреты (от лат. *excretum* — выделенное) — конечные продукты обмена веществ, выделяемые наружу живыми организмами.

Экстинкция (от лат. *extinctio* — гашение) — ослабление световых потоков, проходящих сквозь какую-либо среду, в результате комбинированного действия рассеяния и поглощения света.

Электролиты (от от греч. *ēlektron* — смола, янтарь — составная часть сложных слов, соответствующая по значению «электрический» + от греч. *lytos* — разлагаемый) — растворы кислот, оснований и солей, в которых происходит диссоциация молекул на ионы.

Элюент (от лат. *elure* — вымывать) — раствор, являющийся подвижной фазой в жидкостной хроматографии.

Эмерджентные свойства — свойства, которые нельзя предсказать, основываясь лишь на свойствах компонент системы; характерная особенность нелинейных диссипативных систем; возникают вследствие самосборки, автокатализа и самоорганизации [386].

Эмульсии — жидкие дисперсионные среды, содержащие жидкие дисперсионные фазы (жидкости, в которых находятся во взвешенном состоянии микроскопические капельки других жидкостей).

Энтальпия (от греч. *enthalpō* — нагреваю)— функция (H) независимых переменных: давления и энтропии, определяющая состояние физической системы (термодинамический потенциал) [338].

Энтропия (от греч. *en* — в, внутри + *thropō* — поворот, превращение) — функция (ΔS) термодинамического состояния системы, мера ее неупорядоченности; главный критерий термодинамического равновесия.

Эстеразы — ферменты, катализирующие реакции расщепления и синтеза сложных эфиров; относятся к гидролазам.

Эукариоты (от греч. *eu* — хорошо + *karyon* — орех, ядро ореха) — живые организмы, клетки которых содержат оформленные ядра, отделенные от цитоплазмы оболочкой; представители четырех царств живых организмов: животные, растения, грибы и протисты.

УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аак О. В., Галынкин В. А., Кашкин А. П., Яковлев В. И.* Изоэлектрическое фокусирование высокомолекулярных сланцевых и гуминовых кислот// Прикладная биохимия и микробиология. 1984. Т. 20. № 2.

2. *Агапов А. И.* Исследование комплексообразования Co^{++} с органическими соединениями почвы. I. Потенциометрическое титрование гумусовых кислот почв и торфа// Агрохимия. 1966. № 6.

3. *Азанова-Вафина Ф. Г.* О комплексном характере действия физиологически активных гумусовых веществ на растения// Биол. науки: Науч. докл. высшей школы. № 10 (946). 1992.

4. *Алекин О. А.* Основы гидрохимии. Л., 1970.

5. *Александрова И. В.* Об использовании гумусовых веществ микроорганизмами// Почвоведение. 1953. № 6.

6. *Александрова И. В.* О роли метаболитов микроорганизмов в образовании гумусовых веществ// Там же. 1968. № 8.

7. *Александрова И. В.* О физиологической активности гумусовых веществ и продуктов метаболизма микроорганизмов// Органическое вещество целинных и освоенных почв. М., 1972.

8. *Александрова Л. Н.* О природе перегноя// Записки Ленингр. с.-х. ин-та. Вып. 9. Л.; Пушкин, 1955.

9. *Александрова Л. Н.* Процессы гумусообразования в почве// Гумусовые вещества почвы (их образование, состав, свойства и значение в почвообразовании и плодородии)/ Там же. Т. 142. Л.; Пушкин, 1970.

10. *Александрова Л. Н.* Некоторые дискуссионные вопросы механизма гумификации органических остатков в почве// Гумус и почвообразование/ Там же. Т. 169. Л.; Пушкин, 1975.

11. *Александрова Л. Н.* О гетерогенности гуминовых кислот и ее причинах// Studies about Humus. Humus et Planta: Abstr. 7th Trans. Int. Symp. S. I. Brno. 1979.

12. *Александрова Л. Н.* Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л., 1980.

13. *Александрова Л. Н., Надь М.* О природе органо-минеральных коллоидов и методах их изучения// Почвоведение. 1958. № 10.

14. *Александрова Л. Н., Назарова А. В.* Гетерогенность гуминовых кислот и ее происхождение// Проблемы почвоведения. М., 1978.

15. *Александрова Л. Н., Назарова А. В.* О трансформации гуминовых кислот в почве// Тез. докл. 6-го Делегат. съезда Всесоюз. об-ва почвоведов. В 4 кн. Кн. 2. Тбилиси, 1981.

16. *Александрова Л. Н., Новицкий М. В.* О процессах трансформации и гумификации органических остатков в почве// Проблемы почвоведения. М., 1982.

17. *Алёшин С. Н., Тюнеева Т. Н.* О питании растений молекулярными органическими соединениями почвы// Изв. Тимирязев. с.-х. акад. 1956. Вып. 2 (12).

18. *Алиев С. А.* Экология и энергетика биохимических процессов превращения органического вещества почв. Баку, 1978.

19. *Алиев С. А.* Парамагнитные свойства и физиологическая активность гуминовых кислот почв// Studies about Humus. Humus et Planta: Abstr. 7th Trans. Int. Symp. S. I. Brno, 1979.

20. *Алиев С. А.* Биоэнергетика органического вещества почв// Тез. докл. 6-го Делегат. съезда Всесоюз. об-ва почвоведов. В 4 кн. Кн. 2. Тбилиси, 1981.

21. *Алиев С. А.* Азотфиксация и физиологическая активность органического вещества почв. Новосибирск, 1988.

22. *Алиев С. А., Касимов Р. М.* Парамагнитные свойства гуминовых кислот почв Азербайджанской ССР// Почвоведение. 1971. № 1.

23. *Андреева И. М.* Процессы превращения гумусовых веществ в почве: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. Л.; Пушкин, 1966.

24. *Андреюк Е. И., Гордиенко С. А.* Трансформация гуминовых кислот почвенными актиномицетами// Микробиол. журн. 1978. Т. 40.

25. *Антипов-Каратаев И. Н., Келлерман В. В., Горбунов Н. И.* О коллоидно-химической природе почвенного агрегата// Труды Третьей Всесоюз. конф. по коллоидной химии. М., 1956.

26. *Аристовская Т. В.* Микробиология процессов почвообразования. Л., 1980.

27. *Арчегова И. Б.* Гумусообразование на севере Европейской территории СССР. Л., 1985.

28. *Атлавините О. П., Казицкас П. П.* Влияние дождевых червей вида *Eisenia foetida* sav. на процессы разложения органических остатков// Проблемы и методы биотической деструкции органических веществ в почве естественных биоценозов и агроценозов/ Тез. докл. 3-й школы. Львов, 1982.

29. *Базин Е. Т., Гамаюнов Н. И., Лиштван И. И.* Водные свойства торфа// Вопросы физико-химии торфа (водные свойства, тепло- и массоперенос). Калинин, 1977.

30. *Бамбалов Н. Н.* Роль молекулярной структуры в устойчивости органических соединений торфяных почв// Тез. докл. 6-го Делегат. съезда Всесоюз. об-ва почвоведов. В 4 кн. Кн. 2. Тбилиси, 1981.

31. *Бамбалов Н. Н., Лукошко Е. С., Смычник Т. П., Хоружик А. В.* Особенности молекулярной структуры гуминовых кислот торфов различного ботанического состава// Теория действия физиологически активных веществ/ Труды Днепропетровск. с.-х. ин-та. Т. 8. Днепропетровск, 1983.

32. *Баранов В. С.* Глинистые растворы для бурения в осложненных условиях. М., 1955.

33. *Басоло Ф., Джонсон Р.* Химия координатных соединений. М., 1966.

34. *Баталкин Г. А., Коганов М. М., Махно Л. Ю.* Проницаемость мембран для некоторых веществ гумусовой природы и их вклад в физиологическую

активность препарата гуматов натрия// Теория действия физиологически активных веществ/ Труды Днепропетровск. с.-х. ин-та. Т. 8. Днепропетровск, 1983.

35. *Бергулева Л. Я., Глущенко И. В., Самойлова Т. М.* Аминокислотный состав гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы и пути его улучшения// Там же.

36. *Бердышев Г. Д.* О защитном действии меланина при облучении мышей// Радиобиология. 1964. Т. 4.

37. *Бибер В. А., Боголюбова Н. С.* О биологической активности почвенной и торфяной гуминовых кислот// Докл. АН СССР. 1951. Т. 76.

38. Биологический энциклопедический словарь/ Гл. ред. М. С. Гиляров. М., 1986.

39. *Бобырь Л. Ф.* Изменение фотоассимиляции CO_2 под влиянием гумусовых веществ// Теория действия физиологически активных веществ/ Труды Днепропетровск. с.-х. ин-та. Т. 8. Днепропетровск. 1983.

40. *Бобырь Л. Ф., Епишина Л. А.* О связи между окислительно-восстановительным состоянием гуминовых веществ и их биологической активностью// Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Т. 7. Днепропетровск, 1980.

41. *Бракш Н. А.* Сапропелевые отложения и пути их использования. Рига, 1971.

42. *Брэдфильд Р.* Новейшие исследования в области почвенных коллоидов и значение их для классификации почв// Почвоведение. 1936. № 30.

43. *Буряк А. К., Аввакумова Н. П.* Определение приоритетных экотоксикантов органической и минеральной природы в пелоидах Самарского региона// Гуминовые вещества в биосфере/ Тез. докл. 2-й Междунар. конф. М.; СПб., 2003.

44. *Вакснан С.* Исследования по разложению органических веществ и образованию гумуса почв// Почвоведение. 1936. № 1.

45. *Вакснан С. А.* Гумус: происхождение, химический состав и его значение в природе. М.; Л., 1937.

46. *Василевская А. И.* Изучение роли меланинового пигмента в устойчивости почвенных темноцветных гифомицетов к γ-облучению: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Киев, 1976.

47. *Вахмистров Д. Б., Мишустина Н. Е., Зверкова О. А., Дебенец Е. Ю.* Поверхностная активность гуминовых кислот — одна из причин их стимулирующего действия на рост растений// Физиол. растений. 1989. Т. 36.

48. *Веденин О. Л., Ксенофонтова В. А.* Динамика содержания гумуса в почвах Ленинградской области при интенсификации земледелия// Почвоведение. 1982. № 1.

49. *Вернадский В. И.* Биогеохимические очерки. 1922–1932. М.; Л., 1940.

50. *Вернадский В. И.* Проблемы биогеохимии. IV. О правизне и левизне. М.; Л., 1940.

51. *Вильямс В. В.* Разделение и количественное определение перегнойных кислот почвы// Изв. Тимирязев. с.-х. акад. 1965. Вып. 2.

52. *Виноградский С. Н.* Микробиология почвы. Проблемы и методы. Пятьдесят лет исследований. М., 1952.

53. *Вишняков А. Э., Попов А. И., Горшков С. И., Николаенкова Н. Е.* Вермикомпостирование осадков сточных вод// Дождевые черви и плодородие почв/ Матер. 1-й междунар. конф. Владимир. 2002.

54. *Власюк П. А.* Значение органических веществ для питания растений// Studies about Humus: Proc. Symp. Humus and Plant/ Eds S. Prát, V. Rypáček. Prague, 1962.

55. *Возбуцкая А. Е.* Химия почв/ Под ред. Д. Л. Аскинази. М., 1968.

56. *Вольнова А. И., Мирчинк Т. Г.* Образование почвенными грибами пигмента, сходного с фракцией гуминовой кислоты *Р*-типа// Вестн. Моск. ун-та. 1972. Сер. 6. Биол. Почвовед. № 2.

57. *Гамалей Ю. В.* Флоэма листа: развитие структуры и функций в связи с эволюцией цветковых растений. Л., 1990.

58. *Гамалей Ю. В.* Эндоплазматическая сеть растений. Происхождение, структура и функции. СПб., 1994.

59. *Гамалей Ю. В., Попов А. И., Гамалей А. В.* Анализ слагаемых продукционного процесса высших растений и потенциальных возможностей его оптимизации// Управление продукционным процессом растений в регулируемых условиях/ Тез. докл. Всерос. конф. с междунар. участием. СПб., 1996.

60. *Гамаюнов Н. И.* К теории ионного обмена и электрокинетических явлений в торфе// Физико-химические свойства торфа. Калинин, 1974.

61. *Гамаюнов Н. И., Масленников Б. И., Шульман Ю. А.* Исследование электрических свойств водных суспензий гуминовых кислот// Биол. науки: Науч. докл. высш. школы. № 10 (334). 1991.

62. *Гамаюнов Н. И., Шульман Ю. А., Масленников Б. И.* Изучение ионообменных свойств гуминовых кислот электрокинетическим методом// Теория действия физиологически активных веществ/ Труды Днепропетровск. с.-х. ин-та. Т. 8. Днепропетровск, 1983.

63. *Ганжара Н. Ф.* О коэффициенте гумификации и методическом подходе к определению гумусового баланса в почвах// Почвоведение. 1979. № 4.

64. *Ганжара Н. Ф.* Факторы, обусловливающие уровни относительной стабилизации содержания, запасов и состава гумуса в почвах// Органическое вещество и плодородие почв/ Сб. науч. трудов Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева. М., 1983.

65. *Ганжара Н. Ф.* Концептуальная модель гумификации// Почвоведение. 1997. № 9.

66. *Ганжара Н. Ф., Орлов Д. С.* Процессы трансформации органического вещества в почвах и его качественный состав// Концепция оптимизации режима органического вещества почв в агроландшафтах. М., 1993.

67. *Гарцман Б. Б., Вафина Ф. Г.* Карбонил- и гидроксилсодержащие кислоты из оксидата бурого угля и их физиологическая активность// Теория действия физиологически активных веществ/ Труды Днепропетровск. с.-х. ин-та. Т. 8. Днепропетровск, 1983.

68. *Гаршин А. П., Морковкин В. В.* Комплексный учебный словарь химических терминов. СПб., 1999.

69. *Гедройц К. К.* Коллоидная химия в вопросах почвоведения. 1. Коллоидные вещества в почвенном растворе. Образование соды в почве. Щелочные солонцы и солончаки// Журн. опыт. агрономии. 1912. Т. 13. Кн. 3.

70. *Геллерман Я. М.* К вопросу о роли органических веществ в корневом питании растений// Реф. докл. Моск. с.-х. акад. им. К. Д. Тимирязева. Вып. 21. 1955.

71. *Гельцер Ф. Ю.* Значение микроорганизмов в образовании перегноя и прочности структуры почв. М., 1940.

72. *Геммерлинг В. В.* Опыт характеристики гумусовых веществ почвы на основании их коллоидно-химических свойств// Уч. записки Моск. ун-та. 1952. Вып. 141.

73. *Геннис Р.* Биомембраны: Молекулярная структура и функции/ Пер. с англ. М., 1997.

74. *Гиляров М. С.* Зоологический метод диагностики почв. М., 1965.

75. *Гиляров М. С.* Животные и почвообразование// Биология почв Северной Европы. М., 1988.

76. *Гиляров М. С., Перель Т. С., Стриганова Б. Р., Чернова Н. М.* Роль беспозвоночных в разложении и гумификации растительных остатков// Труды 10-го Междунар. Конгресса почвоведов. В 10 т. Т. 3. М., 1974.

77. *Гиляров М. С., Стриганова Б. Р.* Роль почвенных беспозвоночных в разложении растительных остатков// Зоология беспозвоночных. В 6 т. Т. 5. М., 1978.

78. *Глебова Г. И.* Гиматомелановые кислоты почв. М., 1985.

79. *Горбунов Н. И.* Почвенные коллоиды и их значение для плодородия. М., 1967.

80. *Горбунов Н. И.* Минералогия и коллоидная химия почв. М., 1974.

81. *Горбунов Н. И.* Взаимодействие органических веществ с компонентами почв// Почвоведение. 1981. № 7.

82. *Горовая А. И.* Влияние гумусовых соединений и пестицидов на митотический цикл меристем корней// Клеточный цикл растений: Матер. 1-го Всесоюз. совещ./ Отв. ред. И. Н. Гудков. Киев, 1983.

83. *Горовая А. И.* Роль физиологически активных веществ гумусовой природы в повышении устойчивости растений к действию пестицидов// Биол. науки/ Науч. докл. высш. школы. 1988. № 7 (295).

84. *Горовая А. И.* Роль физиологической активности гуминовых веществ в адаптации растений к действию ионизирующей радиации и пестицидов// Гуминовые вещества в биосфере. М., 1993.

85. *Горовая А. И., Кулик А. Ф., Огинова И. А.* Роль физиологически активных гумусовых препаратов в регуляции процессов клеточного цикла// Регуляция клеточного цикла/ Отв. ред. И. Н. Гудков. Киев, 1985.

86. *Горовая А. И., Огинова И. А.* Молекулярно-клеточные механизмы адаптогенного эффекта гумусовых веществ как фактора нормализации состояния культурных компонентов экосистем// Экологические основы воспроизводства биологических ресурсов степного Приднепровья/ Сб. науч. трудов. Днепропетровск, 1986.

87. *Горовая А. И., Орлов Д. С., Щербенко О. В.* Гуминовые вещества: Строение, функции, механизм действия, протектор, свойства, экологическая роль. Киев, 1995.

88. *Городний Н. М., Мельник И. А., Повхан М. Ф.* и др. Биоконверсия органических отходов в биодинамическом хозяйстве. Киев, 1990.

89. *Гришина Л. А.* Гумусообразование и гумусное состояние почв. М., 1986.

90. *Гришина Л. А., Копцик Г. Н., Макаров М. И.* Трансформация органического вещества почв. М., 1990.

91. *Гришина Л. А., Фомина Г. Н.* Процессы минерализации и гумификации растительных остатков в условиях коренных лесов и агроценозов Валдая// Почвы и продуктивность растительных сообществ. М., 1981.

92. *Гуминский С. А.* Механизм и условия физиологического действия гумусовых веществ на растительные организмы// Почвоведение. 1957. № 12.

93. *Гуминьски С.* Современные точки зрения на механизм физиологических эффектов, вызываемых в растительных организмах гумусовыми соединениями// Там же. 1968. № 9.

94. *Данильчик Н. И.* Изучение условий образования, химических свойств и биологической активности меланинового пигмента *Azotobacter chroococcum*: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Вильнюс, 1972.

95. *Данильчик Н. И., Малама А. А., Буланов П. А.* Изучение влияния меланинового пигмента *Azotobacter chroococcum* на растения// Микроорганизмы в промышленности и сельском хозяйстве. Минск, 1975.

96. *Дергачева М. И.* Органическое вещество почв: статика и динамика (на примере Западной Сибири). Новосибирск, 1984.

97. *Дергачева М. И.* Динамичность как одно из свойств гумуса// Современные проблемы гумусообразования. Сыктывкар, 1986.

98. *Дергачева М. И.* Гумус почв: свойства, формирование, функционирование// Тез. докл. 8-го Всесоюз. съезда почвоведов. В 3 кн. Кн. 2. Новосибирск, 1989.

99. *Дергачева М. И.* Экологические функции гумуса/ Гуминовые вещества в биосфере/ Тез. докл. 2-й Междунар. конф. М.; СПб., 2003.

100. *Дзядовец Г.* Некоторые энергетические явления в процессах гумификации// Почвоведение. 1979. № 11.

101. *Дикусар М. М.* О роли органических веществ и микроорганизмов в корневом питании высших растений// Изв. Тимирязев. с.-х. акад. 1957. № 5.

102. *Димо Н. А.* Земляные черви в почвах Средней Азии// Почвоведение. 1938. № 4.

103. *Добровольский В. В.* География почв с основами почвоведения. М., 1976.

104. *Добровольский В. В.* Основы биогеохимии. М, 1998.

105. *Драгунов С. С.* Гуминовые удобрения// Органо-минеральные удобрения/ Труды Науч. ин-та удобрений и фумигантов. 1936. Вып. 127.

106. *Драгунов С. С.* Химическая природа гуминовых кислот// Гуминовые удобрения: Теория и практика их применения. Т. 2. Киев, 1962.

107. *Драгунов С. С.* Гуминовые удобрения и поглощающий комплекс// Studies about Humus: Proc. Symp. Humus and Plant/ Eds S. Prát, V. Rypáček. Prague, 1962.

108. *Драгунов С. С.* Торфяные гуминовые удобрения. Л., 1963.

109. *Драгунов С. С.* Химическая характеристика гуминовых кислот и их физиологическая активность// Гуминовые удобрения: Теория и практика их применения. Т. 7. Днепропетровск, 1980.

110. *Драгунов С. С., Бахтина Е. Ф.* Азотистые вещества гуминовых кислот// Органо-минеральные удобрения/ Труды Науч. ин-та удобрений и фумигантов. 1936. Вып. 127.

111. *Драгунов С. С., Желоховцева Н. Н., Стрелкова Е. И.* Сравнительное исследование почвенных и торфяных гуминовых кислот// Почвоведение. 1948. № 7.

112. *Драгунов С. С., Мурзаков Б. Г.* Гетерогенность фульвокислот обыкновенного чернозема// Там же. 1970. № 3.

113. *Драчев С. М.* Некоторые изменения органического вещества подзолистой почвы при длительном паровании// Науч.-агрономич. журн. 1927. № 1.

114. *Дречина Л. В.* Органическое вещество легких почв Белорусского полесья: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. Л.; Пушкин, 1983.

115. *Дречина Л. В., Швейдель Л. Я.* Влияние минеральных добавок и водно-воздушного режима на скорость минерализации органического вещества торфа// Лабораторн. моделир. процесса разложения торфа в связи с мелиор. и с.-х. освоением торф.-болот. почв. Минск, 1980.

116. *Дривер Дж.* Геохимия природных вод/ Пер. с англ. М., 1985.

117. *Дробат Г. С.* Разбурэнне арганічнага рэчыва пры апрацоўпы тарфянабалотных глеб// Весц. АН БССР (Изв. АН БССР). 1978. Сер. сельскагаспад. нав. № 3 (белорусск).

118. *Дроздова Т. В.* Хитин и его превращения в природных процессах// Успехи соврем. биол.: Образование меланоидинов. 1959. Т. 47. № 3.

119. *Дроздова Т. В.* Роль гуминовых кислот в геохимии почв// Почвоведение. 1963. № 8.

120. *Дроздова Т. В., Емельянова М. П.* Внутрикомплексные соединения меди с гуминовыми кислотами// Докл. АН СССР. 1960. Т. 131. № 3.

121. *Дьяконова К. В.* Железогумусовые компоненты и их роль в питании растений// Почвоведение. 1962. № 7.

122. *Дюшофур Ф.* Основы почвоведения. Эволюция почв (опыт изучения динамики почвообразования)/ Пер. с франц. М., 1970.

123. *Евсеева Н. В.* Особенности гумусообразования в черноземах обыкновенных карбонатных при внесении биологически активных веществ: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Ростов-на-Дону, 2002.

124. *Егоров В. Е.* Некоторые вопросы повышения плодородия почв// Почвоведение. 1981. № 10.

125. *Егоров В. Е., Лыков А. М.* Изменение органического вещества дерново-подзолистой почвы после 50-летнего освоения// Там же. 1963. № 10.

126. *Елинов Н. П., Юрлова Н. А.* Меланиновый пигмент *Aurebasidium* (*Pullularia*) *pullulans* Arnaud (De Bary), 1910// Биол. науки. № 7. 1976.

127. *Ермаков Е. И., Ктиторова И. Н., Скобелева О. В.* Влияние гумусовых кислот на механические свойства клеточных стенок// Физиол. раст. 2000. Т. 47. № 4.

128. *Ермаков Е. И., Попов А. И.* Аспекты управления круговоротом органического вещества в системе почва-растение// Вестн. Россельхозакадемии. 2001. № 1.

129. *Жданова Н. Н., Бондарь А. И., Походенко В. Д.* О радиоустойчивости грибов группы Dematiaceae// Метаболиты почвенных микромицетов. Киев, 1971.

130. *Жданова Н. Н., Походенко В. Д., Гаврюшина Л. И., Голынская И. С.* Устойчивость Dematiaceae и их мутантов к различным видам облучения// Изв. АН СССР. 1973. Сер. биол. № 3.

131. *Жоробекова Ш. Ж., Мальцева Г. М., Кыдралиева К. А.* Особенности комплексообразования гуминовых кислот с ионами металлов// Биол. науки: Науч. докл. высш. школы. № 10 (334). 1991.

132. *Запрометова К. М., Мирчинк Т. Г., Орлов Д. С., Юхнин А. А.* Характеристика черных пигментов темноокрашенных почвенных грибов// Почвоведение. 1971. № 7.

133. *Захаров И. С., Таран Н. Н.* Влияние микроорганизмов и их ферментов на образование гумусовых веществ в зависимости от применения минеральных удобрений и микроэлементов// Система удобрений в интенсивном земледелии. Кишинев, 1979.

134. *Звягинцев Д. Г., Мирчинк Т. Г.* О природе гуминовых кислот почв// Почвоведение. 1986. № 5.

135. *Золотов Ю. Л., Кузьмин Н. М.* Концентрирование микроэлементов. М., 1982.

136. *Зражевский А. И.* Дождевые черви как фактор плодородия лесных почв. Киев, 1957.

137. *Ибрагимов Ш. К., Фокин А. Д.* Поступление в растения индивидуальных органических веществ в условиях естественного ценоза на почвах подзолистого типа// Изв. Тимирязев. с.-х. акад. 1974. Вып. 4.

138. *Ильин Н. П.* Влияние света на некоторые свойства почв// Почвоведение. 1980. № 9.

139. *Ильин Н. П., Орлов Д. С.* Фотохимическая деструкция гумусовых кислот// Там же. 1973. № 1.

140. *Ионенко В. И.* Краун-клатратная концепция структуры гумуса// Млиор. и химиз. земледелия Молдавии/ Тез. докл. Респ. конф. В 2 ч. Ч. 1. Кишинев, 1988.

141. *Ионенко В. И., Бацула А. А., Головачев Е. А.* Независимость константы скорости гумификации от состава исходного субстрата и гидротермических условий// Вестн. с.-х. науки. 1987. № 5 (368).

142. *Исидоров В. А.* Введение в химическую экотоксикологию. СПб., 1999.

143. *Кагановский А. М.* Влияние электролитов на мицеллообразование гуминовых и апокреновых кислот и на адсорбцию их из водных растворов// Коллоид. журн. 1962. Том 24. № 1.

144. *Калешка О. І., Ігнатовіч Л. Ф.* Роль меланіну ў экалогіі *Azotobacter chroococcum*// Весці Акадэміі навук БССР. 1974. № 3 (белорусск.).

145. *Калинина О. Ю.* Изменение состава и свойств отходов животноводства в процессе компостирования с участием дождевых червей *Eisenia foetida*: Автореф. дис. … канд. с.-х. наук. СПб., 1998.

146. *Карпухин А. И.* Влияние фульвокислот на урожай некоторых сельскохозяйственных растений// Изв. Тимирязев. с.-х. акад. 1979. Вып. 2.

147. *Карпухин А. И.* Использование растениями железа из железо-органических комплексов// Изв. Тимирязев. с.-х. акад. 1980. Вып. 3.

148. *Карпухин А. И.* Влияние фульвокислот и их органо-минеральных производных на рост и развитие сельскохозяйственных растений// Гуминовые удобрения, теория и практика их применения. Т. 7. Днепропетровск, 1983.

149. *Касаточкин В. И., Кухаренко Т. А., Золотаревская Э. Ю., Разумова Л. Л.* Рентгенографическое исследование гуминовых кислот// Докл. АН СССР. 1950. Т. 74. № 4.

150. *Касаточкин В. И., Ларина Н. К., Егорова О. И.* Общие черты строения и свойств гуминовых веществ торфа и ископаемых углей// Журн. приклад. химии. М., 1965. Т. 38. Вып. 9. Сентябрь.

151. *Кассиди Г. Дж., Кун К. А.* Окислительно-восстановительные полимеры (редокс-полимеры)/ Пер. с англ. Л., 1967.

152. *Кауричев И. О., Лыков А. М.* Проблема гумуса пахотных почв при интенсивном земледелии// Почвоведение. 1979. № 12.

153. *Кащенко А. С.* К вопросу о генетическом единстве гуминовых и фульвокислот в дерново-подзолистой почве// Записки Ленингр. с.-х. ин-та. Т. 84. 1962.

154. *Кефели В. И.* Почва и растение как компоненты биосферы. Пущино. 1989.

155. *Климова А. А., Комиссаров И. Д.* Влияние гуминовых препаратов на ростовые процессы растений// Гуминовые препараты/ Труды Тюмен. с.-х. ин-та. Тюмень, 1971.

156. *Козловская Л. С.* Роль беспозвоночных в трансформации органического вещества болотных почв. Л., 1976.

157. *Козловская Л. С.* Особенности взаимоотношений почвенных беспозвоночных с микроорганизмами// Почвенные организмы как компоненты биогеоценоза. М., 1984.

158. *Комаров А. А., Сибарова М. Н., Ефимов В. Н.* Окислительно-гидролитическая трансформация гидролизного лигнина и выделение лигногуминовых кислот// Биол. науки: Науч. докл. высш. школы. № 10 (334). 1991.

159. *Комиссаров И. Д.* Введение// Гуминовые препараты/ Науч. труды Тюмен. с.-х. ин-та. Т. 14. Тюмень, 1971.

160. *Комиссаров И. Д.* Обработка почвы и трансформация органического вещества в ней// Проблемы земледелия. М., 1978.

161. *Комиссаров И. Д., Климова А. А.* Влияние гуминовых кислот на фотосинтез и дыхание растений// Гуминовые препараты/ Науч. труды Тюмен. с.-х. ин-та. Т. 14. Тюмень, 1971.

162. *Комиссаров И. Д., Климова А. А.* Влияние гуминовых препаратов на биокаталитические процессы// Там же.

163. *Комиссаров И. Д., Климова А. А., Логинов Л. Ф.* Влияние гуминовых препаратов на фотосинтез и дыхание растений// Там же.

164. *Комиссаров И. Д., Логинов Л. Ф.* Рентгеноструктурная характеристика гуминовых препаратов, получаемых из окисленного угля и торфа щелочной экстракцией// Там же.

165. *Комиссаров И. Д., Логинов Л. Ф.* Электронный парамагнитный резонанс в гуминовых кислотах// Там же.

166. *Комиссаров И. Д., Логинов Л. Ф.* К вопросу о молекулярной массе гуминовых кислот// Гуминовые препараты/ Науч. труды Тюмен. с.-х. ин-та. Т. 14. Тюмень, 1971.

167. *Комиссаров И. Д., Логинов Л. Ф.* Структурная схема и моделирование макромолекул гуминовых кислот// Там же.

168. *Комиссаров И. Д., Логинов Л. Ф.* Особенности «скелетной» структуры гуминовых кислот// Торф, его свойства и перспективы применения/ Труды Междунар. симпоз. Минск, 1981.

169. *Комиссаров И. Д., Логинов Л. Ф., Стрельцова И. Н.* Спектры поглощения гуминовых кислот// Гуминовые препараты/ Науч. труды Тюмен. с.-х. ин-та. Тюмень, 1971. Т. 14.

170. *Комиссаров И. Д., Стрельцова И. Н.* Исследование молекулярной структуры гуминовых препаратов методом окислительной деструкции// Там же.

171. *Кондратьев Е. В.* Исследования гуминовых кислот. II. О гиматомелановой кислоте// Журн. приклад. химии. 1940. Т. 13. Вып. 12.

172. *Кононова М. М.* Основные итоги исследований в области почвенного гумуса в СССР за 30 лет// Почвоведение. 1947. № 10.

173. *Кононова М. М.* Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения. М., 1951.

174. *Кононова М. М.* Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. М., 1963.

175. *Кононова М. М.* Проблема органического вещества почвы на современном этапе// Органическое вещество целинных и освоенных почв. М., 1972.

176. *Кононова М. М.* Формирование гумуса в почве и его разложение// Успехи микробиол. 1976. Вып. 11.

177. *Кононова М. М., Александрова И. В.* Биохимия процесса гумусообразования и некоторые вопросы питания растений// Изв. АН СССР. 1958. Сер. биол. Вып. 23. № 1.

178. *Кононова М. М., Александрова И. В., Ларина Н. К* Включение органического азота в гуминовые кислоты в процессе их формирования// Проблемы почвоведения. М., 1978.

179. *Кононова М. М., Бельчикова Н. П.* Ускоренные методы определения состава гумуса минеральных почв// Почвоведение. 1961. № 10.

180. *Кононова М. М., Дьяконова К. В.* Органические вещества почвы и вопросы питания растений// Там же. 1960. № 3.

181. *Кононова М. М., Панкова Н. А.* Воздействие гуминовых веществ на рост и развитие растений// Докл. АН СССР. 1950. Т. 73. № 5.

182. *Копровски Я.* Исследования защитного действия фракций, выделенных из торфа, на организмы животных, подвергнутых рентгеновскому облучению. Л., 1963.

183. *Корольков И. И., Лихонос Е. Ф., Парамонова Г. Д.* Определение количества лигногуминовых веществ в гидролизатах// Гидролизн. и лесохимич. промышл. 1967. № 1.

184. *Корольков И. И., Тягунова З. А., Парамонова Г. Д.* О смолистых и коллоидных веществах гидролизатов// Сб. трудов Всесоюз. науч.-исслед. ин-та гидролизных систем. 1965. Т. 14.

185. *Кравков С. П.* Почвоведение. М., Л., 1937.

186. *Красильников Н. А.* Микроорганизмы почвы и высшие растения. М., 1958.

187. *Криволуцкий Д. А.* Почвенная фауна в экологическом контроле. М., 1994.

188. *Крупский Н. К., Лактионов Н. И.* К вопросу о коллоидно-химических исследованиях гумуса чернозема как дисперсной системы// Труды Укр. науч.-исслед. ин-та почвоведения. 1959. Т. 4.

189. *Кудрина Е. С.* Влияние гуминовой кислоты на некоторые группы почвенных микроорганизмов и ее значение для этих организмов как источник питательных веществ// Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева. М., 1951. Т. 38.

190. *Кулаковская Т. Н.* Современные данные о роли органического вещества в плодородии почв// Проблемы накопления и использования органических удобрений/ Матер. науч. конф. Минск, 1976.

191. *Куликова Н. А., Перминова И. В., Капланова Т. Г., Маторин Д. Н.* Влияние органического вещества водной и щелочной вытяжек торфа на фотосинтез растений// Вестн. Моск. ун-та. 1997. Сер. 16. Биол. № 2.

192. *Курсанов А. Л., Крюкова Н., Седенко Д.* Адсорбция органических веществ и ее связь с дыханием// Биохимия. 1948. Т. 13. № 5.

193. *Курчева Г. Ф.* Роль почвенных животных в разложении растительных остатков. М., 1971.

194. *Кухаренко Т. А.* Химия и генезис ископаемых углей. М., 1960.

195. *Кухаренко Т. А., Екатеринина Л. Н.* Гиматомелановые кислоты ископаемых углей// Почвоведение. 1960. № 12.

196. *Кухаренко Т. А., Екатеринина Л. Н.* Определение хиноидных групп во фракциях гуминовых кислот в связи с их биологической активностью// Докл. АН СССР. 1966. Т. 170. № 1.

197. *Лактионов Н. И.* Гумус как природное коллоидное поверхностно-активное вещество. Харьков, 1978.

198. *Лактионов Н. И.* Гуматная часть почвенного поглощающего комплекса: Лекция. Харьков, 1980.

199. *Лактионов Н. И.* Формы связей гумуса с минеральной частью почв// Генезис и плодородие почв. Харьков, 1982. Т. 284.

200. *Лактионов Н. И.* Новое в понятии о гуматах и гумусовых кислотах// Плодородие почв и эффективность удобрений. Харьков, 1984. Т. 299.

201. *Лактионов Н. И.* Органическая часть почвы: Лекция. Харьков. 1988.

202. *Левашкевич Г. А.* Взаимодействие гумусовых кислот с гидроокисями железа и алюминия// Почвоведение. 1966. № 4.

203. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы/ Пер. с англ. Новосибирск, 1998.

204. *Лисин Г. Р., Волковинский А. А., Попов А. И., Покинбара В. А.* Полевое производственное испытание действия раствора гуминовых веществ, выделенных из компостированных отходов бытового городского мусора, на урожайность картофеля// Гумус и почвообразование/ Сб. науч. трудов С.-Петерб. гос. аграрн. ун-та. СПб., 1998.

205. *Лисин Г. Р., Попов А. И., Покинбара В. А.* и др. Полевые испытания гуминовых веществ, извлеченных из твердых бытовых отходов городского мусора// Полевые эксперименты для устойчивого землепользования/ Труды Третьего Междунар. коллоквиума Междунар. организации механизации полевых экспериментов и исследований. Т. 1. СПб., 1999.

206. *Лиштван И. И., Король Н. Т.* Основные свойства торфа и методы их определения. Минск, 1975.

207. *Лиштван И. И., Круглицкий Н. Н., Третинник В. Ю.* Физико-химическая механика гуминовых веществ. Минск, 1976.

208. *Логинов Л. Ф.* Потенциометрическое исследование окислительно-восстановительных состояний гуминовых кислот// Тез. докл. к совещанию по физико-химии торфа. Минск, 1977.

209. *Логинов Л. Ф.* Роль гуминовых кислот в формировании окислительно-восстановительных условий в природных условиях// Почвоведение. 1992. № 1.

210. *Логинов Л. Ф. Комиссаров И. Д.* Окислительно-восстановительные состояния гуминовых кислот// Теория действия физиологически активных веществ/ Труды Днепропетровск. с.-х. ин-та. Т. 8. Днепропетровск, 1983.

211. *Лозе Ж., Матье К.* Толковый словарь по почвоведению/ Пер. с франц. М., 1998.

212. *Лопотко М. З.* Озера и сапропель/ Под ред. чл.-кор. АН БССР И. И. Лиштвана. Минск, 1978.

213. *Лотош Т. Д.* Экспериментальные основы и перспективы применения препаратов гуминовых кислот торфа в медицине и сельскохозяйственном производстве// Биол. науки: Науч. докл. высш. школы. № 10 (334). 1991.

214. *Лукошко Е. С., Раковский В. Е.* Механизм образования гуминовых веществ в процессе торфообразования// Химия и генезис торфа и сапропелей. Минск, 1962.

215. *Лунёва А. С., Попов А. И., Федорос Е. И.* Молекулярно-массовое распределение и агрегативная неустойчивость гуминовых веществ основных типов почв Европейской части России// Гумус и почвообразование/ Сб. науч. трудов С.-Петерб. гос. аграрн. ун-та. СПб., 2003.

216. *Лях С. П.* Микробный меланиногенез и его функции. М., 1981.

217. *Малама А. А.* Гетерогенность высокомолекулярных полифенольных (меланиновых) пигментов/ Тез. докл. семинара по физиол. и биохим. фенольных соединений растений. Тарту, 1972.

218. *Малама А. А.* Физиологическая активность меланиновых пигментов// Матер. к микробиол. конф. Вильнус, 1972.

219. *Малама А. А.* Характеристика гриба *Pullularia prototropha*, получение из него меланина и полисахарида и влияние данных биополимеров на опухоль Эрлиха: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Минск, 1966.

220. *Малама А. А., Буланов П. А.* Влияние меланина на опухоль Эрлиха// Докл. АН БССР. 1965. Т. 9. № 9.

221. *Малама А. А., Тернов В. И., Храменко Г. Б., Данильчик Н. И.* Влияние меланиновых пигментов, образуемых микроорганизмами, на резистентность мышей к рентгеновскому облучению// Радиобиология. 1972. Т. 12. № 2.

222. *Малама А. А., Храменко Г. Б., Орлов Д. С., Юхнин А. А.* Элементный состав и инфракрасные спектры меланиновых пигментов некоторых микроорганизмов// Изв. АН СССР. 1975. Сер. биол. № 5.

223. *Мальцева Н. Н., Гордиенко С. А., Иджеурова В. В.* Использование гуминовых кислот олигонитрофильными микроорганизмами// Почвоведение. 1974. № 12.

224. *Манская С. М., Дроздова Т. В.* Биогеохимия гумуса// Studies about Humus: Proc. Symp. Humus and Plant/ Eds S. Prát, V. Rypáček. Prague, 1962.

225. *Манская С. М., Дроздова Т. В., Емельянова М. П.* Связывание меди различными формами природных органических соединений// Почвоведение. 1958. № 6.

226. *Маршелл Э.* Биофизическая химия. Принципы, техника и приложения. В 2 т. Т. 1/ Пер. с англ. М., 1981.

227. *Маттсон С. Э.* Почвенные коллоиды// Сб. главнейших работ С. Маттсона/ Пер. с англ. М., 1938.

228. *Машковский М. Д.* Лекарственные средства (пособие для врачей). В 2 ч. Ч. 1. М., 1967.

229. *Милановский Е. Ю.* Применение ионного детергента в гель-хроматографии гумусовых кислот почв// Почвоведение. 1984. № 8.

230. *Милановский Е. Ю., Шеин Е. В., Степанов А. А.* Лиофильно-лиофобные свойства органического вещества и структура почвы// Почвоведение. 1993. № 6.

231. *Минеев В. Г., Шевцова Л. К.* Влияние длительного применения удобрений на гумус почвы и урожай культур// Агрохимия. 1978. № 7.

232. *Мирчинк Т. Г.* Почвенная микология. М., 1976.

233. *Мирчинк Т. Г., Кашкина Г. Б., Абатуров Ю. Д.* Устойчивость грибов с разными пигментами к γ-излучению// Микробиология. 1972. Т. 41. Вып. 1.

234. *Мишустин Е. Н.* Ассоциации почвенных микроорганизмов. М., 1975.

235. *Мишустин Е. Н., Драгунов С. С., Пушинская О. И.* Роль микроорганизмов в синтезе перегнойных соединений// Изв. АН СССР. 1956. Сер. биол. № 6.

236. *Морев Ю. Б.* Искуственное разведение дождевых червей. Фрунзе, 1990.

237. *Морозов А. И., Самойлова Е. М.* О методах математического моделирования динамики гумуса// Почвоведение. 1993. № 6.

238. *Мурзаков Б. Г.* Роль микроорганизмов в формировании гумусовых веществ// Успехи микробиологии. М., 1972. Т. 8.

239. *Мусил Я., Новакова О., Кунц К.* Современная биохимия в схемах/ Пер. с англ. М., 1984.

240. *Надпорожская М. А.* Моделирование трансформации органического вещества растительных остатков в почве: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. СПб., 2000.

241. *Назарова А. В.* Некоторые основные константы гуминовых кислот различного происхождения// Гумус и почвообразование/ Записки Ленингр. с.-х. ин-та. Т. 269. Л.; Пушкин, 1976.

242. *Назарова А. В.* К характеристике азотистой части гуминовых кислот// Науч. труды Ленингр. с.-х. ин-та. Т. 383. Л.; Пушкин, 1979.

243. *Найденова О. А.* К вопросу о природе почвенного гумуса// Уч. записки Ленингр. ун-та. Вып.27. № 140. Л.; Пушкин, 1951.

244. *Наумова Г. В., Райцина Г. И., Лях В. В.* Биологическое действие торфяных гидролизатов на дрожжи// Гуминовые удобрения: Теория и практика их применения. Т. 8. Днепропетровск, 1983.

245. *Наумова Г. В., Райцина Г. И., Лях В. В.* Химический состав и биологическая активность продуктов гидролиза саморазогревающегося торфа// Торфяная промышл. 1986. № 3.

246. *Наумова Г. В., Жмакова Н. А., Овчинникова Т. Ф.* и др. Возможность применения гуминовых препаратов для снижения применяемых доз пестицидов// Регуляторы роста и развития растений/ Тез. докл. 3-й Междунар. конф. М., 1995.

247. *Наумова Г. В., Макарова И. Л., Кляуззе И. В.* и др. Влияние регуляторов роста гуминовой природы на качество растениеводческой продукции// Там же.

248. *Немировский В. Д., Костенко В. Г.* О химической природе «лигногуминовых веществ», образующихся при кислотном гидролизе древесины// Химия древесины. 1989. № 6.

249. *Нефедов Г.* К вопросу о значении гуминоминеральных соединений как питательной среды для растений// Сельск. хоз-во и лесоводство. СПб., 1897. Т. 184. № 1.

250. *Новицкий М. В.* Продукты трансформации растительных остатков и органических удобрений и их роль в формировании гумуса дерново-подзолистых почв// Тез. докл. 8-го Всесоюз. съезда почвоведов. В 3 кн. Кн. 2. Новосибирск, 1989.

251. *Новоторов А. Ц., Третинник В. Ю., Лозовская Н. Ф.* Физико-химические исследования процессов структурирования гумусовых веществ// Studies about Humus. Humus et Planta: Abstr. 7th Trans. Int. Symp. S. 1. Brno, 1979.

252. *Норд Ф., Шуберт В.* Биогенез лигнинов// Биогенез природных соединений/ Пер. с англ. М., 1965.

253. *Овчинникова Т. Ф.* Влияние гидрогумата гуминового препарата из торфа на пролиферативную активность и метаболизм дрожжевых микроорганизмов// Биол. науки: Науч. докл. высш. школы. № 10 (334). 1991.

254. *Овчинникова Т. Ф., Кудряшов А. П., Мажуль В. М.* и др. О мембранной активности гидрогумата гуминового препарата из торфа// Там же.

255. *Одум Ю.* Экология/ Пер. с англ. В 2 т. Т. 1. М., 1986.

256. *Околелова А. А.* Природа и свойства фульвокислот// Почвоведение. 1992. № 1.

257. *Орлов Д. С.* Гумусовые кислоты почв. М., 1974.

258. *Орлов Д. С.* Кинетическая теория гумификации и схема вероятного строения гуминовых кислот// Биол. науки. № 9. 1977.

259. *Орлов Д. С.* Теоретические и прикладные проблемы химии гумусовых веществ// Итоги науки и техники: Почвоведение и агрохимия. Вып. 10. 1979.

260. *Орлов Д. С.* Процесс гумификации и информативность показателей гумусного состояния почв// Современные проблемы гумусообразования. Сыктывкар, 1986.

261. *Орлов Д. С.* Биогеохимические принципы и правила гумусообразования// Почвоведение. 1988. № 7.

262. *Орлов Д. С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., 1990.

263. *Орлов Д. С.* Свойства и функции гуминовых веществ// Гуминовые вещества в биосфере. М., 1993.

264. *Орлов Д. С.* Гуминовые вещества в биосфере// Сорос. образоват. журн. 1997. № 2.

265. *Орлов Д. С.* Почвенные фульвокислоты: история их изучения, значение и реальность// Почвоведение. 1999. № 9.

266. *Орлов Д. С., Бирюкова О. Н., Суханова И. И.* Органическое вещество почв Российской Федерации. М., 1996.

267. *Орлов Д. С., Глебова Г. И., Мироненкова Т. И.* Фракционный состав гуминовой кислоты типичного мощного чернозема// Вестн. Моск. ун-та. 1977. Сер. почвовед. № 1.

268. *Орлов Д. С., Дубина В. Л., Елкина И. А.* Пиролиз и дифференциальный термоанализ гумусовых веществ почвы// Агрохимия. 1968. № 1.

269. *Орлов Д. С., Минько О. И., Демин В. В.* и др. О природе и механизмах образования металл-гумусовых комплексов// Почвоведение. 1988. № 9.

270. *Орлов Д. С., Розанова О. Н., Матюхина С. Г.* Инфракрасные спектры поглощения гуминовых кислот// Там же. 1962. № 1.

271. *Осмоловская Н. Г., Иванова И. Л.* Регуляция ионного баланса в листьях фасоли и свеклы при аммонийном и нитратном питании// Физиол. раст. М., 1989. Т. 36. Вып. 5.

272. *Паничев С. А., Юффа А. Я.* Химия. Основные понятия и термины/ Под ред. А. Ю. Закгейма. М., 2000.

273. *Парфенов В. В., Салмина З. А.* Продукт окислительно-щелочной деструкции органических отходов биогенного происхождения оксидат. Технология получения. Токсиколого-гигиеническая характеристика// Медицина труда и промышл. экология. 1994. № 3.

274. *Перель Т. С., Соколов Д. Ф.* Количественная оценка участия дождевых червей в переработке опада// Зоол. журн. 1964. Вып. 11. Т. 43.

275. *Перминова И. В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Автореф. дис. ... д-ра химич. наук. М., 2000.

276. *Пивоваров Л. Р., Ярчук И. И., Котмюба В. Г., Реутов В. А.* Технология гуминовых удобрений и их эффективность в разных почвенно-климатических зонах Украины// Studies about Humus: Proc. Symp. Humus and Plant/ Eds S. Prát, V. Rypáček. Prague, 1962.

277. *Пилипушко В. Н.* Изучение комплексообразования кобальта с органическим веществом почвы методом высокочастотного и потенциометрического титрования// Вестн. Ленингр. ун-та. 1973. Сер. биол. № 3.

278. *Платонов И. Г., Карпухин А. И.* Кальций-фульватные соединения и доступность кальция растениям// Почвоведение. 1994. № 5.

279. *Покровская С. Ф.* Переработка органических отходов с использованием дождевых червей// Сельск. хоз-во за рубежом. 1984. № 5.

280. *Покровская С. Ф.* Использование дождевых червей для переработки органических отходов и повышения плодородия почв (вермикультура): Обзорная информация. М., 1991.

281. *Поктович В. Э.* Разложение гумусовых веществ микроорганизмами// Микробиология. 1938. Т. 7. Вып. 6.

282. *Пономарева В. В.* Теория подзолообразовательного процесса: Биохимические аспекты. М.; Л., 1964.

283. *Пономарева В. В.* Органическое вещество подзолистых почв в природе и сельскохозяйственной культуре// Тез. докл. 5-го Делегат. съезда Всесоюз. об-ва почвоведов. Минск, 1977. Вып. 8.

284. *Пономарева В. В., Плотникова Т. А.* Миграционная и седиментационная способность черных и бурых гуминовых кислот и их соединений с кальцием// Проблемы почвоведения. М., 1978.

285. *Пономарева В. В., Плотникова Т. А.* Гумус и почвообразование (методы и результаты изучения). Л., 1980.

286. *Попов А. И.* Влияние сельскохозяйственного использования на гумусовое состояние осушенных дерново-подзолистых почв: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. Л.; Пушкин, 1988.

287. *Попов А. И.* К вопросу о плодородии почв и продукционном процессе сельскохозяйственных культур// Гумус и почвообразование/ Сб. науч. трудов С.-Петерб. гос. аграрн. ун-та. СПб., 1999.

288. *Попов А. И.* О механизме влияния гуминовых веществ на продукционный процесс растений// Там же. СПб., 2000.

289. *Попов А. И., Бурак А. Ю.* Коллоидно-химические свойства гуминовых веществ// Там же. СПб., 1998.

290. *Попов А. И., Суханов П. А.* Гуминовые препараты эффективное средство биологической коррекции минерального питания сельскохозяйственных культур, их роста и развития// Агро-Пилот: Информац.-аналитич. бюл. Комитета по с.-х. правительства Ленингр. области. СПб., 2002. № 18–19. Май.

291. *Попов А. И., Чертов О. Г.* О трофической функции органического вещества почв// Вестн. С.-Петерб. ун-та. 1993. Сер. биол. Вып. 3. № 17.

292. *Попов А. И., Чертов О. Г.* Восстановление трофической функции почв как основное направление биологической рекультивации нарушенных территорий Севера// Освоение Севера и проблема рекультивации/ Докл. 2-й Междунар. конф. Сыктывкар, 1994.

293. *Попов А. И., Чертов О. Г.* Биогеоценотическая роль органического вещества почв// Вестн. С.-Петерб. ун-та. 1996. Сер. 3. Биол. Вып. 2.

294. *Попов А. И., Чертов О. Г.* Гуминовые вещества важное звено в функционировании системы «почва-растение»// Гумус и почвообразование/ Сб. науч. трудов С.-Петерб. гос. аграрн. ун-та. СПб., 1997.

295. *Попов А. И., Шишова М. Ф.* Действие гуминовых веществ на биохимический состав различных сельскохозяйственных культур// Там же. СПб., 2001.

296. *Поспишил Ф., Цвикрова М., Грубцова М.* и др. Растворимые фенольные и гуминовые вещества почв и их влияние на общий метаболизм у растений// Рост растений и дифференцировка. М., 1981.

297. *Посыпайко В. И., Козырева Н. А., Логачева Ю. П.* Химические методы анализа. М., 1989.

298. *Прат С.* Воздействие гумусовых веществ на растения. Л., 1963.

299. *Прат С.* Проблема проникновения и воздействия гумусовых веществ на клетки растений. Л., 1963.

300. *Прат С.* Влияние гуминовых соединений на метаболизм растений// Вестн. Моск. ун-та. 1965. Сер. 6. № 1.

301. *Прозоровская А. А.* Влияние гуминовой кислоты и ее производных на поступление азота, фосфора, калия и железа в растения// Органо-минеральные удобрения: Сб. хим.-технол. и агрохим. работ/ Труды Науч. ин-та удобрений и фумигантов. 1936. Вып. 127.

302. *Пунтус Ф. А.* Исследование углеводного и аминокислотного состава гидролизатов гуминовых кислот сапропелей// Проблемы использования сапропелей в нар. хоз-ве. Минск, 1976.

303. *Пунтус Ф. А., Бамбалов Н. Н., Смычкин Т. П.* Исследование периферической части гуминовых кислот торфа и сапропелей// Там же.

304. *Раскатов А. В., Кончиц В. А., Черников В. А.* Аминокислотный состав гидролизатов фульвокислот некоторых типов почв// Почвоведение. 1979. № 10.

305. *Раскатов А. В., Черников В. А., Кончиц В. А.* Физико-химическая характеристика фульвокислот с различной молекулярной массой// Теория действия физиологически активных веществ/ Труды Днепропетровск. с.-х. ин-та. Т. 8. Днепропетровск, 1983.

306. *Раскин М. Н., Виленчук С. Ф., Овчинникова М. Ф., Орлов Д. С.* Сравнительные характеристики фульвокислот и продуктов окисления гидролизного лигнина азотной кислотой и их действие на растения// Изв. вузов. Лесного журн. 1984. № 4.

307. *Рассказова Л. В.* Использование растениями кальция и магния, связанных с органическим веществом// Особенности культурного почвообразовательного процесса и моделирование плодородия почв Нечерноземной зоны РСФСР/ Сб. науч. трудов Сев.-Зап. науч. исслед. ин-та сельск. хоз-ва. Л., 1989.

308. *Ратнер Е. И., Колосов И. И., Ухина С. Ф.* и др. Об усвоении растениями аминокислот в качестве источника азота// Изв. АН СССР. 1956. Сер. биол. № 6.

309. *Ратнер Е. И., Ухина С. Ф.* Метаболизм корней в связи с поглощением и усвоением аминокислот// Там же. 1961. Сер. биол. № 6.

310. *Ратнер Е. И., Ухина С. Ф.* Ход превращения поглощенных извне аминокислот в корнях кукурузы// Физиол. растений. 1963. Т. 10. № 4.

311. *Ребачук Н. М., Кулеш Н. И., Максимов О. Б.* О нативности гуминовых кислот// Почвоведение. 1976. № 11.

312. *Ремизов Н. П.* Коллоиды и поглотительная способность почв. М., 1957.

313. *Реутов В. А., Кравченко Р. Н.* Фракционирование гуминовых веществ торфа и физико-химическая характеристика фракций и физиологическая активность// Гуминовые удобрения: теория практика их применения. Т. 4. Днепропетровск, 1973.

314. *Рехина Н. И., Терентьев В. А., Новикова М.В.* и др. Меланоидинсодержащий препарат МИГИ-К из мидий и некоторые его характеристики// Биол. науки: Науч. докл. высш. школы. № 10 (334). 1991.

315. *Роде А. А.* Почвоведение. М.; Л., 1955.

316. *Роджерс В. Ф.* Промывочные жидкости для бурения нефтяных скважин. М., 1960.

317. *Румянцева Э. А.* О скорости минерализации гумусовых веществ// Записки Ленингр. с.-х. ин-та. Л.; Пушкин, 1970. Т. 137. Вып. 4.

318. *Рыдалевская М. Д., Скороход А. В.* К химической природе гуминовых кислот, выделяемых из почвы различными методами// Уч. записки Ленингр. ун-та. 1951. Сер. биол. наук. Вып. 27. № 140.

319. *Рыдалевская М. Д., Терешенкова И. А.* Природа слоя гумуса B_1 лесной почвы// Вестн. Ленингр. ун-та. 1961. № 15.

320. *Рыжиков С. В., Стрелков В. М., Ведерников Н. А., Гайлитис Ю. П.* Фракционный состав продуктов механохимической деструкции гуминовых веществ торфа// Биол. науки: Науч. докл. высш. школы. 1991. № 10 (334).

321. *Сабо И., Мартон М., Варга Л., Шенфельд Ш.* Комплексные почвенно-биологические исследования на рендзинах// Почвоведение. 1962. № 10.

322. *Саиз-Гименез С., Мартин Ф.* Химическая структура гумусоподобного пигмента// Изв. АН СССР. 1979. Сер. биол. № 1.

323. *Сафонов А. П.* Минерализация растительных остатков и торфонавозного компоста и их влияние на содержание гумуса и углеводов в дерново-подзолистой суглинистой почве// Гумус и азот в земледелии Нечерноземной зоны РСФСР. Л.; Пушкин, 1985.

324. *Сафонов А. П.* Трансформация растительных остатков и органических удобрений в пахотных дерново-подзолистых суглинистых почвах: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. Л.; Пушкин, 1986.

325. *Сдобников С. С.* Роль органических удобрений в повышении плодородия почвы в интенсивном земледелии// Плодородие почв и пути его повышения. М., 1983.

326. *Секунова В. Н., Гончарова Г. И.* Выделение коллоидных и красящих веществ из гидролизата и влияние их на дрожжи// Гидролиз. и лесохим. промышл. 1963. № 8.

327. *Семенова Н. К.* Метод выделения гумусовых кислот из кислых почвенных вытяжек (декальцинатов)// Химия гумусовых кислот, их роль в природе и перспективы использования в народном хозяйстве/ Тез. докл. конф. Тюмень, 1981.

328. *Сидоренко О. Д., Аристархова В. И., Черников В. А.* Изменения состава и свойств гуминовых кислот под воздействием микроорганизмов рода *Nocardia*. Изв. АН СССР, 1978. Сер. биол. № 2.

329. *Слесарев В. И.* Химия: Основы химии живого. СПб., 2001.

330. *Смирнов А. М.* Рост и метаболизм изолированных корней в стерильной культуре/ Отв. ред. д-р биол. наук Е. И. Ратнер. М., 1970.

331. Современный словарь иностранных слов. М., 1992.

332. *Соколов А. А.* Значение дождевых червей в почвообразовании. Алма-Ата, 1956.

333. *Соколовский А. Н.* Из области явлений, связанных с коллоидной частью почвы// Изв. Петров. с.-х. акад. 1919. Вып. 1–4.

334. *Соколовский А. Н.* К познанию свойств коллоидальной почвы// Почвоведение. La Pédologia. 1924. № 1.

335. *Сокрут В. И., Вертушков В. Т., Кротов П. П.* Влияние физиологически активных веществ, получаемых из торфа, на рост молодняка крупного рогатого скота и свиней// Гуминовые удобрения: Теория и практика их применения. Т. 6. Днепропетровск, 1977.

336. *Сорочинская Е. И.* Биоорганическая химия. Биологически важные классы соединений. СПб., 2002.

337. *Сосновская О. Н., Приходько Л. А., Булгакова М. П.* Формирование растениями систем детоксикации атразина в зависимости от условий питания и присутствия ФАВ гумусовой природы// Теория действия физиологически активных веществ/ Труды Днепропетровск. с.-х. ин-та. Т. 8. Днепропетровск, 1983.

338. *Спозито Г.* Термодинамика почвенных растворов/ Пер. с англ. Л.., 1984.

339. *Степченко Л. М., Жорина Л. В., Кравцова Л. В.* Влияние гумата натрия на обмен веществ и резистентность высокопродуктивной птицы// Биол. науки: Науч. докл. высш. школы. 1991. № 10 (334).

340. *Стефанова Н. А., Попов А. И.* Влияние внекорневой обработки гуминовыми веществами на посевные качества семян ячменя// Агро-Пилот: Информац.-аналитич. бюл. Комитета по с.-х. правительства Ленингр. области. СПб., 2002. № 18–19. Май.

341. *Сторчай Л. П.* Влияние гумата натрия на некоторые физиологические поцессы и уменьшение аккумуляции яда в тканях яблони// Теория действия физиологичесски активных веществ/ Труды Днепропетровск. с.-х. ин-та. Т. 8. Днепропетровск, 1983.

342. *Стрелков В. М., Гайлитис Ю. П., Шмит У. Я.* и др. Стимулирующее влияние продуктов механохимической деструкции гуминовых веществ торфа на рост кормовых дрожжей// Биол. науки: Науч. докл. высш. школы. № 10 (334). 1991.

343. *Стриганова Б. Р.* Сравнительная характеристика деятельности разных групп почвенных беспозвоночных в процессах разложения лесной подстилки// Экология. 1971. № 4.

344. *Стриганова Б. Р.* Питание почвенных сапрофагов. М., 1980.

345. *Стриганова Б. Р.* Зоогенная деструкция органических веществ в почве// Чтения памяти акад. В. Н. Сукачева, 7. М., 1989.

346. *Стриганова Б. Р., Кудряшова И. В., Тиунов А. В.* Пищевая активность дождевых червей *Eisenia nordenshteldi* (Eisen) (*Oligochaeta, Lumbricidaea*)// Почвоведение. 1987. № 1.

347. *Стригуцкий В. П., Навоша Ю. Ю., Смычник Т. П., Бамбалов Н. Н.* Исследование структуры гуминовых кислот методом нелинейной ЭПР-спектроскопии// Там же. 1992. № 1.

348. *Стрижевская И. С., Корольков И. И.* Исследование реакции распада глюкозы под действием высокой температуры в присутствии разбавленной серной кислоты// Комплексная переработка растительного сырья/ Сб. трудов Всесоюз. науч.-исслед. ин-та гидролиза. Вып. 22. 1972.

349. *Ступникова Т. В., Дегопа Н. Н., Зубкова Ю. Н.* Использование взаимодействия гуматов с катионами тяжелых металлов при очистке промышленных сточных вод// Биол. науки: Науч. докл. высш. школы. № 10 (334). 1991.

350. *Суербаев Х. А., Фомина С. Ф., Гинзбург К. Е.* Распределение фосфора во фракциях гуминовых кислот торфяных почв, выделенных гель-фильтрацией на сефадексах// Агрохимия. 1979. № 11.

351. *Тарарина Л. Ф.* Органическое вещество как фактор окислительно-восстановительных процессов в почве// Тез. докл. 8-го Всесоюз. съезда почвоведов. В 3 кн. Кн. 2. Новосибирск, 1989.

352. *Тарарина Л. Ф.* Влияние гуминовой кислоты и гуматов некоторых металлов на окислительно-восстановительные процессы в почве// Почвоведение. 1992. № 1.

353. *Тарасов Б. П., Юрлова Н. А., Елинов Н. П.* Меланины, продуцируемые культурой *Aurebasidium* (*Pullularia*) *pullulans* Arnaud (De Bary), 1910// Химия природ. соедин. 1977. № 2.

354. *Тахтаджян А. Л. Principia tektologica.* Принципы организации и трансформации сложных систем: эволюционный подход. СПб., 1998.

355. *Тейт III Р.* Органическое вещество почвы: Биологические и экологические аспекты/ Пер. с англ. М., 1991.

356. *Теппер Е. З.* Микроорганизмы рода *Nocardia* и разложение гумуса. М., 1976.

357. *Теппер Е. З., Иванова Б. И., Ганжара Н. Ф.* Синтез и минерализация гумусовых веществ и участие микроорганизмов в этих процессах// Изв. Тимирязев. с.-х. акад. 1975. Вып. 2.

358. *Тер-Акопянц Л. Д., Половникова И. А.* Об аминокислотном составе гуминовых кислот землистых бурых углей Грачевского месторождения// Теория действия физиологически активных веществ/ Труды Днепропетровск. с.-х. ин-та. Т. 8. Днепропетровск, 1983.

359. *Терешенкова И. А.* Влияние биохимического состава опада на превращения органических веществ при формировании серых лесных почв// Вестн. Ленингр. ун-та. 1980. Сер. биол. Вып. 2. № 9.

360. *Терешенкова И. А., Самиляк С. И., Счастная Л. С.* и др. Поступление органического вещества в лесную подстилку с опадом и его разложение// Биологическая продуктивность и ее факторы в лесостепной дубраве. Л., 1974.

361. *Толпа С., Чыжевский В.* Применение торфяной фракции как стимулятора при кормлении телят. Л., 1963.

362. *Тихы В.* Биологическое действие лигноцелюлоз, находящихся в разной степени разложения и гумификации// Studies about Humus: Proc. Symp. Humus and Plant/ Eds S. Prát, V. Rypáček. Prague, 1962.

363. *Ткаченко М. Е.* Общее лесоводство. М.; Л., 1952.

364. Толковый словарь по почвоведению/ Отв. ред. А. А. Роде. М., 1975.

365. *Трусов А. Г.* Материалы к изучению почвенного гумуса. В 2 ч. Ч. 1. Процессы образования «гуминовой кислоты». Петроград, 1917.

366. *Туев Н. А.* Микробиологические процессы гумусообразования. М., 1989.

367. *Туев Н. А., Чебаевский А. И., Шелих А. Ф.* Взаимодействие кобальта с различными фракциями гумусовых соединений дерново-подзолистых почв// Вестн. Ленингр. ун-та. 1980. Сер. биол. № 9.

368. *Тюрин И. В.* Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии. Учение о почвенном гумусе. М.; Л., 1937.

369. *Тюрин И. В.* Органическое вещество почв и его роль в плодородии. М., 1965.

370. *Тюрин И. В., Гуткина Е. Л.* Матер. по изучению природы «гуминов» чернозема// Труды Почвенного ин-та им. В. В. Докучаева. 1940. Т. 23.

371. *Уголев А. М.* Теория адекватного питания и трофология. Л., 1991.

372. *Улашкевич Ю. В., Трофимов В. А., Пелевин Л. А., Шаповалов О. И.* Исследование физико-химических свойств продуктов окислительной деструкции осадков сточных вод// Журн. приклад. химии. 1995. Т. 68. Вып. 9.

373. *Ушаков В. Ф., Колотенко В. П., Шапочка М. И.* Мембранотропное действие гумата натрия// Теория действия физиологически активных веществ/ Труды Днепропетровск. с.-х. ин-та. Т. 8. Днепропетровск, 1983.

374. *Федер Е.* Фракталы/ Пер. с англ. М., 1991.

375. *Федоров М. В., Ильина Т. К.* Использование гуминовой кислоты почвенными актиномицетами в качестве единственного источника углерода и азота// Микробиология. 1963. Т. 32.

376. *Фиалков Ю. Я.* Не только в воде: Вопр. соврем. химии. Л., 1989.

377. *Флайг В.* О влиянии гумусовых веществ на обмен веществ растений. Л., 1963.

378. *Флайг В.* Значението на съвремените насоки и изследванията на хумуса за земедельского производство// Почвознание. Агрохимия. 1974. Г. 8. № 4 (болг.).

379. *Флайг В., Кюстер Э., Хайдер К.* и др. Влияние глинистых минералов на образование гумусовых веществ продуктов жизнедеятельности почвенных грибов// Почвоведение. 1971. № 6.

380. *Фокин А. Д.* Включение органических веществ и продуктов их разложения в гумусовые вещества почвы// Изв. Тимирязев. с.-х. акад. М., 1974. Вып. 6.

381. *Фокин А. Д.* Исследование процессов трансформации, взаимодействия и переноса органических веществ, железа и фосфора в подзолистой почве: Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. М., 1975.

382. *Фокин А. Д.* Участие различных соединений растительных остатков в формировании и обновлении гумусовых веществ почвы// Проблемы почвоведения. М., 1978.

383. *Фокин А. Д.* Главные составляющие гумусового баланса почв и их количественная оценка// Органическое вещество и плодородие почв/ Сб. науч. трудов Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева. М., 1983.

384. *Фокин А. Д.* Почва, биосфера и жизнь. М., 1986.

385. *Фокин А. Д., Карпухин Ф. И.* Включение продуктов разложения растительных остатков, меченных ^{14}C, в гумусовые вещества// Почвоведение. 1974. № 1.

386. *Фокс Р.* Энергия и эволюция жизни на Земле/ Пер. с англ. М., 1992.

387. *Фридрихсберг Д. А.* Курс коллоидной химии. Л., 1984.

388. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М., 1988.

389. *Хан Д. В.* Органо-минеральные соединения и структура почвы. М., 1969.

390. *Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Черников В. А., Крымский Я. Я.* Использование пиролитической масс-спектрометрии для исследования гумусовых кислот// Теория действия физиологически активных веществ/ Труды Днепропетровск. с.-х. ин-та. Т. 8. Днепропетровск, 1983.

391. *Храменко Г. Б.* Изучение меланиновых пигментов в бурых актиномицетах: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Минск, 1975.

392. *Храменко Г. Б., Малама А. А.* Влияние меланиновых пигментов бурых актиномицетов на рост и развитие растений// Биологически активные вещества микроорганизмов. Минск, 1975.

393. *Христева Л. А.* Влияние гуминовой кислоты на рост растений при различном соотношении питательных веществ в начале развития// Докл. ВАСХНИЛ. 1947. Вып. 10.

394. *Христева Л. А.* Роль гуминовой кислоты в питании высших растений и гуминовые удобрения// Труды Почвенного ин-та им. В. В. Докучаева. М., 1951. Т. 38.

395. *Христева Л. А.* Участие гуминовых кислот и других органических веществ в питании высших растений// Почвоведение. 1953. № 10.

396. *Христева Л. А.* Участие гуминовых кислот и других органических веществ в питании высших растений и агрономическое значение этого вида питания// Изв. АН СССР. 1955. Сер. биол. № 4.

397. *Христева Л. А.* Стимулирующее влияние гуминовой кислоты на рост растений// Гуминовые удобрения: Теория и практика их применения. Харьков, 1957.

398. *Христева Л. А.* Действие физиологически активных гуминовых кислот на растения при неблагоприятных внешних условиях// Гуминовые удобрения: Теория и практика их применения. Т. 4. Днепропетровск, 1973.

399. *Христева Л. А., Лукьяненко Н. В.* Роль физиологически активных веществ почвы гуминовых кислот, битумов и витаминов B_2, *C*, *P-P'*, *A* и *D* в жизни растений и пути их пополнения// Почвоведение. 1962. № 10.

400. *Христева Л. А., Ярчук И. И., Пивоваров Л. Р.* и др. Теория и практика применения гуминовых удобрений на Украине. Л., 1963.

401. *Хрулева И. М.* Исследование структуры и свойств меланина и его синтетических аналогов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1973.

402. *Хрулева И. М., Берлин А. А.* Противоопухолевая активность синтетических, биосинтетических и природных меланинов// Изв. АН СССР. 1973. Сер. биол. № 3.

403. *Цыпленков В. П.* Использование изоэлектрофокусирования при сравнительной характеристике гумусовых соединений почв// Вестн. Ленингр. ун-та. 1983. Сер. биол. Вып. 3. № 15.

404. *Цыпленков В. П., Терешенкова И. А., Растворова О. Г.* О превращении органического вещества в лесных почвах// Почвоведение. 1974. № 1.

405. *Чагина Е. Г., Ведрова Э. В.* Определение коэффициентов гумификации органических веществ в почве изотопно-индикаторным методом// Лес и почва. Красноярск, 1968.

406. *Чарыков А. К., Осипов Н. Н.* Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе. Л., 1991.

407. *Частухин В. Я., Николаевская М. А.* Биологический распад и ресинтез органических веществ в природе. Л., 1969.

408. *Чекановская О. В.* Дождевые черви и почвообразование. М.; Л., 1960.

409. *Черкинский А. Е.* Применение радиоуглеродного метода для изучения трансформации гумусовых кислот современных почв// Методы изотопной геологии. М., 1983.

410. *Черкинский А. Е.* Радиоуглеродный метод в узучении трансформации гуминовых кислот почв// Почвоведение. 1992. № 1.

411. *Черкинский А. Е.* ЭПП метаморфизма органического вещества// Элементарные почвообразовательные процессы: Опыт концептуальиого анализа, характеристика, систематика. М., 1992.

412. *Черников В. А.* О трансформации органического вещества с позиций термодинамических и кинетических представлений// Тез. докл. науч. конф.: Докучаевское почвоведение 100 лет на службе сельского хозяйства. Л., 1983.

413. *Черников В. А.* Структурно-групповой состав как показатель трансформации гуминовых кислот интенсивно используемой дерново-подзолистой почвы// Почвоведение. 1984. № 5.

414. *Чернова Н. М.* Экологические сукцессии при разложении растительных остатков. М., 1977.

415. *Чертов О. Г.* К характеристике типов гумусового профиля подзолистых почв Ленинградской области// Почвоведение. 1966. № 3.

416. *Чертов О. Г.* Определение типов гумуса лесных почв/ Методические указания. Л., 1974.

417. *Чертов О. Г.* Экология лесных земель. Л., 1981.

418. *Чертов О. Г.* Имитационная модель минерализации и гумификации лесного опада и подстилки// Журн. общей биол. 1985. Т. 46. № 6.

419. *Чижевский М. Г., Дикусар Л. Л.* Влияние гуминовых веществ на рост и развитие растений// Изв. Тимирязев. с.-х. акад. 1955. № 2.

420. *Чичагова О. А.* Радиоуглеродное датирование гумуса почв/ Метод и его применение в почвоведении и палеогеографии. М., 1985.

421. *Чичагова О. А., Тарасова Т. И.* Свойства разновозрастных гуминовых веществ// Почвоведение. 1992. № 1.

422. *Чудаков М. И.* Промышленное использование лигнина. М., 1983.

423. *Чудаков М. И., Сухановский С. И., Акимова М. П.* О бензоидной структуре гидролизного лигнина// Журн. приклад. химии. 1959. Т. 32. Вып. 3.

424. *Чуков С. Н.* Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. СПб., 2001.

425. *Чуков С. Н., Талашкина В. Д., Надпорожская М. А.* Физиологическая активность ростовых стимуляторов и гуминовых кислот почв// Почвоведение. 1995. № 2.

426. *Чухров Ф. В.* Коллоиды в земной коре. М.; Л., 1936.

427. *Шинкарев А. А., Лютахина Н. Б., Гневашов С. Г.* Разделение гумусовых веществ на группы при многократной обработке растворителями// Почвоведение. 2000. № 7.

428. *Ширшова Л. Т.* Использование методов ионообменного разделения и гель-хроматографии на сефадексах для характеристики гумусовых веществ зональных типов почв СССР. Пущино, 1979.

429. *Ширшова Л. Т.* Исследование полидисперсности гумусовых веществ почв: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1985.

430. *Шмук А. А.* К химии органического вещества почвы// Труды Кубанского с.-х. ин-та. 1924. Т. 1. Вып. 2.

431. *Шопфер В. Х.* Витамины почвы// Биохимия и физиология витаминов/ Под ред. Н. М. Сисакяна; В. Н. Букина, М. Н. Мейселя. М., 1950.

432. *Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В.* Реакционная способность лигнина. М., 1976.

433. *Шретер В., Лаутеншлегер К.-Х., Бибрак Х.* и др. Химия/ Пер с нем. М., 1989.

434. *Щербина В. А.* Комплексные соединения и перенос химических элементов в зоне гипергенеза// Геохимия. М., 1956. № 5.

435. *Элингтон Д., Мэрфи Д.* Органическая геохимия. Л., 1974.

436. *Юрлова Н. А.* Химический состав клеток культуры *Aureobasidium* (*Pullularia*) *pullulans* Arnaud (De Bary), 1910: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Л., 1977.

437. *Ярчук И. И., Булгакова М. П.* Физиологически активные вещества гумусовой природы как экологический фактор детоксикации остаточных количеств гербицидов// Биол. науки: Науч. докл. высш. школы. № 10 (334). 1991.

438. *Adhikari M., Mandal B.* Soil organic matter humus// Sci. and Cult. 1979. Vol. 45. N 4.

439. *Aiken G. R., McKnight D. M., Wershaw R. L., MacCarthy P.* Humic Substances in Soil, Sediment and Water. Geochemistry, Isolation and Characterization. N.Y., 1985.

440. *Akim L. G., Schmitt-Kopplin P., Bailey G. W.* Reductive splitting of humic substances with dry hydrogen iodide// Org. Geochem. 1998. Vol. 28. Is. 5.

441. *Albuzio A., Ferrari G., Nardi S.* Effects of humic substances on nitrate uptake and assimilation in barley seedlings// Can. J. Soil Sci. 1986. Vol. 66.

442. *Albusio A., Nardi S., Gulli A.* Plant growth regulation activity of small molecular size humic fractions// Sci. Total Environ. 1989. Vol. 81/82.

443. *Almendros G., Guadalix M. E., Gonzalez-Vila F. J., Martin F.* Preserva-tion of aliphatic macromolecules in soil humans// Org. Geochem. 1996. Vol. 24. Is. 6–7.

444. *Anderson G.* Estimation of purines and pyrimidines in soil humic acid// Soil Sci. 1961. Vol. 91. N 3.

445. *Anderson H. A., Hepburn A., Sim A.* Ether-soluble hydrolysis products in humic and fulvic acids// J. Soil Sci. 1978. Vol. 29. N 1.

446. *Andreux P., Choné T.* Relation between biodegradation of a humic-like polymer and aggregation in a mull soil// Studies about Humus. Humus et Planta: Abstr. 7th Trans. Int. Symp. S. 1. Brno, 1979.

447. *Aringhier R., Sequi P.* Organic matter and stability of soil aggregates// Abstrs. 11th Int. Congr. Soil Sci. Vol. 1. S. 1. Edmonton, 1978.

448. *Atherton N. M., Cranwell P. A., Floyd A. J., Haworth R. D.* Humic acid I. ESR spectra of humic acid// Tetrahedron. 1967. Vol. 23. N 4.

449. *Atkinson H. J., Wright J. R.* Chelation and the vertical movement of soil constituents// Soil Sci. 1957. Vol. 84. N 1.

450. *Attinà E., Nostro G., Sidari M., Cacco G.* Changes in gene structure and its expression induced by humic substances in plant tissues// First Workshop of ISSS, Working Group. Canada. 1992.

451. *Bachman B., Pizło A.* "Czarne drożdze" zródłem melanin-substacji o antyrakowych wlasciwościach// Pizemyst ferment. i rolny. 1977. T. 8. N 1.

452. *Baker W. E.* The role of humic acids from Tasmania podzolic soils in mineral degradation and metal mobilization// Geochim. Cosmochim. Acta. 1973. Vol. 37.

453. *Barber S. A.* Soil Nutrient Bioavailability. A Mechanistic Aproach. N.Y., 1984.

454. *Benzing-Purdie L., Ripmeester J. A.* Melanoidins and soil organic matter: Evidence of strong similarities revealed by ^{13}C CP-MAS NMP// Soil Soc. Am. J. 1983. Vol. 47. N 1.

455. *Berry D. F., Boyd S. A.* Oxidative coupling of phenols and anilines by peroxidase: Structure activity relationships// Soil Sci. Soc. Am. J. 1984. Vol. 48.

456. *Bettany J. R., Stewart J. W. B., Saggar S.* The nature and forms of sulfur in organic matter fractions of soils selected along an environmental gradient// Soil Sci. Am. J. 1979. Vol. 43.

457. *Beyer L.* The *chemical* composition of soil organic matter in classical humic compound fractions and in bulk samples a review// Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 1996. Bd 159.

458. *Blagowestschenski A. W., Prosorowskaja A. A.* Über den Einfluss der Huminsäure auf die *Aufnahme* von Mineralsalzen durch die Pflanzen// Biochem. Ztschr. 1934. Bd 274.

459. *Blagowestschenski A. W., Prosorowskaja A. A.* Zur Frage des Einflusses der Huminsäure aufdie Assimilation der Pflanzen// Biochem. Ztschr. 1935. Bd 282.

460. *Blanchon J.* La matiere organique du sol et l'azote// Nature vivante. 1979. N 18.

461. *Bollag J.-M., Leonowicz A.* Comparative studies of extracellular fungal laccases// Appl. Environ. Microbiol. 1984. Vol. 48.

462. *Bollag J.-M., Liu S.-Y., Minard R. D.* Crosscoupling of phenolic humus constituents and 2,4-dichlorophenol// Soil Sci. Soc. Am. J. 1980. Vol. 44.

463. *Bollag J.-M., Liu S.-Y., Minard R. D.* Enzymatic oligomerization of vanillic acid// Soil Biol. Biochem. 1982. Vol. 14.

464. *Bottomley W.* The significance of certain food substances for plant growth// Ann. Bot. 1914. Vol. 28.

465. *Bottomley W. B.* Some effects of organic-promotion substances (auxinomones) on the growth of *Lemna minor* in mineral cultural solutions// Proc. Roy. Soc. London, 1917. Ser. B (Biol.). Vol. 89.

466. *Bracewell J. M., Abbt-Braun G., de Leeuw J. W.* et al. The characterization and validity of structural hypothesis// Humic Substances and Their Role in the Environment: S. Bernhard. Dahlem Konferenzen/ Eds F. H. Frimmel, R. F. Christman. N.Y., 1988.

467. *Brady N. C., Weil R. R.* The Nature and Properties of Soils. New Jersey, 2002.

468. *Bremner J. M.* Studies on soil humic acids. I. The chemical nature of humic nitrogen// J. Agr. Sci. 1955. Vol. 46. Part 2.

469. *Bremner J. M.* Nitrogen compounds// Soil Biochemistry/ Eds A. D. McLaren, G. H. Peterson. N.Y., 1967.

470. *Bukova M., Tichý V.* The effect of humus fractions on the phosphorylase activity of wheat (*triticum aestivum* L.)// Biol. Plantarum. 1967. Vol. 9.

471. *Burges A., Hurst H. M., Walkden B.* The phenolic constituents of humic acid and the relation to the lignin of the plant cove// Geochim. Cosmochim. Acta. 1964. Vol. 28.

472. *Bailly J.-B.* Sur la production de substances para-humiques par des microorganismes du sol lors de l'utilisation de divers composés phénoliques// Agrochimica. 1979. Vol. 23. N 1.

473. *Benzing-Purdie L., Ripmeester J. A.* Melanoidins and soil organic matter: Evidence of strong similarities revealed by ^{13}C CP-MAS NMP// Soil Soc. Am. J. 1983. Vol. 47. N 1.

474. *Cacco G., Attinà E., Gelsomino A., Sidari M.* Effect of nitrate and humic substances of different *molecular* size on kinetic parameters of nitrate uptake in wheat seedlings// J. Plant Nutr. Soil Sci. 2000. Vol. 163.

475. *Cacco G., Dell'Agnola G.* Plant growth regulator activity of soluble humic complexes// Can. J. Soil Sci. 1984. Vol. 64. N 1.

476. *Casalicchio G., Graziano P. L.* A comparison of the chemical properties of compost and wormcasting from solid municipal waste and sewage sludge// On earthworm: Selected Symposia and Monographs U.Z.I., 2/ Eds A. M. Bonvicini Pagliai. P. Omodeo. Modena, 1987.

477. *Ceccanti B., Bertolocci M. T., Rustighi G., Caicinal M.* Isoelectric focusing of soil humic substances in the presence of 8 M urea// Biology and Fertility of Soils. 1986. N 2.

478. *Ceccanti B., Calcinai M., Bonmati-Pont M.* et al. Molecular size distribution of soil humic substances with ionic strength// Sci. Total Environ. 1989. Vol. 81–82.

479. *Červena M.* Formation of humus substances in the course of wood decomposition by fungi// Drev. výsk. 1988. N 118.

480. *Chaminade R., Blanchet R.* Action de l'humus colloidal sur la nutrition minérale des végétaux// C. R. Acad. Sci. Paris. 1951. Vol. 233.

481. *Chaminade R., Blanchet R.* Influence de l'humus sur la nutrition minerale de la plante// C. R. Acad. Sci. Paris. 1952. Vol. 234.

482. *Chaminade R., Blanchet R.* Action stimulante de l'humus sur le developpment et la nutrition minerale des végétaux dans le sol// C. R. Acad. Sci. Paris. 1953. Vol. 236.

483. *Chassin P., Le Berre B.* Influence des substances humiques sur les proprietes d'hydration des argiles. V. Deshydratation des acides humiques// Clay Miner. 1979. Vol. 14. N 3.

484. *Chen Y., Aviad T.* Effects of humic substances on plant growth// Humic Substances in soil and Crop Sciences: Selected Readings/ Eds P. MacCarthy, C. E. Clapp, R. L. Malcolm, P. R. Bloom. Madison, 1990.

485. *Chen Y., Clapp C. E., Magen H., Cline V. W.* Stimulation of Plant Growth by Humic Substances: Effects of Iron Availability// Understanding Humic

Substances. Advanced Methods, Properties and Applications/ Eds E. A. Ghabbour, G. Davies. Cambridge, 1999.

486. *Cheshire M.V., Bracewell J. M., Mundie C. M.* et al. Structural studies on soil polysaccharide// J. Soil Sci. 1979. Vol. 30. N 2.

487. *Ciavatta C., Montecchio D., Francioso O.* et al. Potentiometric and Spectroskopic Study of Peat Fulvic Acids// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Meeting IHSS/ Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber. Wroclaw. Poland, 1997.

488. *Činčerova A.* Über den Einfluss der Humussäure auf die Veränderungen der freien Zucker in Weizenpflanzen// Studies about Humus: Symp. Humus and Plant/ Eds S. Prát, V. Rypáček. Prague, 1962.

489. *Činčerova A.* Der Einfluss von Humussäure auf Wachstum und Veränderungen des freien Zuckergehaltes bei Winterweizenpflanzen, die im Dunkeln kultiviert wurden// Biol. Plantarum. 1963. T. 5. N 2.

490. *Činčerova A.* The effect of humic acid on transamination in winter wheat plants// Biol. Plantarum. 1964. T. 6. N 3.

491. *Činčerova A.* Effect of trophic condition on aspartate transamination in wheat plants// Biol. Plantarum. 1967. T. 9. N 1.

492. *Činčerova A.* Effect of trophic conditions on asparagine transamination in wheat plants// Biol. Plantarum. 1969. T. 11. N 2.

493. *Činčerova A.* Effect of trophic conditions and humic acid on alanine transamination in wheat plants// Biol. Plantarum. 1970. T. 12. N 5.

494. *Conchieri G., Nardi S., Piccolo A.* et al. Effects of humic fractions on morphological changes related to invertase and peroxidase activities in wheat seedlings roots// Humic Substances in the Global Environmental and Implications for Human Health/ Eds N. Senesi, T. M. Miano. Amsterdam, 1994.

495. *Cook R. L., Langford C. H.* A Biogeopolymeric View of Humic Substances with Application to Paramagnetic Metal Effects on ^{13}C NMR// Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications/ Eds E. A. Ghabbour, G. Davies. Cambridge, 1999.

496. *Cozzi R., Nicolai M., Perticone P.* et al. Desmutagenic activity of natural humic acids: inhibition of MMC and MH mutagenicity// Mutation Res. 1993. Vol. 299.

497. *Curvetto N. P., Balmaceda N. A., Orioli G. A.* Isotachophoresis and isoelectric focusing of soil humic substances in polyacrylamide gel// J. Chromatogr. 1974. Vol. 93.

498. *Cvikrova M., Hrubcová M.* Identification of phenolic acids in chernozem. gley and podsol soils// Studies about Humus. Humus et Planta: Ahstr. 7th Trans. Int. Symp. S. I. Brno, 1979.

499. *De Nobili M.* Electrophoretic evidence of the integrity of humic substances separated by means of electrofocusing// J. Soil. Sci. 1988. Vol. 39.

500. *De Nobili M., Bragato G., Alcaniz J. M.* et al. Characterization of electrophoretic fractions of humic substances with different electrofocusing behavior// Soil. Sci. 1990. Vol. 150.

501. *De Simone C., Piccolo A., De Marco A.* Effects of humic acids on the genotoxic activity of maleic hydrazide// Fresenius Environ. Bull. 1993. Vol. 2.

502. *De Simone C., Piccolo A., De Marco A.* Evaluation of genotoxic effects induced by herbicide maleic hydrazide in *Vicia faba* root tips, regarding the different organic matter content of the sowing soils// Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health/ Eds N. Senesi, T. M. Miano. Amsterdam, 1994.

503. *De Simone C., Piccolo A., De Marco A., Rinaldi C.* Antimutagenic activity of soil humic extracts on *Vicia faba*// Fresenius Envir. Bull. 1995. Vol. 4.

504. *De Simone C., Piccolo A., De Marco A., D'Ambrosio C.* Antimutagenic Activity of Humic Acids of Different Origin// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Meeting IHSS/ Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.

505. *Delecour F.* Essai de classification pratique des humus// Pédologie. Glent, 1980. N 2.

506. *Dell'Agnola G., Ferrari G.* Effect of humic acids on anion uptake by excised barley roots// Humus et Planta: Proc. of the 5th Int. Symp. Prague, 1971.

507. *Dell'Agnola G., Ferrari G., Nardi S.* Antidote action of humic substances on atrazine inhibition ofsulfate uptake in barley roots// Pestic. Biochem. Physiol. 1981. Vol. 15.

508. *Dell'Agnola G., Nardi S.* An overview of earthworm activity in the soil// On earthworm: Selected Symposia and Monographs U.Z.I., 2/ Eds A. M. Bonvicini Pagliai, P. Omodeo. Modena, 1987.

509. *Dell'Agnola G., Nardi S.* Hormone-like effect of enhanced nitrate uptake induced by depolycondensed humic fractions obtained from *Allolobophora rosea* and *A. caliginosa* faeces// Biol. Fertil. Soils. 1987. Vol. 4.

510. *Diez Th., Bachthaier G.* Auswirkungen unterschiedlicher Fruchtfolge, Düngung und Bodenbearbeitung auf den Humusgehalt der Boden// Bayer. Landwirt. Jahrb. 1978. Bd 55. N 3.

511. *Dragun J., Helling C. S.* Physicochemical and structural relationships of organic chemicals undergoing soil- and clay-catalyzed free-radical oxidation// Soil Sci. 1985. Vol. 139.

512. *Dsbosz K.* Wspolzaleznosc rozkladu i syntezy kwasow huminowych pod wplywem drobnoustrojow: udziat brobnoustrojow w dynamice wsgla i azotu w kwasach huminowych// Rozn. Akad. Roln. w Poznaniu. 1979. N 109.

513. *Dubovska A.* Decomposition of humus substances by microorganisms. IV. Utilization of carbon from the humus acids of a peaty soil by some micromycetes// Acta Fac. Rerum Nat. Comenianae, Microbiol. 1980. Vol. 9.

514. *Duchaufour P.* Pedologie. 1: Pedolgenese et classification. Paris, 1977.

515. *Dunbar J., Wilson A. T.* The origin of oxigen in soil humic substances// J. of Soil Sci. 1983. Vol. 34. N 1.

516. *Dupuis J., Dupuis T., Jambu P., Righi D.* Role des acides fulviques dans la mobilisation du fer et de l'aluminium// Sci. géol. Mém. 1979. N 53.

517. *Edwards C. A.* Historical Overview of Vermicomposting// BioCycle. 1995. Vol. 36. Is. 6.

518. *Edwards C. A., Burrows J., Fletcher K. E., Jones B. A.* The use of earthworms for composting farm wasters/ Composting of agricultural and other wastes/ Ed. J. K. R. Gasser. Amsterdam, 1985.

519. *Eijsackers H., Zehnder A. J. B.* Litter decomposition: a Russian matriochka doll// Biogeochemistry. 1990. Vol. 11. N 3.

520. *Eloff J. N., Pauli F. W.* The extraction and electroforetic fractionation of soil humic substances// Plant and Soil. 1975. Vol. 42.

521. *Engebretson R. R., Von Wandruszka R.* The effect of molecular size on humic acid associations// Org. Geochem. 1997. Vol. 26. Is. 11–12.

522. *Felbeck G. T.* Structural Hypotheses of Soil Humic Acids// Soil Sci. 1971. Vol. 111. N 1.

523. *Ferretti M., Ghisi R., Nardi S., Passera C.* Effect of humic substances on photosynthetic sulphate assimilation in maize seedlings// Canad. J. Soil Sci. 1991. Vol. 71.

524. *Flaig W.* Über den Einfluss von Verbindungen aus gerottetem Stroh auf den pflanzlichen Stoffwechsel// Symposion Humus and Plant/ Eds S. Prát, V. Rypáček. Prague, 1962.

525. *Flaig W.* Effects of microorganisms in the transformation of lignin to humic substances// Geochim. Cosmochim. Acta. 1964. Vol. 28.

526. *Flaig W.* Organic compounds in soil// Soil. Sci. 1971. Vol. 111. N 1.

527. *Flaig W.* Contribution of soil organic matter in the system soil-plant// Environ. Biogeochem. and Geomicrobiol./ Proc. of the 3rd Int. Symp. Vol. 2. 1978.

528. *Flaig W.* Generation of Model Chemical Precursors// Humic Substances and Their Role in the Environment: S. Bernhard. Dahlem Konferenzen/ Eds F. H. Frimmel, R. F. Christman. Dahlem, 1988.

529. *Flaig W., Beutelspacher H., Rietz E.* Chemical Composition and Physical Properties of Humic Substences// Soil Components. Vol. 1. Organic Components/ Ed. J. E. Giesenking. Berlin; Heidelberg; N.Y., 1975.

530. *Flaig W., Saalbach E.* Zur Kenntniss der Huminsäuren. X. Mitteilung. Über den Einfluss des Thyniohydrochinons als Modellsubstanz von Vorstufen bzw. Abbauprodukten von Huminsäuren auf das Wurzelwachstum von Sommerweizen// Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung Bodenk. 1955. Bd 71. H. 3.

531. *Flaig W., Saalbach E.* Zur Kenntniss der Huminsäuren. XI. Mitteilung. Die Beeinflussung der Keimung Von Getreide durch Thyniohydrochinons als Modellsubstanz von Vorstufen bzw. Abbauprodukten von Huminsäuren// Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung Bodenk. 1955. Bd 71. H. 3.

532. *Flaig W., Saalbach E.* Zur Kenntnis der Huminsäuren. XII. Mitteilung. Untersuehungen uber den Einfluss von Thymohydrochinon als Modellsubstanz von Vorstufen bezw. Abbauprodukten von Huminsauren auf die Atmung von Getreide// Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung Bodenk. 1956. Bd 72. H. 1.

533. *Flaig W., Saalbach E.* Zur Kenntnis der Huminsäuren. XIII. Mitteilung. Untersuchungen uber die Beeinfiussung der Anfangsentwicklung von Getreide in Neubauersehalen durch Thymohydrochinon als Modellsubstanz von Vorstufen bezw. Abbauprodukten von Huminsauren// Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung Bodenk. 1956. Bd 72. H. 1.

534. *Fleddermann A.* Komposte als Humus-, Nährstoff- und Wirkstoffträger: eine Untersuchung zur Erstellung von Qalitätskriterien unter besonderer Berücksichtigung von Wurmkomposten// Dis. Dokt. Landwirts. Bonn. 1990.

535. *Flis-Bujak M., Księżopolska A., Stawiński J., Dąbek-Szreniawska M.* Microstructure of Humic- and β-Humic acids from Water and N_2 Adsorption// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Meeting IHSS/ Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi. J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.

536. *Forsit W. G. C.* Studies on the more soluble complexes of soil organic matter. I. A method of fractionation// Biochem. J. 1947. Vol. 41.

537. *Freytag H. E.* Über einige Analogien im Verlaufe pflanzlicher und synthetischer Humifizierungsprozesse// Studies about Humus: Proc. Symp. Humus and Plant/ Eds S. Prát, V. Rypáček. Prague, 1962.

538. *Gamaley A. V., Nadporozhskaya M. A., Popov A. I.* et al. Non-root nutrition with vermicompost extracts as the way of ecological optimization// Plant nutrition Food security and sustainability of agro-ecosystems. Developments in Plant and Soil Sciences: Mater. 14th Int. Plant Nutrition Colloquium/ Eds W. J. Horst et al. Hanover, 2001.

539. *Ghabbour E. A., Khairy A. H., Cheney D. P.* et al. Isolation of humic acid from the brown alga *Pilayella littoralis*// J. Appl. Phycol. 1994. Vol. 6.

540. *Ghosh K., Schnitzer M.* Macromolecular structures of humic substances// Soil Sci. 1980. Vol. 129. N 5.

541. *Ghosh K. M., Williams M. R.* Changes in molecular weight distribution of soil organic matter during soil development// J. Soil Sci. 1979. Vol. 30. N 4.

542. *Gichner T., Badaev S. A., Pospisil F., Valeminsky J.* Effects of humic acid, para-aminobenzoic acid and ascorbic acid on the N-nitrosation of the carbamate insecticide propoxur and on the mutagenicity of nitroso propoxur// Mutation Res. 1990. Vol. 229.

543. *Gołębiowska D., Ptak W.* The influence of potassum-humate on the germination parameters, the growth rate and ultra-weak luminescence of rye and wheat roots// The role of humic substance in the ecosystem and in environmental protection: Abstr. invited and volunteered papers 8th Meeting IHSS/ Eds J. Drozd, J. Weber. Wrocław; Poland, 1996.

544. *Graff O.* Preliminary experiments of vermincomposting of different waste materials using *Eudrillus eugeniae* Kinberg// Proc. workshop on the role of earthworms in the stabilization of organic residues/ Ed. M. Appelhof. Vol. 1. Michigan, 1981.

545. *Graff O.* Darwin on earthworms the contemporary background and what the critics thought// Earthworm ecology. From Darwin to vermiculture/ Ed. J. E. Satchell. London, 1983.

546. *Grappelli A., Tomati U., Galli E.* Vermincomposting of combined sewage sludge and municipal refuse// Proc. of Int. Symp. on agricultural and environmental prospects in earthworm farming/ Eds U. Tomati, A. Grappelli. Rome, 1983.

547. *Grasset L., Amblēs A.* Structure of humin and humic acid from an acid soil as revealed by phase transfer catalyzed hydrolysis// Org. Geochem.. 1998. Vol. 29. Is. 4.

548. *Greenland D. J., Oades J. M.* Saccharides// Soil components. Vol. 1. Organic Components/ Ed. J. E. Gieseking. Berlin; Heidelberg; N.Y., 1975.

549. *Guetzloff T. F., Rice J. A.* Does humic acid form a micelle?// Sci. Total Env. 1994. Vol. 152.

550. *Guminski S.* Stimulujance i trujance dzialanie kwasu humusowego na organizmy niższe// Acta Soc. Bot. Poloniae. 1947. Vol. 18.

551. *Haider K., Martin J. P.* Synthesis and transformation of phenolic compounds by *Epicoccurn nigrum* in relation to humic acid formation// Soil Sci. Soc. Am. J. 1967. Vol. 31.

552. *Haider K., Martin J. P.* Humic acid-type phenolic polymers from *Aspergillus sydowi* culture medium, *Stachyboirys* spp. cells and autoxidized phenol mixtures// Soil Biol. Biochem. 1970. Vol. 2.

553. *Haider K., Martin J. P.* Abbau *und* Umwandlung von Pflanzenrückständen und ihren Inhaltsstoffen durch die Mikroflora des Bodens// Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 1979. Bd 142. N 3.

554. *Haimi J., Huhta V.* Effects of earthworms on decomposition processes in raw humus forest soil: A microcosm study// Biol. and Fert. Soils. 1990. Vol. 10. N 3.

555. *Hand P., Hayes W. A., Franklang J. C., Satchell I. E.* Vermicompostirung of cowslurry// Pedobiologia. 1988. Vol. 31. N 3–4.

556. *Hargitai L.* Transformation and availability of soil organic nitrogren with a view to humus quality// Abstr. 11th Int. Congr. Soil. Sci./ Vol. 1. S. 1. Edmonton, 1978.

557. *Hart E.* Ueber die quantitative Bestimmung der Spaltungsprodukte von Eiweisskörpern// Ztschr. Physiol. Chem. 1901. Bd 33.

558. *Harvey G. R., Boran D. A.* Geochemistry of humic substances in seawater// Humic Substances in Soil, Sediment and Water/ Eds G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, P. MacCarthy. N.Y., 1985.

559. *Harvey G. R., Boran D. A., Chesal L. A., Tokar J. M.* The structure of marine fulvic and humic acids// Marine Chem. 1983. Vol. 12.

560. *Hatcher P. G., Schnitzer M., Dennis L. W., Maciel G. E.* Aromaticity of humic substances in soils// Soil Sci. Soc. Am. J. 1981. Vol. 45.

561. *Hatcher P. G., Spiker E. C.* Selective degradation of plant biomolecules// Humic Substances and Their Role in the Environment/ S. Bernhard. Dahlem Konferenzen/ Eds F. H. Frimmel, R. F. Christman. Dahlem, 1988.

562. *Hatcher P. G., van der Hart D. L., Earl W. L.* Use of solid-state ^{13}C-NMR in structural studies of humic acids and humin from Holocene sediments// Org. Geochem. 1980. Vol. 2.

563. *Hausmann W.* Ueber die Verteilung des Stickstoffs im Eiweissmolekül// Ztschr. physiol. Chem. 1900. Bd 29.

564. *Hayase K., Tsubota H.* Sedimentary humic acid and fulvic acid as surface active substances// Geochim. Cosmochim. Acta. 1983. Vol. 47.

565. *Hayes M. H. B.* Structures of humic substances// Organic Matter and Rice/ Internal. Rice Res. Inst. Philippines. Los Banos Laguno, 1984.

566. *Hayes M. H. B.* Concepts of the Origins, Composition, and Structure of Humic Substances// Advances in Soil Organic Matter Research: The Impact on Agriculture and Environment/ Eds W. S. Wilson, T. R. G. Gray, D. J. Greenslade, R. M. Harrison, M. H. B. Hayes. Cambridge, 1991.

567. *Hayes M. H. B., Dawson J. E., Mortensen J. L., Clapp C. E.* Electrophoretic characteristics of extracts from sapric histosol soils// Materials of 2nd Int. Conference IHSS/ Eds M. H. B. Hayes, R. S. Swift. Birmingham, U.K., 1984.

568. *Hayes T. M., Watt B. E., Hayes M. H. B.* et al. Amino Acids and Neutral Sugar Contents of Humic Substances Isolated by Charge Density Differences// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Meeting IHSS/ Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.

569. *Hedges J. I* Polymerization of Humic Substances in Natural Environments// Humic Substances and Their Role in the Environment/ S. Bernhard. Dahlem Konferenzen/ Eds F. H. Frimmel, R. F. Christman. Dahlem, 1988.

570. *Hempfling R., Schulten H.-R.* Selective preservation of biomoleculs during humification of forest litter studied by pyrolysis-field ionization mass spectrometry// Sci. Total Environ. 1989. Vol. 81/82.

571. *Hempfling R., Schulten H.-R.* Chemical charactererization of the organic matter in forest soils by Curie point pyrolysis-GC/MS and pyrolysis-field ionization mass spectrometry// Org. Geochem. 1990. Vol. 15.

572. *Hempfling R., Schulten H.-R.* Pyrolysis-GC-mass spectrometry of agricultural soils and their humic fractions// Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 1991. Vol. 154.

573. *Hillitzer A.* Uber den einfluss der humusstoffe aufdas wurzelwachstum// Beihefte Bot. Ztbl. 1932. Bd 49.

574. *Himes F. L., Barber S. A.* Chelating ability of soil organic matter// Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1957. Vol. 27.

575. *Hirner A. V.* Metall(oid)organic Geochemistry// 18th Int. Meeting on Org. Geochem./ Abstracts. Part I / Forschungszentrum Jülich. 1997.

576. *Hodgson J. F.* Chemistry of the micronutrients elements in soils// Adv. Agron. 1963. Vol. 15.

577. *Huntjens J. L. M.* Amino acid composition of humic acid-like polymers produced by streptomycetes and of humic acids from pasture and arable land// Soil Biol. Biochem. 1972. Vol. 4.

578. *Ibrahim A. N., Ibrahim I. A.* Biodegradation of soil humus by streptomycetes// Agrokim. Talajtan. 1977. Vol. 26.

579. *Jacquin F., Carbalias T. A.* Classification proposal pertaining to organic matter evolution in cultivated soils// Studies about Humus. Humus et Planta: Abstr. 7th Trans. Int. Symp. S. I. Brno, 1979.

580. *Jacguin F., Haidouti C., Muller J.-C.* Dynamique de la organique en sols carbonates cultivés// Bullttin de L'Association Francaise pour L'Etude du Sol. 1980. N 1.

581. *Jansen S. A., Kolla S., Sein L. T.* et al. Distribution of Polysaccharides in Humic Acids Derived from Plant Sources// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Meeting IHSS/ Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.

582. *Jenkinson D. S.* Studies on the decomposition of plant material in soil. IV. The effect of rate of addition/ J. Soil Sci. 1977. Vol. 28. N 3.

583. *Jenkinson D. S., Rayner I. H.* The turnover of soil organic matter in some of the Rothamstead classical experiments// Soil Sci. 1977. Vol. 123. N 5.

584. *Jones K. S., Peterson P. J.* The influence of humic and fulvic acids on silver uptake by perennial ryegrass, and its relevance to the cycling of silver in soils// Plant and soil. 1986. Vol. 95. N 1.

585. *Jurkowska H., Lityński T.* Investigations of the Effect of Brown Coal on Plant Growth// Studies about Humus: Symp. Humus and Plant/ Eds S. Prát, V. Rypáček. Prague, 1962.

586. *Kawahigashi M., Fujitake N., Tsurudome T.* et al. Change in Configurations and Surface Active Properties of Humic Acid with Increasing Concentration of NaCl// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Meeting IHSS/ Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.

587. *Kibblewhite M.G., Tinsley J.* Soil organic matter studies: extraction with formic acid/dimetyl sulphoxide mixtures and fractionation with Zr (IV)// J. Soil Sci. 1979. Vol. 30. N 2.

588. *Kielland K.* Amino acid absorption by arctic plants: implications for plant nutrition and nitrogen cycling// Ecology. 1994. Vol. 75. N 8.

589. *Khan S. U., Sowden F. J.* Distribution of nitrogen in fulvic acid fraction extracted from the black solonetzic and black chernozemic soils of Alberta// Can. J. Soil Sci. 1972. Vol. 52. N. 1.

590. *Klaus K.* Fractionation of dissolved organic matter affected by polyvalent metal cations// Org. Geochem. 1998. Vol. 28. Is. 12.

591. *Klavins M., Apsite E.* Aquatic Humic Substances from Surface Water of Latvia// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Meeting IHSS/ Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.

592. *Klöcking H.-P.* Anticoagulatory Efficacy of Poly(Hydroxy)-Carboxylates// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Meeting IHSS/ Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.

593. *Klöcking R., Helbig B., Schötz. G., Wutzler P.* A Comparative Study of the Antiviral Activity of Low-Molecular Phenolic Compounds and their Polymeric Humic Acid-Like Oxidation Products// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Meeting IHSS/ Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.

594. *Klöcking R., Spröβig M.* Wirkung von Ammoniumhumat auf einige Virus-Zell-Systeme// Z. Allgem Mikrobiol. 1975. Bd 15.

595. *Kögel-Knabner I.* Aliphatische Komponenten der organischen Bodensubstanz in Waldböden. I. ^{13}C-NMR-spektroskopische und naßchemische Untersuchungen// Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 1988. Bd 56.

596. *Kögel-Knabner I.* Biodegradation and humification process in forest soils// Soil Biochemistry/ Eds J.-M. Bollag, G. Stotzky. Vol. 8. N.Y., 1993.

597. *Komissarov I. D., Loginov L. F.* The present-day knowledge of physical and chemical properties of peat humic acids// Proc. 8th Int. Peat Congress. Sec. IV. Leningrad, 1988.

598. *Kononova M. M.* Soil Organic Matter: Its Role in Soil formation and in Soil Fertility. N.Y., 1966.

599. *Kosinkiewicz B.* Humic-like substances of bacterial origin. I. Some aspects of the formation and nature of humic-like substances produced by *Pseudomonas*// Acta microbial. Pol. 1977. T. 26. N 4.

600. *Kosinkiewicz B.* Humic-like substances of bacterial origin. II. Fractionation of the bacterial humic-like substances by gel filtration on sephadex gels// Acta microbial. pol. 1977. Vol. 26. N 4.

601. *Kosinkiewicz B.* Humic-like substances of bacterial origin. III. Production of humic-like substances by *Pseudomonas* acidovorans in media containing certain benzene derivatives// Acta microbial. pol. 1977. Vol. 26. N 4.

602. *Kovalevski D. V., Perminova I. V., Kudryavtsev A. V., Petrosyan V. S.* A new approach to description of structure of humic substances and its application to estimating a quantitative structure property relationship// The role of humic substance in the ecosystem and in environmental protection/ Trans. 8th Meeting of IHSS. Wroclav, Poland, 1996.

603. *Kozjubinskaya N. P., Vinnichenko A. N., Bilchuk V. S.* et al. Biohumic and sodium humate role in increase of plant adaptation to the herbicides// The role of humic substance in the ecosystem and in environmental protection/ Trans. 8th Meeting of IHSS. Wroclav, Poland, 1996.

604. *Kożuch J., Pempkowiak J.* Influences of Marine Humic Substances of Different Proprties on the Accumulation of Cadmium by the Baltic Mussel Mytilus Trossulus// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Meeting IHSS/ Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.

605. *Ku-Tsen-Chui* Influence of Isolated Humus Components upon the Differentiation of the Growing Point of Wheat// Studies about Humus: Symp. Humus and Plant/ Eds S. Prát, V. Rypáček. Prague, 1962.

606. *Kubiena W. L.* Die mikroskopische Humusuntersuchung// Z. Weltforstwirtschaft. 1943. N 10.

607. *Kubiena W. L.* The soils of Europe. Madrid; London, 1953.

608. *Kubiena W. L.* Die Bedeutung des Begriffes «Humusform» fur die Bodenkunde und Humusformen// Z. Pflanzenernahrung Dungung Bodenkunde. 1955. Bd 69 (114). H. 1–3.

609. *Kulikova N. A., Perminova I. V., Lebedeva G. F.* Binding constants of humic substances to atrazine and their relationship to the structure// Entering the 3rd Millenium with a common approach to Humic Substances and organic Matter in Water, Soils and Sediments/ Proc. 10th Int. Meeting IHSS. Vol. 2. Toulouse, 2000.

610. *Kumada K.* Elementary Composition of Humic Acids// Soil and Plant Food. 1955. N 1, 2.

611. *Kumada K.* Chemistry of Soil Organic Matter/ Developments in Soil Science, 17. Amsterdam, 1987.

612. *Kuwatsuka S., Tsutsuki K., Kumada K.* Chemical stadies on soil humic acids. I. Elementary composition of humic acids// Soil Sci. and Plant Nutr. 1978. Vol. 24. N 3.

613. *Larson R. A., Hufnal J. M.* Oxidative polymerization of dissolved phenols by soluble and insoluble inorganic species// Limnol. Oceanogr. 1980. Vol. 25.

614. *Lichtfouse É., Sen Dou, Houot S., Barriuso E.* Isotope evidence for soil organic carbon pools with distinct turnover Rates II. Humic substances// Org. Geochem. 1995. Vol. 23. Is. 9.

615. *Lichtfouse É., Chenu C., Baudin F.* Resistant ultralaminae in soils// Org. Geochem. 1996. Vol. 25. Is. 3–4.

616. *Linehan D. J.* Organic matter and trace elements// Soil Organic Matter and Biological Activity/ Eds D. Vanghan, R. F. Malcolm. Dordrecht, 1985.

617. *Linehan D. J., Shepherd H.* A comparative study of the effects of natural and synthetic ligands on iron uptake by plants// Plant and Soil. 1979. Vol. 52. N 1.

618. *Linhares L. F., Martin J. P.* Decomposition in soil of the humic acid-type polymers (melanins) of *Eurotium echinulatum, Aspergillus glaucus* sp., and other fungi// Soil Sci. Soc. Am. J. 1978. Vol. 42.

619. *Linhares L. F., Martin J. P.* Carbohydrate content of fungal humic acid-type polymers (melanins)// Soil. Sci. Soc. Amer. J. 1979. Vol. 43. N 2.

620. *Liu C., Huang P. M.* Atomic Force Microscopy of pH, Ionic Strength and Cadmium Effects on Surface Features of Humic Acid// Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications/ Eds E. A. Ghabbour, G. Davies. Cambridge, 1999.

621. *Lobartini J. C., Orioli G. A.* Absorption of iron Fe-humate in nutrient solutions by plants// Plant and Soil. 1988. Vol. 106. N 62.

622. *Loginov W.* Untersuchungen über die Humo-Proteinkomplexe// Studies about Humus: Symp. Humus and Plant/ Eds S. Prát, V. Rypáček. Prague, 1962.

623. *Lowe L. E.* Carbohydrates in soil// Soil Organic Matter/ Eds M. Schnitzer, S. U. Kahn. Amsterdam; Oxford; N.Y., 1978.

624. *Ludeman H. D., Lentz H., Martin J. P.* Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of some fungal melanins and humic acids// Soil Sci. Soc. Am. J. 1982. Vol. 46.

625. *Macfadyen A.* Energy fluxes in soil microenvironments// Environ. Biogeochem. and Geomicrobiol./ Proc. 3rd Int. Symp. Vol. 2. 1978.

626. *Maggioni A., Varanini Z., Nardi S., Pinton R.* Action of soil humic matter on plant roots: stimulation of ion uptake and effects on (Mg^{2+}, K^{+}) ATPase activity// Sci. Total Env. 1987. Vol. 62.

627. *Maillard L. C.* Synthèse des matières humiques par action des acides aminés sur les sucres réducteurs// Ann. Chim. Phys. 1916. Vol. 5. N 9.

628. *Makharov M. I., Malysheva T. I., Zech W., Haumaier L.* Phosphorus Compounds in Humic and Fulvic Acids Derived from Various Soils// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Mecting IHSS/ Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.

629. *Mangler J. E., Tate III R. L.* Source and role of peroxidase in soil organic matter oxidation in Pahokee muck// Soil Sci. 1982. Vol. 134.

630. *Mann S.* Über melaninbildende Stämme von *Pseudomonas aeruginosa*// Arch. Mikrobiol. 1969. Bd 65. H. 4.

631. *Martel Y. A., Lasalle P.* Radiocarbon dating of organic matter from cultivated top-soil in eastern Canada// Canadian J. Soil Sci. 1977. Vol. 57. N 3.

632. *Martin F., Saiz-Jimenez C., Cert A.* Pyrolysis-gas-chromatography-mass spectrometry of soil humic fractions: II. The high boiling point compounds// Soil Sci. Soc. Amer. 1979. Vol. 43. N 2.

633. *Martin J. P., Haider K.* Microbial Activity in Relation to Soil Humus Formation// Soil Sci. 1971. Vol. 111. N 1.

634. *Martin J. P., Haider K.* A comparison of the use of phenolase arid peroxidase for the synthesis of model humic acid-type polymers// Soil Sci. Soc. Am. J. 1980. Vol. 44.

635. *Martin J.P., Haider K., Saiz-Jimenez C.* Sodium amalgam reductive degradation of fungal phenolic polymers, soil humic acids, and simple phenolic compounds// Soil Sci. Soc. Am. Proc. 1974. Vol. 38.

636. *Martin J.P., Haider K., Wolf D.* Synthesis of phenols and phenolic polymers by *Hendersonula toruloidea* in relation to humic acid formation// Soil Sci. Soc. Am. Proc. 1972. Vol. 36.

637. *Martin J. P., Richards S. J., Holder K.* Properties and decomposition and binding action in soil of «humic acid» synthesized by *Epicoccum nigruin*// Soil Sci. Soc. Am. Proc. 1967. Vol. 31.

638. *Mathur S. P., Paul E. A.* Microbial utilization of soil humic acids// Can. J. Microbiol. 1967. Vol. 13.

639. *Mato M. C., Olmedo M. G., Méndez J.* Inhibition of indolcacetic acidoxidase by soil humic adds fractionated on Sephadex// Soil Biol. Biochem. 1972. Vol. 4.

640. *Merlo L., Ghisi R., Rascio N., Passera C.* Effects of humic substances on carbohydrate metabolism of maize leaves// Can. J. Plant Sci. 1991. Vol. 71.

641. *Metzner H.* Mikrobielter Abbau polycyclischer aromatischer Kohlenwasser-sioffe im Boden// Forch. und Berat. C. 1989. N 46.

642. *Michra B., Srivastava L. L.* Physiological properties of humic isolated from some major soil associations of Bihar// J. Indian Soc. Sci. 1988. Vol. 36. N 1.

643. *Mikola P.* Experiments on the rate decomposition of forest litter// Comm. Inst. Forest., Helsinki. 1954. N 43 (1).

644. *Milczarek I.* Effects of Humic and Ascorbic Acids on Ultra-Weak Luminescence of Field Pea Seedlings and Roots// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection/ Eds J. Drozd. S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.

645. *Miller S. L.* Production of some organic compounds under possible primitive earth condition// J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77.

646. *Minderman G. A.* Experimentative approach to the molecular structure of humic acids: The spectral evidence for a derivation of humic acids from plant-borne esters. I. The electron paramagnetic resonance (EPR) spectra// Meth. J. Agr. Sci. 1979. Vol. 27. N 1.

647. *Mitchell M. J., Mulligan R. M., Hartenstein R., Neuhauser E. F.* Conversion of sludge into «topsoils» by earthworms// Compost Science. 1977. Vol. 18.

648. *Mockeridge F.* The formation of plant growth promoting substances by microorganisms// Ann. Bot. 1924. Vol. 38.

649. *Mortland M. M., Halloran L. J.* Polymerization of aromatic molecules on smectite// Soil Sci. Soc. Am. J. 1976. Vol. 40.

650. *Müller-Wegener U.* Interaction of Humic Substances with Biota// Humic Substances and Their Role in the Environment/ S. Bernhard. Dahlem Konferenzen/ Eds F. H. Frimmel, R. F. Christman. Dahlem, 1988.

651. *Muscolo A., Cutrupi S., Nardi S.* IAA detection in humic substances// Soil Biol. Biochem. 1998. Vol. 30.

652. *Muscolo A., Felice M., Concheri G., Nardi S.* Effect of earthworm humic substances on esterase and peroxidase activity during growth of leaf explants of *Nicotiana plumbaginifolia*// Biol. Fertil. Soils. 1993. Vol. 15.

653. *Muscolo A., Nardi S.* Auxin or Auxin-Like Activity of Humic Matter// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Meeting IHSS/ Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.

654. *Nardi S., Arnoldi G., Dell'Agnola G.* Release of the hormone-like activities from *Allolobophora rosea* (Sav.) and *Allolobophora caliginosa* (Sav.) feces// Can. J. Soil Sci. 1988. Vol. 68.

655. *Nardi S., Concheri G., Dell'Agnola G.* Biological activity of humic substances// Ed. A. Piccolo/ Humic Substances in Terrestrial Ecosystems. Amsterdam, 1996.

656. *Nardi S., Concheri G., Dell'Agnola G., Scrimin P.* Nitrate uptake and ATPase activity in oat seedlings in the presence of two humic fractions// Soil Biol. Biochem. 1991. Vol. 23.

657. *Nardi S., Concheri G., Reniero F., Dell'Agnola G.* Humic Substance Mobilization by Root Exudates of Two Different Maize Hybrids// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Meeting IHSS/ Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.

658. *Nardi S., Panuccio M.R., Abenavoli M. R., Muscolo A.* Auxin-like effect of humic substances extracted from faeces of *Allolobophora caliginosa* and *A. rosea*// Soil Biol. Biochem. 1994. Vol. 26.

659. *Nardi S., Pizzeghello D., Reniero F., Rascio N.* Chemical and biochemical properties of humic substances isolated from forest soils and plant growth// Soil Sci. Soc. Am. J. 2000. Vol. 64.

660. *Nardi S., Pizzeghello D., Gessa C.* et al. A low molecular weight humic fraction on nitrate uptake and protein synthesis in maize seedlings// Soil Biol. Biochem. 2000. Vol. 32.

661. *Nardi S., Pizzeghello D., Muscolo A., Vianello A.* Physiological effects of humic substances on higher plants review// Soil Biol. Biochem. 2002. Vol. 34. Is. 11.

662. *Neuhauser E. F., Hartenstein R.* Reactivity of soil macroinvertebrate peroxidases with lignins and lignin model compounds// Soil Biol. and Biochem. 1978. Vol. 10. N 4.

663. *Niklewski B., Wojciechowski J.* Über den Einfluß der Wasserlöslichen Humusstoffe auf die Entwickelung einiger Kulturpflanzen// Bodenkunde Pflanzenerhähr. 1937. Bd 4.

664. *Nip M., de Leew J. W., Holloway P. J.* et al. Comparison of flash pyrolysis, differential scanning calorimetry, ^{13}C-NMR and IR spectroscopy in the analysis of a highly aliphatic biopolymer from plant cuticle// J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1987. Vol. 11.

665. *Nip M., de Leew J. W., Schenek P. A.* et al. A flash pyrolysis and petrographic study of cutinite from the Indiana paper coal// Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. Vol. 53.

666. *Nõmmik H.* Mineralization of carbon and nitrogen in forest humus as influenced by additions of phosphate and lime// Acta agr. scand. 1978. Vol. 28. N 3.

667. *Novak B.* The role of soil organisms in humus synthesis and decomposition// Soil Biol. and Conserv. Biosphere. Vol. 1. Budapest, 1984.

668. *Oberländer H. E., Roth K.* Di Umwandlung eines C^{14}–markierten Düngers aus Gülle und Steh in Boden// Boden – Kutur. 1975. Bd 26. N 2.

669. *Ogner G.* Analysis of the carbohydrates of fulvic and humic acids as their partially methylated alditol acetates// Geoderma. 1980. Vol. 23. N 1.

670. *Ogner G.* The complexity of forest soil carbohydrates as demonstrated by 27 different *O*-methyl monosaccharides, 10 previously inknown in nature// Soil Sci. 1980. Vol. 129. N 1.

671. *Orioli G. A., Curvetto N. R.* Evalution of extratants for soil humic substances. 1. Isotachophoretic studies// Plant and Soil. 1980. Vol. 55. N 3.

672. *Panzer T.* Ueber ein gechlortes Casein und dessen Spaltung durch rauchende Salzsäure// Ztschr. physiol. Chem. 1901. Bd 33.

673. *Paramonova T. A., Zech W.* Investigation of Humic Acids Structure from a Podzol Profile: Wet Chemical and ^{13}C NMR Spectroscopic Data// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Meeting IHSS/ Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.

674. *Perminova I. V., Frimmel F. H., Kovalevskii D. V.* et al. Development of a predictive model for calculation of molecular weight of humic substances// Water Res. 1998. Vol. 32. N 3.

675. *Perminova I. V., Grechishcheva N. Yu., Kovalevskii D. V.* et al. Quantification and Prediction of the Detoxifying Properties of Humic Substances Related to Their Chemical Binding to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons// Environ. Sci. Technol. 2001. Vol. 35. N 19.

676. *Perminova I. V., Kovalevsky D. V., Yashchenko N. Yu.* et al. Humic substenses as natural detoxicants// Humic substenses and organic matter in soil and water environments: characterization, transformation and interactions/ Eds C. E. Clapp, M. H. B. Hayes, N. Senesi, S. M. Griffith. St. Paul, USA, 1996.

677. *Petal J., Nowak E., Jakubczyk H., Czerwinski Z.* Effect of ants and earthworms on soil habitat modification// Ecol. Bull. 1977. N 25.

678. *Peterburgski A. V.* The Effect of Small Doses of Organic (Humic) Substances on Yield and Chemical Composition of Plants// Studies about Humus: Proc. Symp. Humus and Plant/ Eds S. Prát, V. Rypáček. Prague, 1962.

679. *Petrussi F., De Nobili, Viotto M., Sequi P.* Characterization of organic matter from animal manures after digestion by earthworms// Plant and Soil. 1988. Vol. 105. N 1.

680. *Piccolo A.* Interaction between organic pollutants and humic substances in the environment// Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health/ Eds N. Senesi, T. M. Miano. Amsterdam, 1994.

681. *Piccolo A.* New Insights on the Conformational Structure of Humic Substances as Revealed by Size Exclusion Chromatography// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Meeting IHSS/ Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.

682. *Piccolo A., Conte P., Cozzolino A.* Chromatographic and Spectrophotometric Properties of Dissolved Humic Substances Compared with Macromolecular Polymers// Soil Science. 2001. Vol. 166. N 3.

683. *Piccolo A., Nardi S., Conchieri G.* Structural characteristics of humic substances as related to nitrate uptake and growth regulation in plant system// Soil Biol. Biochem. 1992. Vol. 24.

684. *Pinton R., Cesco S., Iacoletti G.* et al. Modulation of nitrate uptake by waterextractable humic substances: involvement of root plasma membrane H^+-ATPase// Plant Soil. 1999. Vol. 215.

685. *Pinton R., Cesco S., Santi S., Varanini Z.* Soil humic substances stimulate proton release by intact oat seedling roots// J. Plant Nutr. 1997. Vol. 20.

686. *Poapst P. A., Schnitzer M.* Fulvic acid and adventitious root formation// Soil Biol. Biochem. 1971. Vol. 3.

687. *Popov A. I.* On settlement of humic acids in strong acid solutions// Humic Substances Downunder: Understanding and managing organic matter in soils, sediments and water/ Abs. and Program 9th Int. Meeting of the IHSS. Adelaide, 1998.

688. *Popov A. I., Chertov O. G.* On Humic Substances as a Direct Nutritive Components of Plant-Soil Trophic System// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Meeting IHSS/ Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.

689. *Popov A. I., Chertov O. G.* The trophic function of humic substances// Humic Substances Downunder: Understanding and managing organic matter in soils, sediments and water/ Abs. and Program 9th Int. Meeting of the IHSS. Adelaide, 1998.

690. *Popov A. I., Lisin G. R., Pokinbara V. A.* et al. Humic Substances from Municipal Solid Waste as Plant Growth Stimulators// Entering the 3rd Millenium with a common approach to Humic Substances and organic Matter in Water, Soils and Sediments/ Proc. of the 10th Int. Meeting of the IHSS. Vol. 2. Toulouse, 2000.

691. *Post B., Hempfling R., Klamberg H., Schulten H.-R.* Zur Charakterisisierung von Boden-Huminstoffen// Fresenius Z. Anal. Chem. 1988. Bd 331.

692. *Prát S.* Vliv humusových látek (kapucínů) na řasy// Čs. Biologic. 1955. Bd 4.

693. *Prát S.* The Effect of Humus Substances on Regeneration of Plants// Studies about Humus: Proc. Symp. Humus and Plant/ Eds S. Prát, V. Rypáček. Prague, 1962.

694. *Prát S., Pospíšil F.* Humic acids with C^{14}// Biol. Plantarum. 1959. Vol. 1. N 1.

695. *Preston C. M., Ripmeester J. A.* Application of solution and solid-state ^{13}C-NMR to four organic soils, their humic acids, fulvic acids, humins and hydrolysis residues// Can. J. Spectrosc. 1982. Vol. 27.

696. *Prusinkiewicz Z.* A mathematical model of energy budgets of forest humus of the mull, moder and mor types in Poland// Geoderma. 1980. Vol. 23. N 2.

697. *Prusinkiewicz Z.* Multiligual dictionary of forest humus terms. Warszawa, 1988.

698. *Ramunni A., Scialdone R., Pignalosa V., Di Gennaro A.* Genetic relations among the main classes of soil humic compounds// Sci. Total Environ. 1987. Vol. 62.

699. *Raven J. A., Smith F. A.* Nitrogen assimilation and transport in vascular land plants in relation to intracellular pH regulation// New Phytologist. 1976. Vol. 76.

700. *Řeřábek J.* Humic acid interactions in the growth process// Biol. Plantarum. 1960. Vol. 2.

701. *Řeřábek J.* The Relation of Humic Acid to the Control of Straight Growth of the Plant Cell// Studies about Humus: Symp. Humus and Plant/ Eds S. Prát, V. Rypáček. Prague, 1962.

702. *Řeřábek J.* The relation of humic acids to the inhibition of plant straight growth// Naturwissenschaften. 1963. Bd 50.

703. *Reuter J. H., Perdue E. M.* Inportance of heavy metal organic matter interaction in natural waters// Geochim. Cosmochim. Acta. 1976. Vol. 41.

704. *Rex R. W.* Electron paramagnetic resonance studies of stable free radicals in lignins and soil humic acids// Nature. 1960. Vol. 188.

705. *Ricca G., Pastorelli C., Severini F.* Humic Acids from Leonardite: Structural Investigations and Complexes with Metall Ions// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Meeting IHSS/ Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.

706. *Richnow H.H., Seifert R., Hefter J.* et al. Organic pollutants associated with macromolecular soil organic matter: Mode of binding// Org. Geochem. 1997. Vol. 26. Is. 11–12.

707. *Riffaldi R., Levi-Minzi R.* Osservazioni preliminari sul ruolo dell' *Essenia foetida* nell'umificazione del latame// Agrochimica. 1983. Vol. 27. N 2–3.

708. *Riffaldi R., Schnitzer M.* Electron spin resonance spectrometry of humic substances// Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1972. Vol. 36. N 2.

709. *Robert-Géro M., Vidal G., Hardisson C.* et al. Etude biogénétique des polymèrs humiques. Relations entre polymers humiques naturals, d'origine microbienne rt lignine// Ann. Inst. Pasteur. 1967. Vol. 113. N 6.

710. *Rochus W.* Ultrafiltration as a new method for characterizing humic acids in peat// Recent Technol. Use Peat/ Reports Int. Symp. Stuttgart, 1983.

711. *Rypáček V.* Der Einfluss Humusstoffe auf einige physiologische Äusserungen der Pflanzenzelle// Studies about Humus: Proc. Symp. Humus and Plant/ Eds S. Prát, V. Rypáček. Prague, 1962.

712. *Rypáček V.* Humic acids as related to plant morphogenesis and toxicity// Pontif. Acad: Sci. Scri. Varia. 1968. Vol. 32.

713. *Saeger A.* The growth of duckmeeds in mineral nutrient solution with and without organic extracts// J. Cen. Phys. 1925. Vol. 7.

714. *Saiz-Jimenez C., de Leeuw J. W.* Nature of plant components identified in soil humic acids// The Science of the Total Environment. 1987. Vol. 62.

715. *Saiz-Jimenez C., Haider K., Meuzelaar H. L. C.* Comparisons of soil organic matter and its fractions by pyrolysis-mass spectrometry// Geoderma. 1979. Vol. 22.

716. *Saiz-Jimenez C., Martin F., Cert A.* Low boiling-point compounds produced by paralysis of fungal melanins and model phenolic polymers// Soil Biol. and Biochem. 1979. Vol. 11. N 3.

717. *Salter P. M., Green T. C.* Factor affecting the accumulation and loss of nitrogen and organic carbon in cropped soils// J. Amer. Soc. Agron. 1933. Vol. 25.

718. *Samuelly F.* Ueber die aus Eiweiss hervorgehenden Melanine// Hofm. Beitr. 1902. Bd 2.

719. *Sato T., Ose Y., Nagase H., Hayase K.* Mechanism of the desmutagenic effect of humic acid// Mutation Res. 1987. Vol. 176.

720. *Sauerbeck D. R., Gonzalez M. A.* Decomposition of ^{14}C-labelled plant residues in different soils and climates// Abstr. 11th Int. Congr. Soil Sci. Vol. 1. S. I. Edmonton, 1978.

721. *Scharpenseel H. W.* The search for biologically inert and lithogenic carbon in recent soil organic matter// Soil Organic Matter Studies/ Proc. of a symp. Vol. 2. Vienna, 1977.

722. *Scharpenseel H. W., Ronzani C., Pietig F.* Comparative age determination on different humic-matter fractions// Isotopes and radiation in soil organic matter studies / Proc. symp. Vienna, 1968.

723. *Scheffer F., Zichmann W., Pawelke G.* Uber die schonende Gewinnung natürlicher Huminstoffe mit Hilfe milder organisher Lösungsmittel// Z. Pflanzenernähr. 1960. Bd 90. H. 1/2.

724. *Schmiedeberg O.* Ueber die Elementarformln einiger Eiweisskörper und über die Zusammensetzung und die Natur der Melanine// Arch. Exp. Path. Pharmakol. 1897. Bd 39.

725. *Schmuck A.* Zur Frage vom Chemisme der organischen Stoffe des Bodens// Почвоведение; Pedology. Новая сер.; New series. M.; Л., 1930. № 3.

726. *Schnitzer M.* Recent findings on the characterization of humic substances extracted from soils from widely differing climatic zones// Soil Organic Matter Studies/ Proc. Symp. Vienna, 1977.

727. *Schnitzer M.* Humus Substances: Chemistry and Reactions// Soil Organic Matter/ Eds M. Schnitzer, S. U. Khan/ Development of Soil Science. N 8. Ottawa. 1978.

728. *Schnitzer M.* Reactions of humic substances with minerals in the soil environment// Environ. Biogeochem. and Geomicrobiol. Proc./ 3rd Int. Symp. Vol. 2. 1978.

729. *Schnitzer M.* Some observation on the chemistry of humic substances// Agrochemica. 1978. Vol. 22. N 3–4.

730. *Schnitzer M.* Quo vadis soil organic matter research?// Whither Soil Res. 12th Int. Congr. Soil Sci./ Panel Discus. Pap. New Delhi, 1982.

731. *Schnitzer M., Poapst P. A.* Effects of a soil humic compounds on root initiation// Nature. 1967. Vol. 213. N 5076.

732. *Schnitzer M., de Serra M. I. O., Ivarson K.* The chemistry of fungal humic acid-like polymers and of soil humic acids// Soil Sc. Soc. American Proc. 1973. Vol. 37. N 2.

733. *Schulten H.-R.* The three-dimensional structure of humic substances and soil organic matter studied by computational analytical chemistry// Fresenius J. Anal. Chem. 1995. Vol. 351.

734. *Schulten H.-R., Plage B., Schnitzer M.* A chemical structure for humic substances// Naturwissenschaften. 1991. Vol. 78.

735. *Schulten H.-R., Schnitzer M.* Chemical model structures for soil organic matter and soils// Soil Science. 1997. Vol. 162. N 2.

736. *Sein L. T., Kolla S., Varnum J. M.* et al. Conformation Modelling of a Proposed Building Block of Humic Acid: Searching Chirally Undefined Conformational Space// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Meeting IHSS/ Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi. J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.

737. *Senesi N.* Free radicals in electron donor-acceptor reactions between a soil humic acid and photosynthesis inhibitor herbicides// Z. Pflanzenern Bodenk. 1981. Bd 144. N 6.

738. *Senesi N., Brunetti G., Loffredo E., Miano T. M.* Abiotic Catalytic Humification of Organic Matter in Olive Oil Mill Wastewaters// Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications/ Eds E. A. Ghabbour, G. Davies. Cambridge, 1999.

739. *Senesi N., Schnitzer M.* Effects of pH. reaction time, chemical reduction and irradiation on ESR spectra of fulvic acid// Soil Sci. 1977. Vol. 123. N 4.

740. *Senesi N., Schnitzer M.* Free radicals in humic substances// Environ. Biogeochem. and Geomicrobiol./ Proc. 3rd Int. Symp. Vol. 2. 1978.

741. *Senesi N., Steelink C.* Application of ESR Spectroscopy to the Study of Humic Substances// Humic Substances II/ Eds M. H. B. Haves et al. London, 1989.

742. *Senesi N., Testini C., Polemio M.* The chemical and spectroscopic characterization of soil organic matter fractions isolated by sequential extraction procedure// J. Soil Sci. 1983. Vol. 34. N 4.

743. *Shinozuka N., Lee Chen* Aggregate formation of humic acids from marine sediments// Mar. Chem. 1990. Vol. 33.

744. *Shinozuka N., Sayano S.* Polarographic Characterization of Humic Acid// Soil Sci. 1987. Vol. 143. N 3.

745. *Shiroya R., Kumada K.* Combination reaction between humic acid and calcium ions// Soil Sci. and Plant Nutr. 1976. Vol. 22. N 3.

746. *Sihombing R., Greenwood P. F., Wilson M. A., Hanna J. V.* Composition of size exclusion fractions of swamp water humic and fulvic acids as measured by solid state NMR and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry// Org. Geochem. 1996. Vol. 24. N 8–9.

747. *Sjoblad R. D., Bollag J.-M.* Oxidative coupling of aromatic compounds by enzymes from soil microorganisms// Soil Biochem. Vol. 5./ Eds E. A. Paul, J. N. Ladd. N.Y., 1981.

748. *Sladký Z.* The Effect of Extracted Humus Substances on Growth of Tomato Plants// Biol. Plantarum. 1959. Vol. 1.

749. *Sladký Z.* Über den Einfluss einiger Humusfraktionen auf den anatomischen Bau der Pflanzen// Studies about Humus: Symp. Humus and Plant/ Eds S. Prát, V. Rypáček. Prague, 1962.

750. *Šlesak E., Kowaliszyn E.* The effect of potassium humate on the redox activity of the plant cell plasmalemma// The role of humic substance in the ecosystem and in environmental protection/ Trans. 8th Meeting of IHSS. Wroclav, Poland, 1996.

751. *Šmidová M.* The influence of humus acids on the respiration of plant roots// Biol. Plantarum. 1960. Vol. 2.

752. *Šmidová M.* Über den Einfluss von Na-Humat auf die Oxydations-Reduktions-Prozesse in den Wurzein von Winterweizenpflanzen// Studies about Humus: Proc. Symp. Humus and Plant/ Eds S. Prát, V. Rypáček. Prague, 1962.

753. *Sorge C., Schnitzer M., Leinweber P., Schulten H.-R.* Molecular-chemical characterization of organic matter in whole soils and particle-size fractions of Spodosols by pyrolysis-field ionization mass spectrometry// Soil Sci. 1994. Vol. 158.

754. *Spiteller M.* Kapillar-GC-MS von Huminsaureabbauprodukten eines Podsols// Ztschr. Pflanz. Boden. 1981. Bd 144.

755. *Sposito G., Holtzclaw K. M., Baham J.* Analytical properties of the soluble, metal-complexing fractions in sludge-soil mixtures: II. Comparative structural chemistry of fulvic acid// Soil Sci. Soc. Am. J. 1976. Vol. 40. N 5.

756. *Stalfelt M. G.* Soil substances affecting the viscosity of the protoplasm// Svensk. Botan. Tidskrift. 1948. Vol. 42.

757. *Steelink C.* What is Humic Acid? A Perspective of the Past Forty Years// Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications/ Eds E. A. Ghabbour, G. Davies. Cambridge, 1999.

758. *Steelink C., Tollin G.* Stabile free radicals in soil humic acid// Biochim. Biophys. Acta. 1962. Vol. 59.

759. *Steelink C., Tollin G.* Free radicals in soil// Soil Biochemistry/ Eds A. D. McLaren, G. H. Peterson. N.Y., 1967.

760. *Steinbrenner K., Mundstock I.* Untersuchungen zum Huminstoffabbau durch *Nokardien*// Arch. Ackerpflanzenbau Bodenkd. 1975. Bd 19.

761. *Stevenson F. J.* Stability constants of Cu^{2+}, Pb^{2+}, and Cd^{2+} complexes with humic acids// Soil Sci. Soc. Amer. J. 1976. Vol. 40. N 5.

762. *Stevenson F. J.* Humus Chemistry. N.Y., 1982.

763. *Stevenson F. J., Ardanaki M. S.* Organic matter reaction involving micronutrients in soil// Micronutrients in Agriculture/ Eds J. J. Mortvedt et al. Madison, Wisconsin, 1972.

764. *Swift R. S.* Molecular weight, size, shape, and charge characteristics of humic substances: some basic considerations// Humic substances II. In search of structure/ Eds M. H. B. Hayes et al. Chichester, England, 1989.

765. *Swift R. S.* Modern concepts of the physical behavior of humic substances in the soil// Humic substances in the global environment and implications in human health: Abstr. 6th Int. Meeting IHSS/ Eds N. Senesi, T. M. Miano. Monopoli (Bari), Italy, 1992.

766. *Swift R. S.* Organic Matter Characterization// Methods of Soil Analysis/ Part 3. Chemical Methods/ SSSA Book Series no. 5. Madison, 1996.

767. *Tan K. H., Lobartini J. C., Himmelsbach D. S.* The issue of artifacts in NaOH extraction of humic matter// Humic substances in the global environment and implications in human health: Abstr. 6th Int. Meeting IHSS/ Eds N. Senesi, T. M. Miano. Monopoli (Bari), Italy, 1992.

768. *Tan K. H., Sihanonth P., Todd R. L.* Formation of humic acid like compounds by the ectomycorrhizal fungus, *Pisolithus tinctorius*// Soil Sci. Soc. Am. J. 1978. Vol. 42.

769. *Taneda H., Hosoya S., Nakona J., Chang H.-M.* Behaviour of lignin-hemicellulose linkages in chemical pulping// Poster Presentations Int. Symp. on Wood and Pulping Chem. Vancouver, 1985.

770. *Tchan Y.T.* L'oxydation de l'acide benzoique et la formation du "corps noir" dans le sol// Ann. Inst. Pasteur. 1946. Vol. 72. N 7–8.

771. *Tham J., Jansen W., Rahmann H.* Effects of Humic Material on Aquatic Invertebrates in Streams of a Raised Bog Complex// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Meeting IHSS/ Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.

772. *Theng B. K. G.* Interaction of clay minerals with organic polymers// Clay and Clay minerals. 1970. Vol. 18. N 6.

773. *Thurman E. M.* Organic geochemistry of natural water. Wageningen, 1985.

774. *Tichy V.* Uber den Einfiuss einiger Humusstongruppen auf den Gehalt der obci irdischen Weizenteile an reduzierenden und nicht reduzierenden Zuckern.// Biol. Plantarum. 1959. Vol. 1.

775. *Tichy V.* Uber den Einfluss athanolloslicher organischer Kompoststoffe auf den Zuckermetabolismus in grunen Pflanzenteilen.// Biol. Plantarum. 1959. Vol. 7.

776. *Tichy V.* Physiological and morphological responses of plants to the presence of humus substances// Scr. Fac. Sci. Nat. Univ. Purk. Brun. 1982. Vol. 12.

777. *Tomati U., Grappelli A., Galli E.* Fertility factors in earthworm humus// Proc. of Int. Symp. on agricultural and environmental prospects in earthworm farming/ Eds U. Tomati, A. Grappelli. Rome, 1983.

778. *Tombácz E., Rice J. A.* Changes of Colloidal State in Aqueous Systems of Humic Acids// Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications/ Eds E. A. Ghabbour, G. Davies. Cambridge. 1999.

779. *Tombácz E., Rice J. A., Ren S.* Effect of Conformational Change on Aggregation Processes in Humic Acid Solutions// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Meeting IHSS/ Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.

780. *Turenne J. F., Rapaire J. L.* Culture itinerante et jachere forestiere. Mesures d'activité specifique du carbone de fractions de matiére organique appliquées á l'étude du renouvellement du stock organique en milieu forestier équatorial// Isot. and Radiat. Research Soil – Plant Relationships. Vienna, 1979.

781. *Valla M., Drbal J., Pavel L.* Molecular weight of humic, acids as determined from their diffusivity in a polyacrylamide gel// Stud. About Humus. Humus et Planta: Abstr. 7th Trans. Int. Symp. S. I. Brno, 1979.

782. *van Wandruska R., Engebretson R. R., Yates III L. M.* Humic Acid Pseudomicelles in Dilute Aqueous Solution: Fluorescence and Surface Tension Measurements// Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications/ Eds E. A. Ghabbour, G. Davies. Cambridge, 1999.

783. *Varanini Z., Pinton R.* Direct versus indirect effects of soil humic substances on plant growth and nutrition// The Rizosphere/ Eds R. Pinton, Z. Varanini, P. Nannipieri. Basel, 2001.

784. *Varanini Z., Pinton R.* Humic substances and plant nutrition// Progress in Botany/ Ed. U. Lüttge. Vol. 56. Berlin, 1995.

785. *Varanini Z., Pinton R., De Biasi M. G.* et al. Low molecular weight humic substances stimulated H^+-ATPase activity of plasma membrane vesicles isolated from oat (*Avena sativa* L.) roots// Plant and Soil. 1993. Vol. 153.

786. *Vardachari C., Ghosh K.* On humus formation// Plant Soil. 1984. Vol. 77.

787. *Vasconcelos M. T. S. D., Santos A. P. L. M. G., Machado A. A. S. C.* Evidence of conformational changes in fulvic acids from dialysis// Sci. Total Environ. 1989. Vol. 81–82.

788. *Vaughan D.* Effetto delle sostanze umiche sui processi metabolici delle piante// Sostanze Umiche effetti sul terreno e sulle piante// Eds R. G. Burns, G. Dell'Agnola, S. Miele et al. Roma, 1986.

789. *Vaughan D., MacDonald I. R.* Effects of humic acid on protein synthesis and ion uptake in beet discs// J. Exp. Botany. 1971. Vol. 22.

790. *Vaughan D., MacDonald I. R.* Some effects of humic acid on cation uptake by parenchyma tissue// Soil Biol. Biochem. 1976. Vol. 8.

791. *Vaughan D., Malcolm R.E.* Influence of humic substances on growth and physiological processes// Soil Organic Matter and Biological Activity/ Eds D. Vaughan, R. E. Malcolm. Dordrecht, 1985.

792. *Vaughan D., Malcolm R. E., Ord B. G.* Influence of humic substances on biochemical processes in plants// Soil Organic Matter and Biological Activity/ Eds D. Vaughan, R. E. Malcolm. Dordrecht, 1985.

793. *Vaughan D., Ord B. G.* Uptake and incorporation of C-labelled soil organic matter by roots of *Pisum sativum* L.// J. Exptl. Bot. 1981. Vol. 32.

794. *Visser S. A.* Effetto delle sostanze umiche sulla crescita delle piante// Sostanze Umiche. Effetti sul Terreno e sulle Piante/ Eds R. G. Burns, G. Dell'Agnola, S. Miele et al. Roma, 1986.

795. *Visser S. A.* Effect of humic substances on mitochondrial respiration and oxidative phosphorylation// Sci. Tot. Environment. 1987. Vol. 62.

796. *Visser S. A.* Physiological action of humic acids on living cells// Proc. 4th Int. Peat Congress. Helsinky, 1972.

797. *Wang T. S. C., Li S. W., Huang P. M.* Catalytic polymerization of phenolic compounds by a latosol// Soil Sci. 1978. Vol. 126.

798. *Watanabe A., Kuwatsuka S.* Fraction of soil fulvic acids using polyvinil-pyrrolidone and their ionization difference spectra// Soil Sci. Plant Nutr. 1991. Vol. 37.

799. *Weber J. H.* Binding and Transport of Metals by Humic Materials// Humic Substances and Their Role in the Environment/ S. Bernhard. Dahlem Konferenzen/ Eds F. H. Frimmel, R. F. Christman. Dahlem, 1988.

800. *Wershaw R. L., Leenheer J. A., Kennedy K. R.* Use of ^{13}C NMR and FTIR for Elucidation of Degradation Pathways during Senescence and Litter Decomposition of Aspen Leaves// Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications/ Eds E. A. Ghabbour, G. Davies. Cambridge, 1999.

801. *Whitehead D. C., Tinsley J.* Extraction of soil organic matter with dimetil-formamide// Soil. Sci. 1964. Vol. 97. N 1.

802. *Wick M. M.* An experimental approach to the chemotherapy of melanoma// J. Invest. Dermatol. 1980. Vol. 74. N 2.

803. *Wick M. M., Ryers L., Trei E.* L-Dopa: selective toxicity for melanoma cell *in vitro*// Science. 1977. Vol. 197. N 4302.

804. *Wilde S. A.* The use of liquid humate fertilizers in forest nurseries// J. Forestry. 1937. Vol. 35. N 4.

805. *Wilde S. A.* Forest Humus: Its Classification on Genetic Basis// Soil Sci. 1971. Vol. 111. N 1.

806. *Wilde S. A., Tech D.* Forest Soils and Forest Growth/ A new series of plant science books/ Ed. F. Verdoom. Vol. 18. Waltham, Mass., USA, 1946.

807. *Witz D. F., Hessler E. J., Miller T. L.* Bioconversion of tyrosine in to the propylhygric acid moiety of lincomycin// Biochemistry. 1971. Vol. 10. N 7.

808. *Wolf F. A.* Synthesis of various products, especially pigments, by fungi// J. Elisha Mitchell Sci. Soc. 1973. Vol. 89. N 3.

809. *Yonebayashi K., Hattori T.* Surface active properties of soil humic acids// Sci. Total. Environ. 1987. Vol. 62.

810. *Yoshida M., Kumada K.* Studies on the properties of organic matter in buried humic horizon derived from volcanic ash. III. Sugars in hydrolysates of buried humic horizon// Soil. Sci. and Plant Nutr. 1979. Vol. 25. N 2.

811. *Yoshida M., Sakagami Kanichi, Hamada R.* et al. Studies on the properties of organic matter in buried humic horizon derived from volcanic ash. IV. Characteristics of polysaccharides in hydrolysates of fulvic acids and fulvic acids ethanol fractions of buried humic horizon// Soil. Sci. and Plant Nutr. 1979. Vol. 25. N 2.

812. *Zhang Deho, Lu Shilin* An assessment of the separation and analysis of humic substances by isoelectric focusing (IEF) method// Sci. Total Environ. 1987. Vol. 62.

813. *Ziechmann W.* Molekulkomplexe bei Huminstoffen durch ē-Donator und Akzeptor-Strukturen// Ztschr. Pflanz. Boden. 1977. Bd 140.

814. *Ziechmann W.* Uber Eigenschaften und Aufbau der Huminstoffe// Telma. 1981. Bd 11.

815. *Ziechmann W.* Evolution of Structural Models from Consideration of Physical and Chemical Properties// Humic Substances and Their Role in the Environment/ S. Bernhard. Dahlem Konferenzen/ Eds F. H. Frimmel, R. F. Christman. Dahlem, 1988.

816. *Ziechmann W., Kress B.* Über Elektronenzustände einer endoxydierten Huminsäure in wässriger Lösung// Geoderma. 1977. Vol. 17.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3
Введение 5
1. Классификация гуминовых веществ 9
1.1. Гумусовые кислоты ..... —
1.1.1. Гуминовые кислоты 14
1.1.2. Гиматомелановые кислоты 18
1.1.3. Фульвокислоты 19
1.2. Гумин 21
1.3. Меланиновые (прогуминовые) вещества 22
1.4. Гумус 23
2. Свойства гуминовых веществ 26
2.1. Элементный состав гумусовых кислот ..... —
2.2. Гуминовые вещества — кислотно-основный комплекс 29
2.2.1. Комплексообразование гуминовых веществ 37
2.2.2. Гуминовые вещества — окислительно-восстановительные полимеры 45
2.2.3. Буферные свойства гуминовых веществ 49
2.3. Гуминовые вещества — гетерополимеры 51
2.4. Коллоидные свойства гуминовых веществ 62
2.4.1. Электроповерхностные свойства ..... —
2.4.2. Поверхностно-активные свойства 69
2.5. Молекулярно-массовое распределение гумусовых кислот ... 75
2.6. Биологическая активность гуминовых веществ 81
2.6.1. Участие гуминовых веществ в редокс-реакциях 84
2.6.2. Биореакционная способность гуминовых веществ 87
2.6.3. Гидрофильно-гидрофобные и электростатические взаимодействия 92
2.6.4. Влияние химического состава гуминовых веществ на процессы метаболизма 95
2.6.5. Влияние гуминовых веществ на рост и развитие растений 98

3. Строение гуминовых веществ 103
3.1. Гуминовые вещества — коллоидные дисперсные системы .. 105
3.2. Мицеллярное строение гуминовых веществ 108
4. Образование гуминовых веществ 123
4.1. Общие принципы гумификации 125
4.2. Экологическое направление гумификации 130
4.3. Биохимическое направление гумификации 132
4.3.1. Гипотеза образования гуминовых веществ в результате трансформации растительного материала 134
4.3.2. Гипотеза химической полимеризации мономеров, входящих в состав биополимеров 138
4.3.3. Гипотеза клеточного автолиза 143
4.3.4. Гипотеза биосинтеза гуминовых веществ 147
4.3.5. Обобщающие гипотезы гумификации 150
4.4. Химические пути образования гуминовоподобных веществ 152
4.4.1. Реакция Майара ..... —
4.4.2. Гидролитическая трансформация 155
5. Гуминовые вещества — устойчивая система 159
Заключение 174
Словарь терминов 176
Указатель литературы 199

Научное издание

Александр Иванович Попов

Гуминовые вещества: свойства, строение, образование

Под редакцией акад. РАСХН *Е. И. Ермакова*

Директор Издательства проф. *Р. В. Светлов*
Главный редактор *Т. Н. Пескова*

Редактор *Е. В. Васильева*
Оригинал-макет автора
Обложка художественного редактора *Е. И. Егоровой*

Лицензия ИД №05679 от 24.08.2001

Подписано в печать с оригинал-макета автора 29.10.2004.
Формат $60 \times 84^1/_{16}$. Печать офсетная. Бумага офсетная.
Уч.-изд. л. 16,8. Заказ 434

Издательство СПбГУ. 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9.
Тел. (812)328-96-17; факс (812)328-44-22
E-mail: editor@unipress.ru
www.unipress.ru

По вопросам реализации обращаться по адресу:
С.-Петербург, 6-я линия В. О., д. 11/21, к. 21
Телефоны: 328-77-63, 325-31-76
E-mail: post@unipress.ru

ЦОП типографии Издательства СПбГУ.
199061, С.-Петербург, Средний пр., 41.