

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ ТОРФОВ
И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРЕПАРАТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

В.В. ПЛАТОНОВ, М.Н. ГОРОХОВА

*Тульский государственный университет, медицинский институт,
ул. Болдина, 128, Тула, Россия, 300028*

Аннотация. Приведен подробный обзор литературы, освещающей состояние вопроса химического состава органической массы различных торфов, а также биологической активности препаратов на их основе, роли последних в производстве экологически чистой сельхозпродукции, медицине, технике. В обзоре приведены результаты исследования состава битумов, торфов. В битумах – выявлено наличие восков, смол, n-, изо- и циклоалканов, спиртов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, стероидов. В карбоновых кислотах n-строения установлено доминирование гомологов с четным числом атомов углерода. Обнаружены сложные эфиры тритерпеноидов, стероидов, каротиноидов, скваленов. Легкогидрализуемые и водорастворимые фракции торфа представлены аминокислотами, углеводами, водорастворимыми карбоновыми кислотами. Дана характеристика негидролизующихся веществ (лигнинов), гуминовых веществ торфа. Охарактеризованы фульвокислоты и гуминовые кислоты. Подчеркнута противоречивость сведений о природе биологической активности гуминовых кислот и о структуре различных фрагментов их макромолекулы. Определена перспектива разработки методов повышения биологической активности гуминовых кислот.

Ключевые слова: фульвокислоты, гуминовые кислоты, битумы, торфы, биологическая активность.

FEATURES OF CHEMICAL COMPOSITION OF ORGANIC MASS PEAT AND
BIOLOGICAL ACTIVITY PREPARATIONS BASED THEREON

V.V. PLATONOV, M.N. GOROKHOVA

Tula State University, Medical Institute, Boldin Str., 128, Tula, Russia, 300028

Abstract. The article is devoted to a detailed review of the literature reveals the state of the problem of the chemical composition of organic matter of different peats, as well as the biological activity of preparations on their basis, the role of the latter in the production of ecologically clean agricultural products, medicine and technology. This review presents the study results of the composition of bitumen, peat. It was revealed in the bitumen - the presence of waxes, resins, n-, iso- and cycloalkanes, alcohols, carbonyl compounds, carboxylic acids, steroids. It was found in the n-carboxylic acids the dominance homologue structures with an even number of carbon atoms. It was detected the tritium terpenoids, steroids, carotenoids, squalenes. Easily hydrolysable and water-soluble fractions peat represented by amino acids, carbohydrates, water-soluble carboxylic acids. The characteristics of the non-hydrolysable compounds (lignins), peat humic substances, the fulvic and humic acids are given. The authors emphasize the contradictory information on the nature of the biological activity of humic acids and the structure of the various fragments of the macromolecule. They identified the prospect of the development of methods to increase the biological activity of humic acids.

Key words: fulvic acids, humic acids, bitumen, peat and biological activity.

Органическая масса торфа (ОМТ) характеризуется сложным составом: битумы, гуминовые, фульво- и гиматомелановые кислоты, органические кислоты, аминокислоты, полипептиды, углеводороды, включая n-, изоалканы, циклоалканы, изопреноидные, ароматические спирты, альдегиды, кетоны, ферменты, витамины, антибиотики, липиды, каротиноиды, порфирины, стерины, соединения фенольного характера, углеводы, что является отражением многообразия растительного и животного материала, участвовавшего в торфообразовательном процессе [1-10].

Одной из составляющей ОМТ являются битумы, представляющие многокомпонентную смесь восков, смол, парафинов.

Г. Наумова и др. [11], изучив *битумы* (Б) различных торфов методами ионообменной и *тонкослойной хроматографии* (ТСХ), показали, что нейтральная часть битумов содержит углеводы, сложные эфиры, кетоны, алифатические спирты, стерины; кислотная часть обогащена кислотами изо-и циклического строения. Установлено, что превращения ОМТ в первую очередь связаны с относительным накоплением воскообразных веществ, характеризующихся высокой биохимической устойчивостью. При переходе от сфагнового мха к торфу, а также при увеличении степени разложения последнего, восковые ки-

слоты обогащаются соединениями изостроения при снижении выхода кислот н-строения. В составе Б значительно возрастает содержание стеринов.

П. Белькевич и др. [12] исследовали химический состав свободных кислот спирторастворимой части смолы торфяного воска. Согласно ИК-спектроскопии фракция свободных кислот предположительно состоит из смеси кислот изостроения и небольшого количества кислот с прямой цепью. *Капиллярной газожидкостной хроматографией* (КГЖХ) были идентифицированы кислоты C_{16} - C_{32} , с доминированием гомологов с четным атомом углерода в цепи. В составе непредельных кислот с одной и двумя двойными связями установлено наличие кислот C_{16} - C_{20} , с преобладанием C_{18} .

С целью получения более детальной структурной информации при изучении компонентного состава смолы торфяного воска проводят его разделение на воск, смолу и парафины.

П. Белькевич и др. [13] на колонке с оксидом алюминия раздели торфяные парафины на шесть узких фракций, которые затем дополнительно разделялись ТСХ на силикагеле. В составе отдельных фракций были обнаружены н- и изоалканы, сложные эфиры, β -ситостерин, спирты, кетоны, соединения с сопряженными связями (полиеновые и ароматические структуры), смесь кислот смешанного строения, эфирыкислоты.

Авторы [14] методами *адсорбционной жидкостной хроматографией* (АЖХ) на силикагеле L100/250, КГЖХ, *масс-спектрометрии* (МС), ИК-спектроскопии – подробно изучили состав сложных эфиров спирторастворимой части смолы торфяного воска. Показано присутствие сложных эфиров терпенов, алифатических спиртов н-строения C_{12} - C_{34} , с доминированием C_{18} , C_{20} и C_{22} . Исследование три-терпенов методом МС показало наличие смеси двух стеринов с молекулярными массами 414 (β -ситостерин) и 400 (компастерин). Жирные кислоты представлены алифатическими н-строения C_{16} - C_{32} , с преобладанием C_{23} , C_{25} и C_{27} , и изостроения C_{15} - C_{33} , с преобладанием C_{24} , C_{26} и C_{28} .

Изучению химического состава свободных кислот, выделенных из нейтральной фракции спирторастворимой части смолы торфяного воска, посвящена работа [15]. После ацилирования данная фракция АЖХ на оксиде алюминия (III) была разделена на несколько субфракций, отдельные из которых дополнительно подвергались ТСХ на силикагеле КСК. Согласно данным ИК- и МС-спектроскопии в отдельных субфракциях присутствуют: циклический углеводород $C_{30}H_{50}$ (гексановая фракция), ацетаты свободных алифатических и циклических спиртов (бензол). Методами ГХ и МС-спектрометрии в составе полученных фракций были идентифицированы алифатические спирты н-строения C_{12} - C_{27} , причем преобладали гомологи с нечетным числом атомов углерода. В хлороформной фракции установлено наличие ацетатов циклических спиртов, которые в основном представлены ацетатами стеринов и спиртов изостроения: C_{12} - C_{36} с доминированием четных гомологов C_{26} и C_{28} . Растворимая при температуре $-10^{\circ}C$ часть смолы торфяного воска представлена: углеводородами с три- и дизамещенными ненасыщенными группировками типа скваленов и стероидов, спиртами, насыщенными кетонами, α , β -ненасыщенными эфирами, кетонами, хинонами, оксикетонами, сложными эфирами, ароматическими структурами, отвечающих, вероятнее всего, жирноароматическим, алифатическими кислотами изостроения, эфирыкислотами.

Согласно [16] нейтральную часть бензиновых экстрактов сосново-пушицевого торфа со степенью разложения 40 % составляют: углеводороды, сложные эфиры, карбонильные соединения, алифатические и циклические спирты (стерины), α , β -ненасыщенные карбонильные соединения, красящие вещества, перешедших в экстракты из растений-торфообразователей.

Авторы [17] экстракцией, ионообменной и ТСХ на силикагеле, КГЖХ и ИК-спектроскопией подробно изучили торфяной воск. Кислотная часть воска переводилась в метиловые эфиры, а затем разделялась ТСХ на силикагеле с выделением предельных и непредельных соединений. Метиловые эфиры предельных кислот карбамидом в метаноле делили на алифатические кислоты н-строения, а также изостроения и циклические. КГЖХ в составе первых были идентифицированы компоненты C_{16} - C_{32} ; непредельных кислот с одной двойной связью C_{16} - C_{24} , с преобладанием C_{18} ; непредельных кислот с двумя двойными связями C_{14} - C_{20} , с преобладанием C_{18} . В составе ароматических кислот преобладает бензойная. Нейтральная часть воска представлена углеводородами, сложными эфирами, спиртами н-строения C_{12} - C_{34} , изостроения и циклическими (стеринами) – β -ситостерин, компастерин и другие (12,9%). Согласно КГЖХ во фракции углеводородов присутствуют н-алканы C_{21} - C_{33} , пентациклические $C_{30,31}$ с одной двойной связью (тритерпены и другие). Кроме того, идентифицированы каротиноиды, представленные кислородсодержащими соединениями типа фукоксантинов; эстрогенные вещества фенольного характера. Сложные эфиры состоят из спиртов н-строения C_{12} - C_{34} , стеринов (β -ситостерина и компастерина) и других полициклических спиртов, ароматических кислот (коричная и бензойная), алифатических кислот н-строения C_{16} - C_{32} и изостроения C_{15} - C_{33} .

П. Белькевич [18] в составе экстракта (петролейный эфир - бензол) торфяного воска идентифицировал и выделил в индивидуальном виде циклический кетон – фриделин, циклический спирт – стерин, а также смеси углеводородов различной природы, алифатических спиртов, кетоспиртов, полярных ненасыщенных соединений.

Результаты исследования [19] показали, что в составе фенолсодержащей фракции смолы торфа присутствуют эстрогенные соединения фенольного характера (фенолы с кетогруппой в боковой цепи) и фенолкарбоновые кислоты, а также циклический углеводород $C_{30}H_{50}$.

Н. Жильцов и др. [20] методом *хромато-масс-спектрометрии* (ГХ-МС) исследовали состав кислот низинного торфа Томской области. В концентрате кислот были идентифицированы метиловые эфиры двух- и трехатомных фенолов (C_{11} - C_{12}), метоксифенолкарбоновые кислоты (C_{12} - C_{16}), являющихся важной составной частью гидролизуемых дубильных веществ растительных организмов; нормальные жирные кислоты C_{16} - C_{30} , среди которых доминируют C_{26} - C_{30} , являющиеся компонентами растительных восков; метиловые эфиры двухосновных α , ω -кислот; двухосновные насыщенные и ненасыщенные кислоты состава C_{16} - C_{18} – основные компоненты липидов мембран клеток наземных растительных организмов; оксикислоты C_{16} - C_{18} ; эфир фталевой кислоты.

В нерастворимой в горячем этаноле части смолы торфяного воска П. Белькевич с сотрудниками [21] методами ИК- и УФ-спектроскопии установили наличие сложных насыщенных эфиров, n-алканов, ненасыщенных соединений с сопряженными связями (триены или алкилфенантрены), кетонов, кислот, изоалканов, циклических спиртов.

Л. Иванова [22] делает вывод, что торфяной воск является сложной смесью взаиморастворимых органических соединений, 60-65% которых составляют сложные эфиры высших жирных кислот и спиртов, а 35-40% – свободные кислоты, спирты, углеводороды различного строения и степени насыщенности. Суммарные кислоты состоят из алифатических кислот с прямой (C_4 - C_{28}) и разветвленной цепью. В воске также содержатся оксикислоты жирного ряда, фенолокислоты, прямоцепные алифатические, циклические и терпеновые спирты, стерины, n-алканы C_{15} - C_{33} , изо-, циклоалканы и терпены, что характерно для восков растительного происхождения.

С. Зубко с коллегами [23] в составе углеводородов смолы полукоксования верхового сосново-пушицевого торфа и ее дистиллята (150-350°C) обнаружили ароматические углеводороды; возможно также присутствие алкилированных бициклических ароматических углеводородов с ненасыщенными боковыми радикалами изостроения.

В. Раковский [24] показал, что Б торфов, растворимые в бензоле, состоят из асфальтенов, восков, парафинов и масел. Состав их заметно меняется с возрастом торфа за счет уменьшения смолистой части [25, 26].

По мнению Ф. Кагановича и др. [27] кислоты торфяных смол представляют собой смесь соединений с сильно разветвленным углеродным скелетом.

Проблеме изучения состава липидных компонентов торфяного воска посвящена работа [28]. Методами КГЖХ и МС показано, что в свободных липидных мономерах преобладают n-алканы C_{12} - C_{32} и гидроксипантеновые кислоты. Другие прямоцепочечные липиды, а также стерины и тритерпеноиды присутствуют в меньших количествах. Кислоты и спирты (C_{12} - C_{20}) присутствуют в ОМТ в этерифицированной форме.

ИК-спектроскопия продуктов ожигения торфа показала присутствие в их компонентах свободных и связанных *ОН*-групп, сложных эфиров, алифатических и ароматических кетонов, монозамещенных ароматических углеводородов.

Стероидам торфяного воска посвящена работа П. Белькевича с сотрудниками [30], а [31] – каротиноидам, ксантофилам.

Л. Иванова [32, 33] различными методами хроматографии подробно изучила природу кислот торфяного воска. Были выделены n-жирные кислоты C_{10} - C_{24} , с преобладанием компонентов с четным числом атомов углерода в цепи и, особенно, пальмитиновой и стеариновой. Сделан вывод, что восковыми компонентами являются метиловые эфиры предельных и непредельных n- и изоокислот алифатического ряда. Смоляные компоненты – метиловые эфиры оксикислот и соединений не установленной химической природы.

В [34] сообщается о результатах исследования углеводородов смолы торфяного воска методом КГЖХ. Установлено, что насыщенные углеводороды n-строения представлены C_{21} - C_{33} со значительной долей n- C_{31} ; ненасыщенные углеводороды в основном пентациклические $C_{30}H_{50}$ с одной двойной связью.

Авторы [35] методом ионообменной хроматографии из сырого торфяного воска выделили нейтральные соединения, ИК-спектроскопия которых указала на наличие смеси углеводородов, спиртов различного строения, сложных эфиров и карбонильных соединений. Методом ГЖХ идентифицирована смесь гомологов свободных спиртов n-строения C_{14} - C_{30} ; доминируют компоненты четного ряда, среди которых C_{20} , C_{22} , C_{24} , C_{26} .

В [36] сделан вывод, что ботанический состав торфа существенно влияет на химический состав воска, которые различаются молекулярной массой, степенью окисленности и насыщенности, соотношением соединений различного строения.

Л. Иванова [37] приводит результаты исследования высокомолекулярных жирных кислот сырого торфяного воска. Показано, что в состав восковых компонентов входят оксисмоляные, оксикарбоновые, фенолоксикислоты и другие соединения с эмпирической формулой $(C_{4,2}H_{6,8}O)_3$, $(C_{3,9}H_{6,2}O)_3$; насыщенные n-жирные кислоты C_{13} - C_{24} , олеиновая кислота. В составе смолистой части торфяного воска идентифициро-

ваны насыщенные жирные кислоты с прямой и разветвленной цепью, соответствующих эмпирической формуле $(C_{6,0}H_{10,4}O)_3$ и $(C_{6,5}H_{11,3}O)_3$, состоящей из компонентов C_{10} - C_{24} с доминированием C_{16} , C_{17} , C_{18} , C_{22} , C_{24} . Сделан вывод, что торфяной воск, в основном состоит из свободных кислот и их сложных эфиров (80,7%), из суммарных кислот 27,8% являются насыщенными жирными кислотами, в том числе 24,2% – с прямой и 3,6% – с разветвленной цепью. Остальные (52,9% соединений), по всей вероятности, представляют собой оксикарбоновые, оксисмоляные, смоляные, фенолоксикислоты и другие компоненты, возможно, красящие вещества цветов и плодов растений-торфообразователей. Следует отметить, что между оксикарбоновыми, оксисмоляными и фенолоксикислотами, с одной стороны, и жирными и восковыми, с другой, существует сложноэфирная связь, разрушающаяся в результате реакции омыления. Жирные кислоты по химическому составу являются насыщенными, в основном, n-строения с числом атомов углерода C_4 - C_{28} , с преобладанием C_{16} , C_{18} , C_{20} , C_{22} , C_{24} , C_{26} .

С. Зубко [38] приводит данные о составе углеводов смолы термодеструкции торфа. Предельные углеводороды смолы на 76,4% состоят из n-алканов (C_{10} - C_{27}) и 23,6% – изоалканов; непредельные углеводороды – на 30,6% из n-алканов и на 69,4% – изоалканов. От общего содержания углерода на долю ароматических колец приходится от 56,5 до 63,3%, нафтеновых – от 22,4 до 33,6%, алкильных цепей – от 5,0 до 20,5%. Согласно ИК-спектроскопии фракции ароматических углеводов представляют собой смесь алкилированных соединений с примесью алкилированных бициклических.

Я. Церлюкевич [39] методами ИК-спектроскопии, ГЖХ и МС показано, что спирты торфяного воска представлены алифатическими спиртами n-строения C_{14} - C_{30} , как четных, так и нечетных рядов с доминированием C_{22} , C_{24} , C_{26} . В составе спиртовой части воска из березового торфа обнаружены β -ситостерин и тритерпеновый спирт – бетулин.

Е. Долидович [40] показал, что смолистая часть торфяного воска представлена n-алканами C_{23} - C_{33} с преобладанием C_{29} , C_{31} и C_{33} ; ненасыщенными углеводородами, в основном, пентациклическими $C_{30}H_{50}$ с одной двойной связью, расположенной как в цикле, так и в боковой цепи; стероидными компонентами фенольного характера; обнаружены β -ситостерин и компастерин.

Л. Шеремет [41] показано, что в составе этанольного экстракта смолы торфяного воска присутствуют непредельные кислоты C_{16} - C_{24} с одной двойной связью, а также с двумя двойными связями C_{12} - C_{36} ; алифатические спирты n-строения C_{12} - C_{34} , а также стероидного характера – β -ситостерин и компастерин; алифатические углеводороды n-строения C_{21} - C_{33} ; ненасыщенные, в основном, пентациклические C_{30} - C_{50} с одной двойной связью; ароматические кислоты (коричная, бензойная); алифатические кислоты n-строения C_{12} - C_{36} и изостроения C_{15} - C_{33} .

Авторами [42-44] в составе органической массы сфагновых мхов и торфов были идентифицированы тритерпеновые соединения: тараксерон, тараксерол, α -амирин, β -ситостерол, β -ситостанол, лигноцерол, ванилин, сиреневый альдегид, п-оксисбензальдегид, сфагнол, пигмент сфагнорубин красный, мембранохром антоцианидинового ряда, моносахариды, яблочная и янтарная кислоты, полисахариды.

В экстракте, извлеченном смесью хлористого метилена и ацетона (9:1), из образцов торфа Финляндии, существенно отличающихся по ботаническому составу, методами КГЖХ и МС были идентифицированы, главным образом, длинноцепочечные и жирные ω -оксикислоты, спирты, небольшое количество n-алканов и стиролов [45].

В продуктах ожигения торфа (Израиль) в среде оксида углерода (II) ИК-спектроскопией показано присутствие n-алканов C_{16} - C_{22} , жирных, ω – оксикарбоновых, дикарбоновых и терпеноидных кислот, алифатических спиртов [46].

Группу *водорастворимых* (ВР) и *легкогидролизующих* (ЛГ) веществ составляют продукты, извлекаемые из торфа холодной и горячей водой, а также водорастворяемые вещества процесса гидролиза торфа. К ним относятся сахара, пектиновые вещества, полуклетчатка и клетчатка. Содержание в торфе ВР и ЛГ веществ изменяется суммарно от 6,9 до 63,0 (мас.% от ОМТ), причем с увеличением степени разложения торфа их количество уменьшается для всех типов торфов. Максимальное содержание ВР и ЛГ веществ характерно для мохового торфа (50,0-60,0%), минимальное – для древесного (10,0-20,0 мас.% от ОМТ). Химический состав ВР и ЛГ веществ неодинаков [47, 48].

Использование различных видов хроматографии для анализа ЛГ веществ торфа верхового типа (медиум-торф, комплексный верховой, пушицево-сфагновый) позволило установить в их составе наличие углеводного комплекса пентоз (арабиноза, ксилоза), гексоз (глюкоза, галактоза, манноза) и смеси двух урановых кислот [48, 49]. В составе ЛГ веществ доминирует ксилоза. Для исследованных видов торфа изменение качественного состава моносахаридов при увеличении степени разложения торфа не наблюдалось, но уменьшается выход ВР и ЛГ веществ и одновременно растет содержание ГК. Уменьшение содержания ВР и ЛГ веществ происходит, главным образом, за счет пентоз и урановых кислот [48]. В торфяных гидролизатах содержится значительное количество *редуцирующих веществ* (РВ), выход которых зависит от условий гидролиза. Максимальный выход РВ (до 60 %) достигается гидролизом торфа 70%-ной серной кислотой [50].

Г. Евдокимова и другие [51], выполнив изучение химического состава различных гидролизатов торфа установили, что компонентный состав исходных торфов составил (мас.% от ОМТ) для мочажинного торфа: бензольный экстракт – 3,0; ЛГ – 53,8; РВ в ЛГ веществах – 26,9; *трудногидролизуемых* (ТГ) – 27,0; РВ в ТГ – 25,7; гуминовые вещества + негидролизуемый остаток – 19,2; сумма гидролизуемых – 80,8; сумма РВ в них – 52,6; для комплексно-верхового торфа: бензольный экстракт – 4,5; ЛГ – 42,4; РВ в них – 23,2; ТГ – 23,7; РВ в них – 22,4; гуминовых веществ + негидролизуемый остаток – 33,3; сумма гидролизуемых – 66,1; РВ в них – 45,6. Был определен состав моносахаридов, содержащихся в ЛГ и ТГ веществах, а также вычислено суммарное содержание моносахаридов в торфах. Кроме того, были исследованы аминокислоты ОМТ, извлекаемые при гидролизе 6 н соляной и концентрированной серной кислотами. Степень гидролиза полисахаридов торфа – 71,2-72,3%, содержание РВ и моносахаридов составляло соответственно 66-72 и 50-56% от органического вещества гидролизатов. Выход моносахаридов в субстрат (гидролиз концентрированной серной кислотой) составлял 72,3 и 75,6% от их содержания в торфах. Среди моносахаридов преобладали гексозы – 60-65%. Исходный мочажинный торф содержал 40,9% моносахаридов, в т.ч. 20,1% ЛГ и 20,8% ТГ. Содержание (% от суммарного количества) отдельных моносахаридов составило: глюкозы – 62,0; галактозы – 10,9; маннозы – 7,2; арабинозы – 62,0; ксилозы – 11,0; рамнозы – 4,4. Исходный комплексно-верховой торф содержал 32,8% моносахаридов, в т.ч. 16,9 ЛГ и 15,9 ТГ. Содержание отдельных моносахаров (мас.% от суммарного количества) составило: глюкозы – 55,6; галактозы – 10,5; маннозы – 6,8; арабинозы – 5,4; ксилозы – 14,1; рамнозы – 7,6. Выход гуминовых веществ гидролизатов составил 25,5–28,6 (мас.%); их элементный состав (мас.% *daf*) колеблется в пределах: *C* 46,0-51,5; *H* 5,4–5,8; *N* 0,2-0,3; *O* 42,8-48,4; содержание кислых функциональных групп (%): *COOH* – 14,0-16,5, *ОН*фен. – 1,6-1,9; *ОСН*₃ – 0,5-0,6. Идентифицированы сирингильные и 4-оксифенильные кислоты, ароматические альдегиды (ванилин, п-оксифенальдегид). Суммарное содержание органических кислот (уроновых, летучих с паром, нелетучих) составило 18,5-19,1 (мас.% от органического вещества гидролизата). Среди уроновых кислот обнаружены глюкоуровая и галактуровая, из нелетучих – оксикислоты (яблочная, винная, лимонная, гликолевая), алифатические дикарбоновые *C*₂-*C*₅. В гидролизатах было обнаружено 16 аминокислот (валин, α-аланин, тирозин, аспарагиновая кислота, цистеин, лизин, гистидин, аргинин, серин, глицин, тионин, пролин, лейцин, фенилаланин, глутаминовая кислота). Выход аминокислот (мас.% от ОМТ) при гидролизе 6 н соляной кислотой составил 2,2 (мочажинный торф) и 3,2 (комплексноверховой торф). Количество общего азота – 57,9-62,3 (мас. % от суммарного содержания азота в ОМТ). Кроме аминокислот азот входит в гетероциклические и конденсированные продукты, в т.ч., в гуминовые вещества. Содержание фурановых альдегидов – 0,4-0,5%.

В работе [52] приведены данные качественного и количественного состава продуктов последовательного гидролиза комплексного верховоготорфа 4%- и 80%-ной серной кислотой. Идентифицировано до 95 % веществ, содержащихся в гидролизатах и их отдельных фракциях. В составе моносахаридов гидролизатов как ЛГ (галактоза, глюкоза, манноза, арабиноза, ксилоза, рамноза), так и ТГ (глюкоза, манноза, ксилоза), в преобладающих количествах содержались гексозы, преимущественно глюкоза. Во фракциях органических кислот доминировали лимонная, винная, яблочная, гликолевая, молочная и леулиновая. В составе аминокислот идентифицированы: цистеин, лизин, гистидин, глутаминовая кислота, треонин, α-аланин, пролин, тирозин, валин, β-фенил-α-аланин, лейцины, среди которых преобладали аргинин, глицин, α-аланин, лейцины. Исходя из общего содержания азота в гидролизате можно предположить, что значительная часть аминокислот находится в виде продуктов неполного гидролиза. Сумма обнаруженных в гидролизате ЛГ веществ достигала 80-95%, а ТГ на 98% состояли из моносахаридов.

Авторы [53] изучили полисахариды гемицеллюлоз медиум и комплексно-верхового торфов, предварительно отделив их от других компонентов растительной ткани, обработкой торфа 10%-ной надуксусной кислотой. Выход гемицеллюлозы 68,0-71,5%, в которой, как и исходном торфе определены ВР, ЛГ и ТГ вещества, в т.ч. и РВ, а также негидролизуемый остаток. Соотношение ЛГ и ТГ веществ в гемицеллюлозе такое же, как в исходном торфе (ЛГ в 2 раза больше, чем ТГ). Общий выход сахаров 23,6 (медиум торф) и 18,6 (комплексно-верховой торф), мас.% от ОМТ. ЛГ вещества содержат: глюкозу (6,9 и 5,5), маннозу + арабинозу (1,5 и 1,9), ксилозу (5,0 и 4,2), рамнозу (3,0 и 3,2), мас. %, соответственно для медиум и комплексно-верхового торфа. Выход ТГ веществ – 25,8 и 20,9 мас.%, в т.ч.: глюкоза (20,8 и 18,1); манноза – (0,9 и 1,1); ксилоза (1,0 и 1,4) мас.%, соответственно для медиум и комплексно-верхового торфа. Количество ЛГ редуцирующих веществ выше на 15-25%. В гемицеллюлозе методом декарбонирования были определены уроновые кислоты, содержание которых в исходном торфе 15,7 мас. % от ОМТ, а в гемицеллюлозе остается до 97,4% уроновых кислот, содержащихся в торфе. Для выделения ВР гемицеллюлоз из растительного материала его обрабатывают растворами щелочей разной концентрации. Максимальное количество гемицеллюлоз выделяется 10%-ным раствором КОН (12,5%) и во всех фракциях идентифицированы моносахариды (ксилоза, арабиноза). Гемицеллюлозы торфа представляют собой комплекс полисахаридов различного состава.

При исследовании РВ веществ сфагнового торфа ГХ и МС были найдены жирные кислоты $C \leq 18$, мононенасыщенные жирные кислоты $C16$, $C18$, β-ситостерол, бетулинол, бетулиновая кислота, произ-

водные хромоны; в малом количестве – стериноподобные соединения, *n*-алканы, метилкетоны с длинными цепями, фенолокислоты [54].

Л. Косоногова [55] приводит результаты исследования полисахаридов сфагновых мхов и торфов. Была выделена гемицеллюлоза, выход которой составил 89,8% для магелланикум мха и 84,3% - для апикулятум торфа. Для магелланикум торфа с увеличением степени разложения выход холоцеллюлозы снижается от 85,9 до 69,5%. В продуктах частичного кислотного гидролиза гемицеллюлозы образуются следующие моносахариды: галактоза, глюкоза, манноза, арабиноза, ксилоза, рамноза и небольшие количества фруктозы. Общее содержание урановых кислот в полисахаридах находится в пределах 11,2-23,9%. Входящие в состав полисахаридов галактоза, глюкоза, манноза, арабиноза, ксилоза, рамноза и галактуровая кислота являются характерными структурными единицами пектинов.

К ТГ веществам относится целлюлоза, приобретающая способность растворяться в воде после гидролиза концентрированной кислотой. По данным П. Мэля и А. Горшковой [56], содержание целлюлозы в болотных растениях, в сфагновых мхах 19-22%, в зеленых мхах – около 24%, в травах – от 15 до 35%. Целлюлоза биохимически неустойчива и в процессе торфообразования ее количество закономерно снижается по мере увеличения уровня распада ОМТ. Наиболее быстро снижается содержание целлюлозы у торфа низинного типа, и для торфа низинного типа лесной группы составляет 0,2-0,5%. Мало разложившиеся виды торфа верхового типа могут содержать до 15-20% целлюлозы. В водорастворимых продуктах окисления торфа оксидом азота (IV) были обнаружены одноосновные карбоновые (C_2-C_{19}), дикарбоновые (C_2-C_{10}) и оксикарбоновые кислоты (гликолевая) [57].

Негидролизующие вещества торфа – лигнин растений-торфообразователей и соединения лигниноподобной структуры, кутин, суберин и др. [58]. В отличие от лигнина древесины, лигнин торфа представляет собой остатки растений-торфообразователей, основное количество которых представлено травянистыми растениями [59]. Негидролизующий остаток рассмотрен в работах В. Раковского [59], К. Лебедева [58, 60], С. Манской [61], количество которого в торфе находится в зависимости от степени разложения его. С повышением степени разложения торфа верхового типа содержание лигнина возрастает; при одинаковой степени разложения в низинном торфе лигнина больше, чем в верховом. С увеличением степени разложения торфа в составе лигнина растет содержание углерода. Так, например, лигнин медуум-торфа со степенью разложения 5% содержит углерода 54,7%, а хорошо разложившийся древесный торф – 69,0%. В негидролизующем остатке торфа содержится азот: 1,0-2,7% (по В. Раковскому) и 2,0-6,1% (по К.Лебедеву) [58-60], что отличает его от лигнина древесины, не содержащего азота. По количеству функциональных групп (карбоксильных, фенольных гидроксильных, метоксильных) негидролизующие остатки различных видов торфа заметных отличий не имеют. В осоковом торфе 32,5% составляют вещества кутин-субериновой группы [60]. Содержание в торфе негидролизующего остатка может достигать до 26,0%.

Е. Лукошко и др. [62], изучив физико-химические свойства и состав лигнина тростника и тростникового торфа, показали, что в процессе торфообразования лигнин претерпевает глубокие структурные изменения в направлении окисления и деструкции, наряду с которыми происходят конденсационные процессы, обуславливающие образование высокомолекулярных соединений. Продукты деструкции лигнина принимают участие в образовании ГК. В УФ-спектре диоксанлигнина исчезает п.п. с максимумом при 310 нм, обусловленная наличием в молекулах лигнина растений группировок кониферилового альдегида и гваяцил-кетона, а полоса при 284 и 288 нм (типичная для алкилфенолов) ослабляется, смещается до 282 и на поздних стадиях формирования торфа вообще исчезает; снижается содержание ароматических структур за счет их разрушения, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектре уменьшается интенсивность п.п. ароматических структур ($1600, 1515, 835 \text{ см}^{-1}$), гидроксильных ($3400, 1035 \text{ см}^{-1}$), метоксильных ($1460, 1425, 1125 \text{ см}^{-1}$) и карбонильных ($1660, 1710 \text{ см}^{-1}$) групп; дополнительно появляются карбоксильные группы (1720 см^{-1}) и аминокислоты (1550 см^{-1}); повышается содержание метильных и метиленовых групп ($2935, 2845 \text{ см}^{-1}$) и хиноидных структур ($1670-1700 \text{ см}^{-1}$). Изменение элементного состава диоксанлигнина в торфообразовательном процессе однозначно свидетельствует об его обогащении азотом, содержание которого возрастает существенно. Эти данные согласуются с результатами ИК-спектроскопии (п.п. при 1550 см^{-1}) и позволяют предполагать протекание конденсационных процессов лигнина с аминокислотами, вероятнее всего, по механизму карбониламинной конденсации. В составе продуктов окисления диоксанлигнинов тростника и тростникового торфа обнаружены: сиреневый альдегид, ванилин, *p*-оксибензальдегид; сиреневая, ванилиновая и *p*-оксибензойная кислоты; гваяцильные, сиригильные и 4-оксифенильные производные фенилпропановой структуры. Суммарное содержание идентифицированных альдегидов и кислот, продуктов окисления диоксанлигнина листьев тростника, составило 19,4 %, стеблей тростника – 27,5%. В процессе разложения тростника содержание ароматических соединений уменьшается до 13,9% (торф с $R=20\%$) и в дальнейшем снижается до 9,6%. Сходство состава лигнина и ГК торфа по наличию соединений в продуктах окисления позволяет предположить, что в процессе разложения тростника лигнин принимает участие в образовании ГК.

Исследование растений-торфообразователей: тростник, осока и гипновый мох, и их изменения в процессе гумификации показало, что потери органического вещества при разложении (12 месяцев) тро-

страника составили 53,0%; осоки – 76,0%, гипнового мха – 68,0%. Для всех изученных торфообразователей характерно увеличение соотношения $C:H$ в продуктах гумификации, что указывает на возрастание содержания ароматических структурных единиц, обогащение азотом, лигнином. Абсолютное содержание диоксанлигнинов значительно снижается: в тростнике на 50,0%, осоке – на 75,0%, гипновом мхе – на 45,0%. Значительное снижение содержания диоксанлигнина свидетельствует об интенсивном воздействии микроорганизмов на лигнин на начальных этапах разложения торфообразователей в торфогенном слое. Наряду с этим имеют место и структурные изменения в молекулах лигнина, что подтверждают данные ИК-спектроскопии: некоторое уменьшение содержания ароматических структур ($1600, 1515, 1165, 835 \text{ см}^{-1}$), гидроксильных (1035 см^{-1}) и метоксильных групп ($1465, 1425, 1125, 1090 \text{ см}^{-1}$), увеличение содержания карбоксильных (1720 см^{-1}), метильных и метиленовых групп ($2935, 2845 \text{ см}^{-1}$), появление аминокислот (1540 см^{-1}). За счет конденсации лигнина с аминокислотами в образцах диоксанлигнинов тростника, осоки и гипнового мха увеличивается содержание азота и водорода; содержание углерода изменяется незначительно. При разложении осоки и гипнового мха можно предположить наличие процессов конденсации циклических структур в лигнинах, что объясняет отсутствие факта снижения содержания углерода [63].

В процессе торфообразования образуются сложные органические соединения, объединенные общим названием – гуминовые вещества, на долю которых приходится от 20 до 70 мас. % от ОМТ. В ходе анализа группового состава торфа ГВ разделяют на ГК и фульвокислоты (ФК). Среднее содержание ГК у отдельных видов торфа увеличивается от моховых к древесным группам и от верхового к низинному типам. Пределы содержания ГК для различных видов торфа весьма значительны, что указывает на зависимость их содержания не только от степени разложения и ботанического состава торфообразователей, но и от других причин. Увеличение содержания ГК в торфе сопровождается обязательным снижением выхода ВР, ЛГ и РВ. Содержание ГК изменяется в пределах 5-55 мас. % от ОМТ. Минимальное количество ГК приходится на слабо разложившиеся торфа моховой группы верхового типа. В торфе низинного типа, даже слабо разложившегося, ГК обычно 20-25%. По данным Т.Кухаренко [64] бурые землистые угли содержат 40-80% ГК, бурые блестящие угли – 5-20%, выветрившиеся каменные угли – до 70%, Содержание ФК в торфе обычно изменяется от 10 до 20 мас. % от ОМТ.

Изучению вопросов химического состава ГК, их природы, происхождения, свойств, структурных особенностей отдельных фрагментов, генетической связи с исходным биологическим материалом большое внимание уделяется почвоведом, агрономами, химиками, микробиологами, палеоботаниками [65-78]. Однако до настоящего времени, нет не только общепринятых представлений об их строении, но и не сформированы даже достаточно эффективные научные принципы, следуя которым можно рассчитывать на скорейшее решение этой актуальной проблемы. В то же время, следует отметить, что в последние два десятилетия интерес к ГК вновь возрос. Это вызвано более глубоким пониманием их роли в функционировании различных экосистем, важным значением в поддержании экологической стабильности окружающей среды, а также накоплением обширных сведений об эффективности использования ГК в сельском хозяйстве, медицине и технологических процессах.

Информация о химическом составе и строении ГК формируется на основе данных элементного, количественного функционального, структурно-группового и эмиссионного спектрального анализов, криоскопии, ИК-, УФ-, ^1H и ^{13}C ЯМР-, ЭПР-спектроскопии, различных видов хроматографии, хромато-масс-спектрометрии.

В конце 60-х годов сформировалось однозначное представление о ГК как о природных гетерополиконденсатных, высокомолекулярных соединениях с широким диапазоном молекулярно-массового распределения и двухфазном строении макромолекул, включающих ароматическую «ядерную» часть и периферийные открытые цепи. Это явилось основополагающим принципом для построения модельных молекул ГК.

Общим для ГК различного происхождения является наличие ароматического ядра, карбоксильных и карбонильных групп, гидроксильных спиртового и фенольного характера. Для ГК торфа верхового типа В. Раковский [26] приводит следующее содержание (мас. % daf): $C 59.0-66.8, H 3.4-4.7, N 1.5-2.5$. Согласно данным С. Драгунова и А. Рождественского [79], ГК торфа верхового типа содержат (мас. % daf): $C 56.9-60.6, H 4.5-4.9, N 2.1-3.0$; по Т. Кухаренко [80, 81] ГК торфа верхового и низинного типов содержат (мас. % daf): $C 53,0-59,0; H 5,0-5,7; N 0,7-2,5$. М. Журавлевой [82] сделан вывод о незначительном отличии ГК различных типов торфа по элементному составу; отмечено, что только ГК торфа низинного типа содержат больше азота, чем ГК торфа верхового типа. Согласно [80] между ГК торфов верхового, низинного и переходного типов нет существенной разницы и по содержанию функциональных групп. В изученных видах торфа (11 образцов) содержание карбоксильных групп изменялось в пределах 2,4-3,9, а фенольных – от 3,3 до 3,8 (мг-экв/г).

Для большого числа ГК получены следующие колебания в содержании активных кислородсодержащих групп (мг-экв/г): карбоксильных 2,0-5,0; фенольных гидроксильных 2,5-5,0; хиноидных 0,5-3,0; кетонных 0,6-4,0; альдегидных 0,2-1,5. При гелифильтрации на сефадексах для различных образцов ГК по-

лучены величины молекулярной массы от 5000 до 100000 а.е.м., что является веским доказательством полидисперсности ГК [79, 83].

По *W. Flaig* [84], структурная формула макромолекулы почвенной ГК включает двухядерные ароматические структуры.

Основу структуры молекул ГК, предложенных *У. Фуксом* [85] составляет бензпирен, замещенный функциональными группами, без наличия в структуре алифатических цепей и азота.

Согласно *F. Scheffer* [86], макромолекулы ГК включают гетероциклические пяти- и шестичленные кольца, а также конденсированные системы, различной природы мостики и функциональные группы.

Наличие ароматического ядра в ГК впервые установил *F. Hoppe-Seyler* [87] применив сплавление с концентрированной КОН. Среди продуктов сплава он обнаружил пирокатехин и протокатеховую кислоту. *H. Tropsch, H. Schollenberg* [88] в продуктах щелочного плава ГК идентифицировали и выделили изофталевую, 1,3,5-оксиизофталевую и м-оксибензойную кислоты. На ароматическое строение «ядерной» части макромолекул ГК указывают исследования [89], установившие в продуктах пиролиза ГК значительное количество фенолов. Окисление буроугольных ГК разбавленной $HNO_3(1:1)$ при 90 °С позволило получить смесь бензолкарбоновых кислот и нитрофенолов. В продуктах щелочной плавки были обнаружены индол, скатол, производные пиррола, что указывает на присутствие в макромолекулах ГК ароматических аминокислот, а также производных полифенолов и протокатеховую кислоту, пирогаллол. Окислением $KMnO_4$ в щелочной среде, с идентификацией полученных индивидуальных кислот методом ГЖХ, показано, что в основном образуются три- и тетрабензолкарбоновые кислоты, но не меллитовая, т.о. в структуре ГК отсутствуют высококонденсированные ароматические ядра [90]. Гидрогенизация над никелем, а затем над медно-хромовым катализатором и характеристика полученных углеводов методом *n-d-M* показали, что в среднем на молекулу ГК приходится от 2,3 до 5,2 ароматического ядра. Их содержание в структуре углеводов составляет 20-22%, остальное - алициклические и алифатические углеводороды [91].

При кислотном гидролизе ГК 25%-ной H_2SO_4 были обнаружены амиды, моно- и диаминокислоты, причем соотношение этих групп соединений характерно для типичных белков животного и растительного происхождения. Были идентифицированы аминвалериановая, аспарагиновая, глутаминовая кислоты, тирозин, пролин и гистидин. Исходя из наличия в молекуле ГК ароматического ядра и азотсодержащих органических соединений, сделано предположение, что ГК являются продуктами конденсации полифенолов с аминокислотами, в которых допустимы различные формы связи реагирующих компонентов [92, 93].

По данным *Т. Кухаренко* [94-96], в основе структурных звеньев ГК лежат конденсированные системы, включающие кислород-, азот- и серусодержащие гетероциклы, нафтеновые фрагменты. Связь между ядрами, к которым присоединены алифатические боковые цепи, осуществляется посредством кислородных мостиков или других гидролизуемых связей. Возможны алифатические метиленовые мостики, а также прямое соединение ядер. ГК рассматриваются как гетерополиконденсаты, так как их основные ароматические структурные единицы, связанные атомами кислорода, даже одного происхождения, неоднородны. Они различаются характером и соотношением гетероциклов, природой боковых цепей и функциональных групп.

М. Кононов [97] на основании данных гидролиза ГК заключает, что азот в черноземах преимущественно представлен в периферийных цепочках, а также расположен в мостиках, соединяющих ароматические ядра. В меньшей степени он концентрируется циклическими формами.

И. Курбатов [98] характеризует ГК торфа как систему полимерных рядов, состоящих из протеинов и продуктов их биохимического распада, соединившихся с продуктами окисления лигнина. Наиболее вероятными предшественниками основной массы ГК являются лигнокислоты, продукты окислительного разрушения лигнина грибными организмами.

С. Драгунов [82, 93, 99], обобщив данные элементного и функционального состава, криоскопии, сделал вывод, что кислород в ГК, наряду с функциональными группами, входит в состав гетероциклов и частично простых эфирных связей. Им предложены эмпирические структурные формулы ГК, выделенных из торфа и чернозема. Они изоструктурны и состоят из шести гексагональных циклов, расположенных в одной плоскости, к которым присоединены боковые группы. С точки зрения функциональных групп ГК представляют собой оксикарбоновые кислоты. Азот может входить как в циклические структуры, так и в боковые цепи, замещающих ядра молекулы. Характерной чертой ГК чернозема считается наличие в молекуле большого количества двойных связей, имеющих хиноидное расположение. В состав молекулы ГК торфа входит кольцо, похожее на оксифлавоны, и группировки о-хинонов. Общим для всех ГК является присутствие двух- и трехатомных фенолов [92].

В основе формулы ГК, предложенной *Р. Христаном* [100] лежат 4- и 5-замещенные изолированные бензольные кольца, связанные друг с другом через пары (в о-положении) алифатических мостиков C_2 и C_5 .

Согласно *Х. Тиле* и *Х. Кеттнеру* [101] ГК – это полимерные коллоидные вещества, состоящие из полиструктурных полимеров, образованных из моноструктурных единиц. Моноструктурная единица ГК,

по их данным, состоит из ядра, цепочки - мостика, функциональных групп, но не содержит алифатических цепей.

В синтезе мономеров структурной модели ГК, предложенной В. Раковским [102], принимают участие гексозы, пентозы и уроновые кислоты, несущие карбоксильные группы. Сочетание этих углеводов дает шесть структурных типов ГК с молекулярной массой от 210 до 254 а.е.м. При молекулярной массе условного блока 1400 а.е.м., число мономеров составляет от 5 до 7.

В. Раковский делает заключение, что ГК являются дифуранбензолами. По данным Т. Гопоненкова и Л. Шацмана [103], в состав ГК входит до 13 аминокислот, а С. Майская [104] также отмечает наличие в макромолекулах ГК азотсодержащих структур.

Обобщение данных химического, рентгеноструктурного и спектрального анализов позволило В. Касаточкину с сотрудниками [105-107] установить некоторые принципиально общие черты ГК почв, торфа и углей. Рентгеноструктурный анализ свидетельствует о наличии в составе молекул ГК атомных сеток ароматического углерода и неорганизованного в ароматические сетки углерода, входящего в состав боковых разветвленных цепей линейно полимеризованных атомов углерода. ГК различных видов топлив при общих принципах строения различаются размером ароматических ядер, количеством и природой боковых цепей.

УФ-спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой областях ГК позволили установить наличие систем двойных сопряженных связей. В цепи сопряжения принимают участие кислородсодержащие, особенно, хиноидные группы. ИК-спектроскопией в составе ГК обнаружены замещенные и конденсированные ароматические циклы, эфиры, спиртовые и хиноидные группы, алифатические цепи, двойные конъюгированные связи. Спектры ЭПРГК дают узкий синглетный сигнал при д-факторе, характерном для неспаренного электрона свободных радикалов. Сделан вывод о наличии в молекулах ГК стабильных свободных радикалов ароксильного и семихиноидного типов, причем не каждая молекула содержит стабильный свободный радикал [108].

И. Комиссаров и Л. Логинов [109], изучая молекулярную структуру ГК почв, торфов и углей методом ЭПР, также обнаружили их парамагнетизм, обусловленный, по-видимому, наличием делокализованных электронов в составе свободных радикалов семихиноидного типа. Определенный вклад в повышение уровня парамагнетизма дает рост содержания ароматических полисопряженных ядер, а также функциональных групп, вследствие возрастания эффективности молекулярных взаимодействий, обусловленных водородными связями [110, 111]. Сделан вывод [112-114], что в целом макромолекулы ГК характеризуются статистически непрерывным набором различных структурных единиц, неоднородных по размерам конденсированных ароматических ядер из 5-6 бензольных колец, длине и составу соединительных звеньев, а также и периферийных, нерегулярных структурных элементов. При двухфазном строении ГК содержащийся в них углерод находится в двух формах - ароматического с sp^2 -валентными электронами и алифатического с sp^3 -гибридизированными электронными орбиталями. Ароматический характер полициклических ядер и сопряженная связь в соединительных звеньях между ними, обуславливает копланарность макромолекул ГК. Важнейшая роль сопряженных связей в формировании свойств ГК была отражена авторами в предложенной структурной схеме отдельного фрагмента ГК. Носителями специфических свойств ГК служат конденсированные ароматические ядра, соединенные друг с другом через цепи, имеющие достаточное сопряжение углерод-углеродных и других связей, обеспечивающих свободное перераспределение электронной плотности в пределах всей макромолекулы. Периферийные, нерегулярные структурные элементы-переменные компоненты, которые могут быть, а могут и не быть в составе макромолекул. Строение макромолекул не является строго стабильным, оно подвержено статистическим флуктуациям. Расстояние между ароматическими ядрами в макромолекулах можно оценить 3,8-3,9 Å. Молекулярная масса «первичного» фрагмента около 1000 а.е.м., а линейные размеры 14x20 Å. Вся макромолекула, состоящая из таких фрагментов, способна образовывать лентообразные цепи шириной около 20 Å. В твердом состоянии плоские молекулы «упакованы» в пачки по несколько слоев, что является локальным проявлением частичной упорядоченности при межмолекулярном взаимодействии.

Одной из наиболее современных формул ГК является схема структурной ячейки, предложенной Д. Орловым [115-117], которая не предусматривает наличия многоядерных конденсированных ароматических систем. Между тем, присутствие ароматических полициклов в составе макромолекул ГК было доказано экспериментально восстановлением их цинком [118, 119] и флуоресцентной спектроскопией [120]. Кроме того, существует мнение [121], что в спектрах ^{13}C ЯМР сигнал с химическим сдвигом 130 ppm обусловлен стабильными ароматическими системами. Несмотря на отсутствие прямых доказательств, в формуле Д. Орлова очень логичным представляется нахождение азотсодержащего структурного фрагмента феноксазоновой природы, являющегося производным феноксазина, который определяет хромофорную часть антибиотика актиномицина, продуцируемого грибами, широко распространенными в природе.

Современные методы анализа: ЯМР-спектроскопия с кроссполяризацией и вращением образца при магических углах, ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием, высокоэффективной жидкостной и

тонкослойной хроматографии, электронной микроскопии, хромато-масс-спектрометрии позволили существенно углубить наши познания о химическом составе ГК.

Исследование ГК, выделенных из разных генетических видов торфа, методами ^{13}C ЯМР-спектроскопии и пиролизической масс-спектрометрии позволило установить, что содержание ненасыщенного углерода ароматических и олефиновых структур составляет 43-46%; углерода насыщенных углеводородных цепей 22-28% и 27-35% углерода входит в различные кислород- и азотсодержащие фрагменты алифатической природы; из них 11-12% - в карбонилсодержащих группах. Ароматический углерод входит, преимущественно, в состав бензольных структур с различной степенью замещения. Установлено наличие фурановых, пиррольных, а также би- и трициклических ароматических фрагментов типа бензо- и дибензофурана, нафтен- и динафтенбензолов, нафталина, фенантрена, флуорена и других, замещенных длинными полиметиленовыми цепями. Судя по динамике выделения летучих продуктов в процессе пиролиза, структурные единицы в пиролизуемой части макромолекул ГК соединены, преимущественно, энергетически однородными связями, разрыв которых происходит в узком температурном интервале с максимальной скоростью при 430°C . Делается вывод, что ароматическая структура торфяных ГК в значительной степени определяется содержанием и структурой лигнина растений-торфообразователей [104, 117, 122]. Данный вывод о особой роли лигнина в формировании химического состава ГК, подтвержден их изучением ИК- спектроскопией [123, 124]. ИК-спектр лигнина более других биополимеров похож на ИК-спектр ГК.

В ИК-спектрах ГК практически всегда присутствуют две полосы обусловленные поглощением электромагнитных колебаний ароматических $\text{C}=\text{C}$ -связей при 1610 и 1510 см^{-1} . По относительной интенсивности этих полос можно оценить роль ароматических структур в построении ГК. Хорошо проявляются два максимума при 2920 - 2850 см^{-1} , которые определяются валентными колебаниями алифатических радикалов боковых цепей. Полоса с максимумом при 1460 см^{-1} обусловлена деформационными колебаниями CH_3 - и CH_2 -групп в алифатических структурных элементах. Интенсивная п.п. с максимумом 3400 - 3500 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями гидроксильных групп алифатического и ароматического характера, связанных водородными связями. Наличие этих же групп в структуре ГК определяет поглощение в областях 1270 - 1220 и 1170 - 1040 см^{-1} . В ИК- спектре ГК имеется интенсивная п.п. с максимумом при 1720 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями $\text{C}-\text{O}$ -связей в карбоксильных группах. Валентные колебания сопряженных $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}$, а также $\text{C}-\text{O}$ -связей в амидных группах обуславливают интенсивную п.п. с максимумом 1630 см^{-1} . На присутствие аминов и амидов указывает п.п. в области 1560 - 1520 см^{-1} . Полосы в области 1150 , 1100 и 1050 см^{-1} относятся обычно к третичным, вторичным и первичным группам $\text{C}-\text{OH}$ спиртов. Значительный вклад в поглощение в этой области могут составлять углеводы, входящие в состав ГК в виде моно-, олиго- и (или) полисахаридов [124, 125].

Основу ИК-спектра лигнина составляют интенсивные п.п. 2930 , 2860 , 1710 , 1610 , 1515 см^{-1} , а также средней и слабой интенсивности при 1455 , 1425 , 1380 , 1270 , 1220 , 1035 см^{-1} . Полосы в области 1800 - 1400 см^{-1} хорошо выражены для лигнина, с четкими максимумами ароматических $\text{C}=\text{C}$ - связей при 1610 , 1515 см^{-1} : в спектрах ГК они не всегда проявляются так ЧЕТКО. Валентными колебаниями групп CH_2 - и CH_3 -обусловлены полосы при 2930 , 2860 см^{-1} , а их деформационные колебания – при 1455 , 1425 , 1380 см^{-1} . Полоса карбонильного поглощения при 1710 см^{-1} обусловлена в основном валентными колебаниями $\text{C}=\text{O}$ альдегидов, кетонов и, в меньшей степени, карбоксиллов. В длинноволновой области спектра полоса при 1270 см^{-1} относится к колебаниям $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -связей метоксильных групп; при 1220 см^{-1} - колебаниям $\text{C}=\text{O}$ и полоса при 1035 см^{-1} обусловлена $\text{C}-\text{OH}$ первичных спиртов [124, 125].

К устойчивым органическим соединениям, являющимся предшественниками ГК, относится также целлюлоза. ИК-спектр целлюлозы характеризуется п.п. при 3360 , 2910 , 1735 , 1650 , 1440 , 1380 , 1250 , 1160 , 1055 - 1030 , 900 см^{-1} . Полоса 1650 см^{-1} вызвана группами – OH адсорбционной H_2O ; полосы с максимумами при 2910 , 1440 , 1380 , 900 см^{-1} – валентные и деформационные колебания CH -, CH_2 -; сильное поглощение при 1160 и 1055 - 1030 см^{-1} относятся к поглощению $\text{C}-\text{O}$; $\text{C}-\text{C}$, кольцевых структур и деформационных колебаний – CH_2OH [126].

Водорастворимую фракцию ГК представляют ФК, являющиеся предшественниками в процессе углеобразования, синтезируясь на начальной его стадии.

А. Возбуждая [103, 127] относит ФК, так же как и ГК, к высокомолекулярным соединениям. В ФК, по данным ИК-спектроскопии имеются ароматические и алифатические фрагменты, в элементном составе меньше углерода (47-49%), но больше кислорода (42-44%); идентифицированы карбоксильные, фенольные, спиртовые и метоксильные группы.

Согласно В. Раковскому [128], ФК можно рассматривать как вещества, образованные преимущественно из пентоз и уроновых кислот, ароматизация которых приводит к получению алкилфенолов, затрудняющих образование многоядерных продуктов конденсации.

Авторы [129], изучив ФК, выделенные из различных генетических видов торфа, установили, что содержание ароматического и олефинового углерода в них составляет (20-40%); углерода алифатического и связанного с кислородом и азотом (44-65%), насыщенных углеводородных цепей (15-16 %), в карбо-

нилсодержащих группах (22-28%). Углеводородная часть ФК представлена преимущественно короткими разветвленными цепями; содержание ароматических, особенно, конденсированных структур, весьма незначительно. Макромолекулы ФК обогащены углеводными и полипептидными фрагментами, кислородсодержащими функциональными группами; характеризуются большим разнообразием форм связей.

Изучение почвенных ФК методами ИК- и УФ-спектроскопии показало, что ИК-спектры ФК, в отличие от спектров ГК, не содержали п.п. в области 2920-2860 см^{-1} (алифатические CH , CH_2 и CH_3 -группы) и 1700-1750 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ карбоксильных групп). В спектрах ФК присутствовали п.п. при 600-750 см^{-1} , указывающие на присутствие $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ и полисахаридов. Основными п.п. в УФ-спектрах ФК и ГК были полосы 220-360 нм, указывающие на наличие $\text{NH}_2\text{-NH-}$, CO-CH_3 , -O- , -COOH и ряда ароматических колец [130].

Авторы [131] характеризуют ГК как группу оксикарбоновых кислот, объединенных общим принципом строения, но различающихся в широких пределах по составу в зависимости от состава исходного биологического материала. ГК содержат конденсированные ароматические ядра, связанные участками неароматического характера: кислородные и метиленовые мостики, гетероциклы, алициклические ядра и другие. Растворимые фракции ГК обогащены алициклическими и алифатическими структурами, а нерастворимые – хиноидными и ароматическими. В состав ФК входят: щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая, адипиновая, бензойная, фталевая, гемимелитовая, тримеллитовая, пиромеллитовая, меллофановая, прениловая, бензолпентакарбоновая и меллитовая, а также ароматические и алифатические оксикислоты.

Г. Евдокимова [132] сообщает, что исследованный ею верховой сфагновый торф низкой степени разложения содержит до 25 мас. % гуминовых веществ, гидролизаты которых были обогащены моносахаридами (4,1), органическими кислотами (1,5), фурановыми альдегидами.

Е. Лукошко и Н. Яновская [133] подробно изучили ГК, извлеченные из осокового, тростникового и ольхового торфа. Содержание ГК максимально для ольхового (39,4) и минимально для осокового (26,4 мас.% ОМТ) торфа; ольховый торф содержит меньше углерода (52,6), чем осоковый (55,7 мас.% *daf*), но большее количество H (5,3), N (3,4) и O , S (38,7), чем осоковый (H 4,9, N 3,0, O , S 36,4). Содержание функциональных групп: -COOH , OH- фенольных, -OCH_3 в ольховом торфе также ниже, чем в осоковом и составляет 5,7; 3,2; 2,5 против 6,4; 3,4 и 3,0 мг-экв/г, соответственно. В ИК-спектрах ГК обнаружены п.п. 3350, 2880, 1720, 1670, 1610-1620, 1540, 1520, 1460, 1420, 1270-1050, 840 см^{-1} , что свидетельствует о присутствии соединений алифатического и ароматического характера. Изучение ГК методами деструкции, гидролиза 5%-ной серной и 20%-ной соляной кислотами, а также окислением нитробензолом в щелочной среде показало, что ольховый торф содержит меньшее количество РВ, ЛГ, моносахаридов, чем осоковый и большее количество ТГ веществ и суммы α -аминокислот. Установлено, что в состав сернокислотных гидролизатов ГК входят следующие моносахариды: рамноза, ксилоза, арабиноза, манноза, глюкоза, галактоза, суммарное количество которых составляет 2,0-2,6%. В состав солянокислых гидролизатов ГК входят следующие α -аминокислоты: алифатические (глицин, аланин, валин, лейцин, аспарагиновая, глутаровая, глутаминовая, лизин, аргинин, серин, треонин, цистеин); ароматические (фенилаланин, тирозин); гетероциклические (пролин, гистидин). Суммарное содержание α -аминокислот составляет 7,0-10,0%. Обнаружение в гидролизатах ГК моносахаридов и аминокислот позволяет констатировать, что углеводы и полипептиды являются составной частью белка торфа и связаны в них химическими связями. Бумажная хроматография и УФ- спектроскопия продуктов окислительной деструкции ГК позволили установить в их составе наличие сиреневого альдегида, ванилина, p - оксibenзальдегида, сиреневой, ванилиновой и p -оксibenзойной кислоты, в количестве 3,3-5,4%. Сделано предположение, что в состав исследованных торфов входят гваяцильные, сирингильные и 4-оксифенольные производные, имеющие фенилпропановую структуру. Фенилпропановые структуры являются основными структурными элементами лигниновых веществ разных растений. В состав лигнина ольхи и ГК ольхового торфа входят одни и те же производные одно-, двух- и трехатомных фенолов, но в различных количествах.

О. Мазина с коллегами [134] изучили термическое разложение ГК тростникового и пушицевого-сфагнового торфа. Установлено, что для ГК верхового торфа характерна меньшая термическая устойчивость, что проявляется в образовании большого количества летучих продуктов и сдвиге интервалов их выделения в область более низких температур. Приводятся характеристики исходных торфов и ГК. ГК пушицевого-сфагнового торфа: элементный состав (мас.% *daf*): C 61,2; H 4,7; N 1,3; O+S 32,8; содержание функциональных групп (мг-экв/г): -COOH 2,8; -OH 5,2; -OCH_3 1,6. ГК тростникового торфа: элементный состав (мас.% *daf*): C 60,7; H 4,6; N 3,5; O+S 31,2; содержание функциональных групп (мг-экв/г): -COOH 3,1; -OH 4,5; -OCH_3 2,5.

В [135] рассмотрен процесс ионизации ГК, рассчитаны константа ионизации кислых функциональных групп и электростатическая свободная энергия микроионов ГК, показана зависимость способности ГК к депротонизации от степени нейтрализации их щелочью. Приведены характеристики ГК трех образцов. ГК-1 со средней молекулярной массой 18000 содержат (мас.% *daf*): C 61,1; H 3,76; N 3,1; O 31,95; -COOH 3,00; OH- фенольные 2,28, мг-экв/г. ГК-2 со средней молекулярной массой 64000 содер-

жат (мас.% *daf*): C 52,18; H 4,89; N 3,80; O 39,13; -COOH 2,34; OH-фенольные 2,29, мг-экв/г. ГК-3 со средней молекулярной массой 100000 содержат (мас.% *daf*): C 45,83; H 4,87; N 4,86; O 44,44; -COOH 1,84; OH-фенольные 2,28, мг-экв/г.

Е. Лукошко и В. Раковский [136] описывают исследования состава фракций гумуса ольхового торфа методом окислительно-гидролитической деструкции минеральными кислотами. Показано, что в состав гидролизатов входят: галактоза, глюкоза, манноза, арабиноза, ксилоза, рибоза, рамноза; преобладают гексозы; содержание маннозы и рибозы колеблется незначительно. Кроме того, в гидролизате были обнаружены 15 α -аминокислот: алифатические (глицин, аланин, валин, лейцин, аспарагиновая, глутаминовая, лизин, аргинин, серин, трионин, цистеин); ароматические (фенилаланин, тирозин); гетероциклические (пролин, гистидин).

Авторы [137] приводят результаты изучения молекулярной структуры свойств ВР продуктов окислительной деструкции ГК торфов (осоковый, тростниковый, пушицевый) пероксидом водорода в щелочной среде методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Показано, что окислительная деструкция приводит к деструкции алифатических мостиков в макромолекулах ГК. ВР продукты представляют собой сложную смесь высокоокисленных фрагментов ГК, сохраняющих их генетические особенности. Они характеризуются высоким содержанием ароматического углерода, представленного структурами типа бензолкарбонных кислот.

В [138] рассматриваются результаты окислительной деструкции ГК осокового, тростникового и пушицевого видов торфа пероксидом водорода в щелочной среде. Методами термического и химического анализов, пиролизической масс-спектрометрии, ИК- и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, гельхроматографии установлено, что твердый остаток окисления ГК и ВР- вещества представляют собой достаточно крупные фрагменты макромолекул ГК, сохраняющие генетические особенности последних. Ароматические продукты пиролиза представлены моно-, би- и трициклическими соединениями; преобладают бензол и его гомологи. Обнаружены: фенолы, фураны, пирролы; бензо- и дибензофураны, дифениловые эфиры, углеводороды, в том числе нафтен- и динафтенбензолы, аценафтенны, фенантрены. Пиролизаты окисленных ГК содержат меньше низкомолекулярных кислородных соединений по сравнению с ГК, но больше ароматических, в частности, фенольных, би- и трициклических. Первое означает, что окисление ГК приводит к потере части легкоокисляемых структур; второе может быть связано как с относительным обогащением окисленных ГК некоторыми ароматическими фрагментами, так и с уменьшением их термоустойчивости в результате ослабления связей между ароматическими структурными единицами за счет окисления. Пиролизаты ВР веществ содержат значительно больше газообразных низкомолекулярных кислородных соединений, а также гораздо меньше ароматических веществ, особенно, би- и трициклических, по сравнению с исходными и окисленными ГК. ИК-спектры окисленных ГК осокового и тростникового видов торфа мало отличаются от ИК-спектров исходных ГК. Можно отметить лишь небольшое возрастание интенсивности п.п. насыщенных алифатических цепей ($2920\text{--}2860\text{ см}^{-1}$), азотсодержащих ($1650, 1540\text{ см}^{-1}$) и эфирных (1130 см^{-1}) групп, а также некоторое уменьшение п.п. сопряженных связей ароматических структур (1610 см^{-1}). ИК-спектры пушицевого торфа свидетельствуют о гораздо более интенсивном воздействии окислителя на исходную структуру ГК, связанное с резким уменьшением содержания сопряженных ароматических структур и возрастанием количества насыщенных углеводородных цепей, что согласуется с данными ^{13}C ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектрах ВР веществ ГК всех видов торфа присутствуют п.п. гидроксильных групп различного характера, связанных водородными связями ($3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$), ароматических структур ($1630, 1510, 720, 780, 840\text{ см}^{-1}$), эфирных и спиртовых гидроксильных групп ($1130, 1080, 1050\text{ см}^{-1}$), а также интенсивные п.п. карбоксильных и карбонильных групп ($1730, 1420, 1240\text{ см}^{-1}$). Кроме того, в ИК-спектрах ВР веществ ГК осокового и тростникового видов торфа наблюдается п.п. азотсодержащих фрагментов и слабая п.п. насыщенных алифатических цепей. Твердые продукты окисления ГК по сравнению с исходными ГК обогащены метоксизамещенными фенольными и трудноокисляемыми азотсодержащими фрагментами, длинными полиметилловыми цепями, спиртовыми и эфирными группами. По-видимому, они являются промежуточными продуктами гумификации растительных биополимеров, малоизмененными макромолекулами лигнина и его производных, которые связаны с углеводородными цепями жирных кислот и азотсодержащими структурами.

В работе [139] Т. Кухаренко обобщает имеющиеся сведения о ГК. Это полидисперсные системы, т.к. в зависимости от величины *pH* извлекающего средства, ГК разделяются на фракции. Содержание активных кислородных групп в ГК колеблется (мг-экв/г): -COOH 2,0-5,0, OH-фенольные 2,5- 5,0; СО-карбонильные (кетонов) 0,6-4,0; хиноидные 0,5-3,0; карбонильные альдегидов 0,2-1,5, присутствуют простые эфирные связи. В среднем на молекулу приходится 2,3-5,2 ароматических кольца; ядра конденсированные, имеются системы двойных сопряженных связей. В цепи сопряжения молекул ГК принимают участие кислородсодержащие, особенно, хиноидные группы. ИК-спектроскопия позволила обнаружить в ГК конденсированные и замещенные ароматические фрагменты, спиртовые гидроксилы, алифатические цепи, внутри - межмолекулярные водородные связи, свободные радикалы арильного и семихиноидного типов, что подтверждено ЭПР-спектроскопией. На основе данных ^{13}C ЯМР и ИК-спектроскопии, количе-

ственного функционального анализа интерпретировано содержание в ГК и ФК различных функциональных групп, вероятные их превращения с термодинамическим обоснованием, а также построены физико-химические модели процесса термического разложения групповых составляющих [140].

Л. Попова [141] в составе отдельных фракций торфяных ГК идентифицировала: галактозу, глюкозу, маннозу, арабинозу, ксилозу, рибозу и рамнозу. Количественный анализ показал, что моносахариды составляют примерно половину от общего содержания РВ (44,7-54,7%); количество Д- глюкозы максимально (38,0-43,5%); гексозы составляют (60,4-70,0%), пентозы (30,0-39,6%). Сопоставление ИК-спектров фракций ГК и соответствующих им ФК говорит об общих принципах строения этих соединений. Однако имеются и определенные различия в структуре их молекул. ИК-спектры ФК отличаются большей интенсивностью в области поглощения спиртовых гидроксильных групп (1030 см⁻¹ – первичные; 1075 см⁻¹ – вторичные и 1180 см⁻¹ – третичные спирты); сравнительно меньше интенсивность п.п. 1600 см⁻¹ и большая 2900 см⁻¹, соответствующих ароматическим и алифатическим фрагментам. Следовательно, в структуре ФК алифатический углерод играет более значительную роль. Приведены возможные гипотетические структурные формулы отдельных фракций ГК переходного древесно-сфагнового торфа.

Торф является богатым потенциальным источником биологически активных веществ, относящихся к разным классам химических соединений. Наиболее представительную группу биологически активных веществ торфа составляют ГК. Способность ГК оказывать благоприятное влияние на рост и развитие растений была обнаружена К. Нефедовым [142] и неоднократно подтверждалась И. Тюриным, С. Ваксманом и другими [143, 144]. Весьма детально вопрос о биологической активности ГК был изучен Л. Христовой с соавторами [145-147], которые показали, что ГК влияет на общий ход обмена веществ в растениях и, в особенности, на процессы дыхания и роста. В [148, 149] показано, что под действием ГК у растений активизируется корнеобразование, за счет изменения селективности протоплазматических мембран, усиливается поступление воды и элементов питания. Исследованиями А. Горовой [150, 151] доказано, что ГК положительно влияют на все фазы митотического цикла клеток и вызывают увеличение значений митотического индекса в 1,5 раза. Авторы [152, 153] показали, что ГК усиливают поглощение кислорода, активизируют ферментные системы (каталазы, пероксидазы, амилазы, инвертазы, альдолазы и др.) и углеводный обмен, образование хлорофилла, увеличивают содержание сахаров и белка в сельскохозяйственной продукции. ГК снимают отрицательное воздействие высоких доз минеральных удобрений [154], ослабляют вредное воздействие на растения почвоутомляющих веществ и радионуклидов, повышают устойчивость растений к токсическому действию тяжелых металлов [153], помогают снятию токсикозов у растений [153].

По вопросу природы биологической активности ГК, ее взаимосвязи со структурой отдельных фрагментов молекул последних, в литературе встречаются немногочисленные и крайне противоречивые сведения. У.Флайг [153, 155] считает, что физиологически активным началом в молекулах ГК являются о-хиноны, выполняющие роль дегидраз в окислительных процессах клетки и участвующие в формировании ауксиноподобных ростовых стимуляторов. По мнению Л. Пивоварова [156], ведущая роль в биологической активности принадлежит ядерной части молекул ГК. В то же время в [157] показано, что в составе почвенного гумуса ГК обладают более высокой биологической активностью. Авторы [158, 159] полагают, что БА ГК зависит от содержания карбоксильных и гидроксильных функциональных групп в структуре молекул ГК. В. Цыпленков и С. Чуков [160, 161] сделали вывод, что наиболее объективным показателем общего уровня биологической активности и биотермодинамической устойчивости ГК, является их парамагнитная активность, под которой понимается концентрация свободных радикалов органической природы.

Данный вывод находит подтверждение в работах И. Комиссарова [162, 163] и С. Алиева [164, 165], установивших взаимосвязь биологической активности ГК с их парамагнитными свойствами, однако они не приводят каких-либо количественных параметров этой зависимости. С. Чуков, Талашкина, М. Надпорожская [166] вывели уравнение регрессии зависимости биологической активности ГК чернозема и серых лесных почв от концентрации парамагнитных центров, имеющее следующий вид: $BA = 0.31 + 0.0014 \cdot KPMЦ$, где: БА – биологическая активность; КПМЦ – концентрация парамагнитных центров.

На КПМЦ в молекуле ГК и их БА значительное влияние оказывают биогидротермические условия гумусообразования. Низкая парамагнитная и БА ГК могут отчасти обусловлены относительным доминированием в молекулах последних алифатической составляющей, что подтверждается ¹³C ЯМР-спектроскопией: отношение «ароматического» углерода к «алифатическому».

В. Круглов, Е. Маякова, В. Раковский [167] считают, что БА ГК определяется наличием в них полифенольных и хиноидных групп, а карбоксильные – обуславливают растворимость ГК в водных растворах щелочей. Установлено, что БА различных ГК зависит от строения соединений, определяющих их состав и физико-химических свойств. Основополагающим в оценке такой активности ГК является утверждение, что они как оксифинонкарбоновые структуры, находясь в иондисперсном состоянии, могут проникать в растение и принимать участие в окислительно-восстановительных процессах клетки, поло-

жительно влияя на биоэнергетику растительного организма, ускоряя синтез белков. Это в конечном итоге повышает урожайность и улучшает качество сельскохозяйственной продукции. Кроме того, благодаря особенностям своего строения ГК способствуют поступлению минеральных веществ в растение, структурообразованию почвы, а также стимулируют рост и жизнедеятельность микроорганизмов [168].

С применением 15 штаммов грамм-положительных и грамм-отрицательных бактерий были изучены антибактериальные свойства ГК, извлеченных водным раствором гидроксида натрия из польских торфов [169]. Показано, что при концентрации 200-1000 мг/м³ ГК обладают заметным бактериостатическим действием в отношении грамм-положительных бактерий, которое обусловлено ароматической структурой ГК, наличием карбоксильных групп. Сделан вывод, что ГК могут определять тип и концентрацию бактерий в среде торфяной залежи, влияя на скорость и направление биохимических преобразований органического материала торфообразователей.

В [170] изучены ИК-, ЭПР- и ¹H ЯМР-спектры различных фракций торфа Польши. Фракции содержат смесь углеводов, аминокислот, пептидов, гуминовых кислот, которые *in vitro* стимулируют ферментативные системы, ответственные за иммунологические свойства гранулоцитов человека.

Авторами [55], совместно с Белорусским НИИ онкологии и медицинской радиологии, Белорусским НИИ эпидемиологии и микробиологии установлено, что продукты окислительно-гидролитической деструкции полисахаридов сфагновых мхов и торфа обладают выраженной противоопухолевой и интерферогенной активностью, а также проявляют широкий спектр антивирусного действия (вирусы гриппа, осповакцины, герпеса, ЕСНО-6) [171, 172].

Л. Попова [141], сопоставив биологическую активность со структурными функциональным составом ГК, сделала вывод, что максимальной биологической активностью обладают ГК, имеющие более ароматизированную структуру, содержащие больше карбоксильных и фенольных групп, хиноидных группировок. Л. Шермет [41] заключает, что БА этанольных экстрактов смолы торфяного воска определяется наличием в их составе непредельных кислот с одной и двумя двойными связями (C₁₆-C₂₄), бензойной кислоты, алифатических спиртов (C₁₂-C₃₆), а также спиртов стероидного характера (β-ситостерина, компастерина), пентациклических ненасыщенных углеводородов (C₃₀H₅₀).

Торфяные ГК позволяют интенсифицировать рост дрожжей, в которых активизируются процессы дыхания, размножения клеток, накопления биомассы; возрастает интенсивность потребления питательных компонентов среды, успешнее усваиваются органические кислоты, углеводы и другие источники углерода; в биомассе дрожжей более интенсивно накапливаются ценные фосфорные и белковые компоненты [174, 175]. В первую очередь возрастало количество фосфора нуклеиновых кислот (25-30%, в контроле 16-18%). ГК сфагнового торфа содержат в своем составе, наряду с моносахаридами, другие источники углеводного питания (органические кислоты) и биостимуляторы [175]. Таким образом, торф, сапропели и бурые угли являются ценным органическим комплексом для производства биологически активных препаратов.

Окислительная деструкция, позволяет существенно понизить молекулярную массу ГК; при этом их низкомолекулярные фракции легко проникают в клетку и обладают в плазме достаточной подвижностью.

БА препаратов на основе ГК определяется их молекулярной массой, химическим составом, степенью ароматичности, природой и количественным содержанием функциональных групп [142-174].

ГК, непосредственно выделенные из бурых углей, торфов, сапропелей обладают достаточно высокой биологической активностью, которая может быть существенно повышена путем их химической модификации, например, снижением молекулярной массы, увеличением содержания необходимых функциональных групп.

Наиболее распространенным методом снижения молекулярной массы и повышения биологической активности *гуминовых препаратов* (ГП) является окисление с использованием азотной кислоты, пероксида водорода, озона, кислорода воздуха [175-183].

Другим способом повышения биологической активности ГП может явиться введение в структурные фрагменты молекул ГК галогенов [184-189, 196-201].

Это позволит получить ГП, отличающиеся от исходных ГК большей биологической активностью, универсальностью действия и, следовательно, существенно сократить расход ГП.

С целью увеличения выхода ГП с повышенным содержанием кислородсодержащих функциональных групп бурый уголь обрабатывали разбавленной азотной кислотой. Выявлено, что последняя является как окисляющим, так и нитрующим агентом. В водном гидролизате обнаружены щавелевая, уксусная, масляная и другие органические кислоты. А также нитропродукты, синильная кислота [176-188].

ГК, выделенные из спекающихся углей с большим выходом летучих, обрабатывали в течение 1-5 час. 15,6 н раствором азотной кислоты [178].

Чжу-Чжи-пэй и др. [179] с целью получения нитрогуминовых кислот окисляли бурый уголь 10-15%-ной азотной кислотой при температуре 100°C в течение 0,5-1,0 ч. Выход продукта нитрования составил 95% и содержание в нем части, растворимой в щелочи, более 80%.

Авторы [190] изучили реакционную способность асфальтенов нефти в условиях галоидирования. Реакция бромирования заканчивается через 8 часов, а предельное количество брома составило 30 мас. %. Йодирование в условия, аналогичных бромированию, протекает медленнее и степень внедрения йода меньше.

Хлорирование лигнина позволило получить хлорлигнин с массовой долей хлора 18%. Препарат с массовой долей хлорлигнина 0,1% прекращал рост бактерий на 100%, дрожжей на 30-80%, мицелл грибов на 15-24 %. Бромгуматы, полученные действием бромной воды на ГК, с концентрацией 0,1 % полностью прекращали рост мицелл и замедляли рост других организмов на 11- 45% [191].

В [192] проведено сравнение данных по изучению процесса хлорированием ГК без и в присутствии бромида. Показано, что присутствие бромид-ионов приводит к образованию большого количества бромированных соединений и бром-хлор-соединений. Установлено, что мутагенная активность ГП, полученных хлорированием ГК в присутствии бромидов в 2-3 раза больше, чем при его отсутствии.

В [186-189] приведены результаты подробного исследования процесса модификации бурого углей ГК действием азотной кислоты, хлора, брома, йода. Показано, что обработка ГК растворами азотной кислоты, галогенирование способствуют значительному снижению молекулярной массы и повышению содержания фенольных, хиноидных, карбоксильных групп, и как результат этого существенно увеличивается БА полученных ГП.

Л. Рахамадран с сотрудниками [181] получал нитрогуминовые кислоты с выходом 90% окислением углей низкой стадии метаморфизма 6,3%-ным раствором азотной кислоты в течение 10 мин при температуре 100°C. Повышение концентрации HNO_3 не приводило к повышению выхода ГП, а также его биостимулирующей способности.

Х. Козо [183, 184] с сотрудниками выполнил исследование по окислению углей низкой степени углефикации азотной кислотой с концентрацией 5-40% мас.

Н. Гироасова и Н. Назарова [185] выбрали оптимальные условия нитрования ГК с целью получения нитропродуктов с максимальным содержанием азота. Увеличение содержания азота от 1,30 до 3,54 мас. % получено в случае использования смеси концентрированных растворов HNO_3 и H_2SO_4 в отношении 1:2,5 с добавкой 5% воды.

С целью повышения биологической активности ГП авторы [178] исследовали процесс обработки ГК азотной кислотой. Установлено, что азотнокислотная обработка вызывает существенные изменения в структуре ГК: возрастает степень окисленности, снижается молекулярная масса.

Результаты по хлорированию углей показали, что образующиеся ГП содержат от 25 до 61 мас. % хлора, значительно возрастает реакционная способность ГП.

На количество хлора, внедряющегося в структуру различных ферментов макромолекулы бурых углей, оказывают влияние среды хлорирования и температура [193].

Д. Мерфи [194, 195] ГК, выделенные из торфа, хлорировал в виде их взвеси в CCl_4 в течение 48 ч двойным по массе количеством хлора, растворенного в CCl_4 . Растворимые в ацетоне и спирте продукты хлорирования с выходами 13 и 19%, содержали соответственно 17,32 и 11,09% хлора. Отмечено, что хлорирование ГК в мягких условиях, оказывает незначительное влияние на изменение количественного содержания кислорода в полученных ГП.

Выводы:

1. К настоящему времени достаточно подробно изучен вещественный состав торфов различных месторождений, а также битумы, водорастворимые и легкогидролизуемые вещества, извлеченные из них.

В составе битумов установлено присутствие восков, смол, n-, изо- и циклоалканов, карбонильных соединений, спиртов, карбоновых кислот, стероидов. Среди карбоновых кислот n-строения ($C_{16} - C_{32}$) доминируют гомологи с четным числом атомов углерода; в составе непредельных кислот ($C_{16} - C_{24}$) с одной и двумя связями преобладает C_{18} . Обнаружены сложные эфиры тритерпеноидов, скваленов, стероидов, каротиноидов. Водорастворимые и легкогидролизуемые фракции торфа представлены углеводами, аминокислотами, водорастворимыми карбоновыми кислотами.

2. Большое внимание уделяется химии гуминовых кислот, но до настоящего времени отсутствуют общепризнанные представления о структурных особенностях отдельных фрагментов их макромолекулы, взаимосвязи химического состава гуминовых кислот с исходным биологическим материалом, его биогеохимической трансформации в ходе торфообразовательного процесса, природе и количественном содержании кислородных функциональных групп, гетероатомов.

3. Весьма противоречивы данные о природе биологической активности гуминовых кислот, ее взаимосвязи со структурой различных фрагментов макромолекулы гуминовых кислот, природой и содержанием различных функциональных групп.

4. Относительно методов химической модификации гуминовых кислот с целью повышения их биологической активности имеются разрозненные работы, которые, в большинстве своем, посвящены окислению углей, торфов, а гуминовые кислоты практически не изучены.

В этой связи возникает острая необходимость проведения исследований с детализацией существующих и получении новых сведений о химическом составе гуминовых кислот, разработки методов их модификации с получением препаратов, характеризующихся высокой биологической активностью, а также определения областей их рационального применения.

Литература

1. Караваев Н.М. Новая классификация гуминов // Кокс и химия. 1966. № 12. С. 1–7.
2. Аммосов И.И. Химия и генезис твердых горючих ископаемых. М., 1953. 267 с.
3. Раковский В.Е. Химия и генезис торфа и сапропеля. Минск, 1969. 230 с.
4. Батуро В.А., Раковский В.Е. Химия торфообразователей // Труды института торфа АН БССР. Минск. 1959. Вып. 7. С. 18–21.
5. Пигулевская Л.В., Раковский В.Е. химический состав торфообразователей и влияние его на состав торфов // Труды Института торфа АН БССР. Минск. 1957. Вып. 6. С. 7–12.
6. Драгунов С.С., Рождественский А.П. Химический состав гуминовых кислот // Труды Калининского политехнического института. 1967. Вып. 3. С. 81–86.
7. Скобеева Е.И. Зависимость химического состава торфа от его ботанического состава и степени разложения // Труды Калининского политехнического института. 1967. Вып. 3. С. 51–56.
8. Клюев Ю.П., Каширина С.В., Пиуновская Л.П. Комплексное использование торфа. М.-Л.: Недра. 1965. 198 с.
9. Лукашенко Е.В. Химия торфа и состав исходных растений // Труды Калининского политехнического института. 1967. Вып. 3. С. 12–21.
10. Поволоцкая В.П. Исследование битуминозности торфа и свойств торфяных битумов: автореф. дис... канд. техн. наук. Калинин, 1973. 23 с.
11. Наумова Г.В., Колоскова Я.В., Иванова Л.А. Химический состав битумов сфагнового мха и торфа // ХТТ. 1986. № 4. С. 24–27.
12. Белькевич П.И., Шеремет Л.С., Иванова Л.А., Долидович Е.Ф., Дроздовская С.В. Состав свободных кислот смолы торфяного воска // ХТТ. 1985. № 2. С. 8–10.
13. Белькевич П.И., Зубко С.В., Юркевич Е.А., Прохоров С.Г., Стригуцкий В.П. Исследование химического состава нерастворимой в ацетоне фракции смолы торфяного воска // Весці АН БССР, сер. хім. навук. 1986. № 6. С. 88–92.
14. Белькевич П.И., Долидович Е.Ф., Шеремет Л.С., Семячко Р.Я., Юркевич Е.А. Состав сложных эфиров спирторастворимой части смолы торфяного воска // ХТТ. 1986. № 6. С. 90–93.
15. Белькевич П.И., Шеремет Л.С., Долидович Е.Ф., Надин Б.Е. Кислоты спирторастворимой части смолы торфяного воска // Весці АН БССР, сер. хім. навук. 1968. № 4. С. 65–68.
16. Белькевич П.И., Иванова Л.А., Колоскова Я.В., Чистякова Е.И. Физические и химические свойства торфа. Химический состав нейтральной части бензиновых экстрактов из торфа // Торфяная промышленность. 1988. № 1. С. 20–22.
17. Белькевич П.И., Долидович Е.Ф., Шеремет Л.С., Юркевич Е.А. Химический состав и фармакологические свойства экстрактов торфа // ХТТ. 1988. № 4. С. 35–40.
18. Белькевич П.И., Церлюкевич Я.В., Иванова Л.А. О химическом составе спиртов торфяного воска. Разделение неомыляемых соединений торфяного воска хроматографическими методами // ХТТ. 1981. № 6. С. 48–51.
19. Белькевич П.И., Долидович Е.Ф., Юркевич Е.А. Фенольные вещества в смолистой части торфяного воска // Весці АН БССР, сер. хім. навук. 1981. № 6. С. 105–107.
20. Жильцов Н.И., Гончаров И.В., Ершов В.А. Хромато-масс-спектрометрическое исследование торфяных кислот // ХТТ. 1982. № 5. С. 117–119.
21. Белькевич П.И., Зубко С.В., Юркевич Е.А., Дроздовская С.В. Химический состав нерастворимой в этаноле фракции смолы торфяного воска // Весці АН БССР, сер. хім. навук. 1982. № 6. С. 109–112.
22. Иванова Л.А. Химический состав торфяного воска // Торфяная промышленность. 1983. № 3. С. 25–26.
23. Зубко С.В., Юркевич Е.А., Дроздовская С.В. Ароматические углеводороды смолы термического распада торфа // ХТТ. 1984. № 3. С. 31–38.
24. Раковский В.Е., Новичкова Е.А., Куликова В.А. Технология производства и переработки торфа. 1970. Вып. V. С. 23–34.
25. Раковский В.Е. К вопросу о генезисе твердых топлив // Труды института торфа АН БССР. 1954. Т.3. С. 27–33.
26. Пигулевская Л.В., Раковский В.Е. Изменения химического состава отдельных видов торфов в зависимости от их возраста. Сообщение 2 // Труды института торфа АН БССР. 1957. Т.6. С. 12–23.
27. Каганович Ф.Л., Зубко С.В., Долидович Е.Ф. Исследование химического состава омыляемой части смолы торфяного воска // Химия и химическая технология торфа. 1979. С. 167–171.

28. Ekman R., Fagemes L. Distribution of liquid components in peat extracts and their wax and resin fractions // Finn. Chem. Lett. 1983. № 5-6. P. 129–133.
29. Karlsson O. The composition of peat liquids. 2. Functional group analysis of peat liquefaction products // Fuel. 1990. V.69, № 5. P. 613–616.
30. Белькевич П.И., Колоскова Я.В., Иванова Л.А. Выделение и идентификация стероидных спиртов торфяного воска // ХТТ. 1983. № 5. С. 89–91.
31. Юркевич Е.А., Долидович Е.Ф., Белькевич П.И., Шеремет Л.С., Дроздовская С.В. О наличии каротиноидов в торфяном воске // ХТТ. 1987. № 3. С. 19–21.
32. Иванова Л.А., Белькевич И.И., Каганович Ф.Д. Кислоты торфяного воска. О возможности разделения торфяного воска на классы соединений // Весці АН БССР, сер. хім. навук. 1968. № 3. С. 62–66.
33. Иванова Л.А., Пискунова Т.А., Церлюкевич Я.В. Кислоты торфяного воска. Исследование состава метиловых эфиров кислот нерастворимых в метаноле // Химия и химическая технология торфа. 1979. С. 141–145.
34. Белькевич П.И., Долидович Е.Ф., Шеремет Л.С., Семячко Р.Я., Юревич Е.А. О составе углеводов спирторастворимой части смолы торфяного воска // ХТТ. 1985. № 4. С. 28–31.
35. Колоскова Я.В., Иванова Л.А., Белькевич П.И. Химический состав нейтральных соединений сырого торфяного воска // ХТТ. 1985. № 5. С. 34–38.
36. Иванова Л.А., Чистякова Е.И., Юркевич Е.А. Влияние вида торфа на компонентный химический состав воска // ХТТ. 1996. № 3. С. 60–65.
37. Иванова Л.А. Исследование высокомолекулярных жирных кислот сырого торфяного воска: Автореф. дис... канд. хим. наук. Минск, 1971. 18 с.
38. Зубко С.В. Состав углеводов смолы, получающейся при термическом распаде торфа: Автореф. дис... канд. хим. наук. Минск, 1974. 19 с.
39. Церлюкевич Я.В. Исследование химического состава и строения спиртов торфяного воска: Автореф. дис... канд. хим. наук. Москва, 1978. 20 с.
40. Долидович Е.Ф. Исследование химического состава смолистой части торфяного воска: Автореф. дис... канд. хим. наук. Минск, 1979. 21 с.
41. Шеремет Л.С. Химический состав и биологическая активность этанольного экстракта смолы торфяного воска: Автореф. дис... канд. хим. наук. Москва, 1987. 22 с.
42. Раковский В.Е., Пигулевская Л.В. Химия и генезис торфа. М.: Недра. 1978. 231 с.
43. Ефименко О.М., Дзенис А.Я. Комплексное изучение физиологически активных веществ низших растений. М.-Л.: Химия, 1961. 58 с.
44. Vowinkel E. Терпеноиды торфа // Chem. Ber. 1975. V.108. P. 1166.
45. Ketjla M., Liomala E., Pinlaja K., Nyronen T. Composition of long-chain fatty compounds and sterols of four mield peat samples from Finnish peatlands // Fuel. 1987. № 5. P. 600–606.
46. Ikan R., Ginzburg V., Iaselis P., Hoffer D., Brenner S., Klein J. Liquefaction of Hula Peat // Isr. J. Technol. 1979. V.17, № 1. P. 29–35.
47. Сопин Ф.П. Современное состояние и перспективы развития научно-исследовательских работ ВНИИТП в области химической переработки торфа // Бюллетень научно-технической информации ВНИИТП. 1959. Вып. IV. С. 8–9.
48. Чайкова В.Д., Раковский В.Е. Изменения химического состава верховых торфов в зависимости от степени разложения // Труды института торфа АН БССР. 1957. Т.6. С. 37–44.
49. Чайкова В.Д., Раковский В.Е. Исследование углеводного комплекса торфов верхового типа методом хроматографии на бумаге // Труды института торфа АН БССР. 1959. Т. 7. С. 29–37.
50. Зинина Н.В., Раковский В.Е., Рихвина Х.И. Комбинированный способ гидролиза торфа и получения кормовых дрожжей // Торфяная промышленность. 1968. № 1. С. 6–19.
51. Евдокимова Г.А., Райцина Г.А., Лях В.В., Костюкевич Л.И., Фридлянд И.Г., Войтович З.Н. Химический состав гидролизатов торфа, полученных при гидролизе концентрированной серной кислотой // ХТТ. 1974. №5. С. 133–139.
52. Евдокимова Е.А., Быстрая А.В., Райцина Е.И., Голенчик Л.П., Войтович З.Н. Исследование состава веществ, образовавшихся при гидролизе комплексно-верхового торфа серной кислотой // ХТТ. 1977. № 1. С. 42–46.
53. Быстрая А.В., Голенчик Л.П., Татаринская З.В. Содержание и состав гемицеллюлозы и выделенных из нее фракций гемицеллюлоз верхового малоразложившегося торфа // Химия и химическая технология торфа. 1979. С. 219–224.
54. Lehtonen K., Ketola M. Sphagnumturpeen vesiliukoista uuteaineista // VTT Symp. 1986. № 65. P. 178–183.
55. Косоногова Л.В., Наумова Г.В., Жмакова Н.А., Рахтеенко Т.С. Пектины сфагновых мхов и торфа // ХТТ. 1994. № 2. С. 76–83.
56. Мэль П.К., Горшкова А.М. О целлюлозе болотных растений // Труды института горючих иско-

паемых. 1963. Т. 21. С. 144–158.

57. Белькевич П.И., Минкевич М.И. О химическом составе водорастворимых продуктов окисления торфа двуокисью азота // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1979. № 4. С. 118–120.

58. Лебедев К.К. О роли минеральных компонентов в формировании торфяных отложений. В кн. Генезис твердых горючих ископаемых. М., 1959. С. 251–263.

59. Позняк В.С., Раковский В.Е. О лигнине торфа // Труды института торфа АН БССР. 1957. Т. 11. С. 109–120.

60. Лебедев К.К. Кислотные изменения негидролизующего остатка торфа низинных залежей // Труды института торфа АН БССР. 1959. Т. 7. С. 18–30.

61. Манская С.М., Дроздова Т.В. Геохимия органического вещества. М., 1963. 386 с.

62. Лукошко Е.С., Бамбалов Н.И., Смычник Т.П. Изменения состава лигнина в процессе торфообразования // ХТТ. 1979. № 3. С. 144–151.

63. Лукошко Е.С., Бамбалов Н.И., Круковская Л.А., Смычник Т.П. Исследование состава лигнина торфообразователей и продуктов их разложения // ХТТ. 1984. № 1. С. 49–54.

64. Кухаренко Т.А. Химия и генезис ископаемых углей. М: Госгортехиздат, 1960. 328 с.

65. Achard F.K. Chemische Untersuchung des Torfs // Greels Chem. Ann. 1986. Bd.2. S. 391–403.

66. Боталкин Г.А. Влияние физиологически активных веществ гумусовой природы на рост продуцентов микробного белка: Автореф. дис... канд. хим. наук. Киев, 1987. 16 с.

67. Рудаков К.И. Образование гумуса в процессе развития растений // Труды Юбилейной сессии, посвященной 100-ю со дня рождения В.В. Докучаева. Изд-во АН СССР. 1949. 72 с.

68. Рудаков К.И., Биркель М.Р. Развивающееся растение, микроорганизмы и прочная структура почвы // Микробиология. 1949. Т.18. Вып.6. С. 15–20.

69. Рудаков К.И. Микроорганизмы и образование гумуса // Микробиология. 1949. Т.18. Вып.6. С. 21–25.

70. Крестович В.Л., Токарева Р.В. Взаимодействие аминокислот и сахаров при повышенных температурах // Биохимия. 1948. Т.13. Вып.6. С. 36–40.

71. Кузин А.М. Химия и биохимия патогенных микробов. М.: Мед-гиз, 1949. 295 с.

72. Enders C. Wie entsteht der Humus in der Natur // Die Chemie. 1943. №41/42. S. 210–220.

73. Enders C. ber den Chimismus der Huminslurebildung unter physiologischen Bedingungen // Bioch. ztschr. 1943. Bd.313. S. 392–398.

74. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование. Л.: Наука. 1980. 222 с.

75. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Физико-химические методы исследования почв. М.: МГУ. 1980. 382 с.

76. Черников В.А., Кончиц В.А. Исследование строения гумусовых кислот дериватографическим методом // Биолог. науки. 1979. № 2. С. 28–35.

77. Круглов В.П. Научные основы получения, производства и применения торфяных физиологически активных препаратов: Автореф. дис... д.т.н. Калинин, 1987. 50 с.

78. Наумова Г.В. Торф в биотехнологии. Минск: Наука и техника, 1987. 158 с.

79. Драгунов С.С., Рождественский А.П. Химический состав гуминовых кислот // Тр. Калининского политех. ин-та. 1967. №16. Вып.3. С. 100–106.

80. Кухаренко Т.А. Состав гуминовых кислот различных торфов // Торфяная промышленность. 1950. № 12. С. 45–53.

81. Кухаренко Т.А. Гуминовые кислоты торфов и особенности их структуры // Труды института торфа АН БССР. 1954. Т. 3. С. 67–72.

82. Журавлева М.М. К методике выделения гуминовых кислот при разложении торфа на компоненты // Труды Московского торфяного института. 1955. Вып. 3. С. 44–52.

83. Драгунов С.С. Гидролиз гуминовых кислот и ускоренные методы определения функциональных групп // Почвоведение. 1950. № 3. С. 34–39.

84. Flaig W. Land by forchyn // Welkenrode. 1967. № 17. S. 21–27.

85. Фукс У. Химия угля. Берлин, 1931. 210 с.

86. Scheffer F., Kickuth R. Chemische Abbauuntersuchen am einer naturlichen Huminsluren // Z. Pflansen ahr., Dung. Bodenkunde. 1958. № 23. S. 94–99.

87. Hoppe-Seyler F. Uber Huminsubstanzen, ihre Entstehung und ihre Eigenschafiten // Ztschr. physiol. Chem. 1889. Bd.13. S. 66–71.

88. Tropsch H., Schollenberg H. Ges. Abh. Kenntn // Kohle. 1921. Bd.6. S. 191, 214, 225.

89. Zetsche F., Reinhart H. Beitrage zur Reduction der Humusslure // Brennstoffchemie. 1939. Bd. 20. № 5. S. 105–109.

90. Гарцман Б.Б., Румянцева З.А., Заикина В.Г. Компонентный состав концентрата алифатических кислот, выделенных из водорастворимых продуктов оксидата бурого угля // ХТТ. 1983. № 6. С. 11–15.

91. Забрамный Д.Т. О молекулярной структуре гумусовых углей, гуминовых кислот, о моделях и схемах их структуры // УЗб. хим. журнал. 1975. № 2. С. 74–76.

92. Шмук А.А. К вопросу о химической природе органических веществ в почве // Почвоведение. 1990. № 5. С. 10–14.
93. Драгунов С.С., Кузьмина А.Д., Шилина А.С. Взаимодействие аммиака с бурыми углями // ЖПХ. 1954. Т.3. С. 55–61.
94. Кухаренко Т.А. Гуминовые кислоты торфа и особенности их структуры // Тр. ин-та торфа АН БССР. 1954. Т. 3. С. 55–61.
95. Кухаренко Т.А. Некоторые данные о составе торфов и процессе их образования как начальной стадии углеобразовательного процесса // Тр. ИГи. 1963. Т.21. С. 43–49.
96. Кухаренко Т.А. Гуминовые кислоты различных твердых горючих ископаемых и возможности их использования в качестве сырья для производства гуминовых удобрений. Гуминовые удобрения. Херсон, 1957. 135 с.
97. Кононова М.М. Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения. М.: Изд-во АН СССР. 1951. 390 с.
98. Курбатов И.М. Происхождение и состав органической части торфа: Автореф. дис. д.х.н. М., 1949. 35 с.
99. Драгунов С.С., Желоховцева Н.Н., Стрелкова Е.Н. Исследование почвенных и торфяных гуминовых кислот // Почвоведение. 1948. № 7. С. 10–15.
100. Chichesters R.S. Humic substances. // Search of structure. New York; Brisbane; Toronto; Singapore. John Wille and Sons. 1989. Т.13. P. 764–767.
101. Драгунов С.С. Гидролиз гуминовых кислот и ускоренные методы определения функциональных групп // Почвоведение. 1950. № 3. С. 34–39.
102. Раковский В.Е., Булочников М.В., Ривкина Х.И. Химия и химическая технология торфа // Тр. Московского торфян. ин-та. 1958. Вып. 8. С. 20–27.
103. Гопаненко Т.К., Шацман Л.И. О составе гуминовых кислот и фульвокислот некоторых типов почв // Агрохимия. 1965. № 7. С. 10–16.
104. Манская С.М., Козин Л.А. Геохимия лигнина. М.: Наука, 1976. 226 с.
105. Касаточкин В.И., Ларина Н.К., Егорова О.И. Общие черты строения и свойства гуминовых веществ торфа и ископаемых углей // ЖПХ. 1965. Т.38. № 9. С. 2059–2066.
106. Касаточкин В.И., Ларина Н.К., Егорова О.И. О природе гуминовых веществ торфа // Тез. докл. Всесоюз. сов. по физике торфа. 1964. С. 28–32.
107. Касаточкин В.И., Кононова М.М., Зильбербранд О.И. Инфракрасные спектры поглощения гумусовых веществ почвы. ДАН СССР. 1958. Вып. 119, № 4. С. 785–789.
108. Екатеринина Л.Н., Кухаренко Т.А. Исследование производных гуминовых кислот (к вопросу о механизме реакции с двухлористым оловом) // Почвоведение. 1971. № 3. С. 68–75.
109. Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. Электронный парамагнитный резонанс в гуминовых кислотах. Гуминовые препараты. Тюмень, 1971. С. 99–115.
110. Стригуцкий В.П. Особенности ЭПР-спектроскопии природных высокомолекулярных соединений // ХТТ. 1981. № 5. С. 21–28.
111. Стригуцкий В.П., Навоша Ю.Ю., Бамбалов Н.Н., Лиогонький Б.И. О природе парамагнетизма гумусовых веществ и перспективах применения метода ЭПР в почвоведении // Почвоведение. 1989. № 7. С. 41–51.
112. Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. Молекулярная структура и реакционная способность гуминовых кислот. Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. С. 36–45.
113. Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. Особенности «скелетной» структуры гуминовых кислот // Тр. Междунар. симпоз. "Торф, его свойства и перспективы применения", Минск. 1982. С. 63–67.
114. Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. Структурная схема и моделирование макромолекул гуминовых кислот. Гуминовые препараты. Тюмень, 1971. С. 131–142.
115. Орлов Д.С. Кинетическая теория гумификации и схема вероятностного строения гуминовых кислот. Научн. докл. внеш. школы. // Биологические науки. 1977. № 9. С. 5–16.
116. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. М.: МГУ, 1974. С. 147–165.
117. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М: МГУ, 1990. 118 с.
118. Hansen E.H., Schnitzer M. Zinc-dust distillation of soil humic compounds // Fuel. 1969. V.48, № 1. P. 41–46.
119. Kumada K., Matsui Y. Studies of composition aromatic nuclei of humus. 1. Detection of some condensed aromatic nuclei of humic acid // Soil Sci and Plant. Nutr. 1970.-V.16, № 6. P. 35–40.
120. Miano T.M., Sposito G., Martin J.P. Fluorescence spectroscopy of humic substances // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1988. V.52, № 4. P. 1016–1019.
121. Zech W., Haumaier L., Kogel-Knabner J. Changes in aromaticity and carbon distribution of soil organic matter due to pedogenesis // Sci. Total Environ. 1989. V.81/82. P. 179–186.
122. Марыганова В.В., Бамбалов Н.Н., Лукашенко И.М., Калинкевич Г.А., Стригуцкой В.П. Новые данные к познанию структуры гуминовых веществ торфа // 11 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 1993. С. 284–285.

123. Freudenberg K., Harder M. Formaldehyd als Spaltszucker des Lignins // Ber Dtsch. chem. Ges.-1928. Bd 61. S. 1760–1765.
124. Платонов В.В., Проскуряков В.А., Никишина М.Б., Новикова И.Л. Химический состав гуминовых кислот бурого угля Подмосковского бассейна // ЖПХ. 1996. Т.69, Вып.12. С. 2059–2061.
125. Платонов В.В., Проскуряков В.А., Никишина М.Б., Новикова И.Л. Химический состав бурого угольных гуминовых кислот, извлеченных щелочью различной концентрации // ЖПХ. 1996. Т.69. С. 2054–2058.
126. Платонов В.В., Проскуряков В.А., Никишина М.Б., Новикова И.Л., Изучение химического состава бурого угольных гуминовых кислот методом адсорбционной жидкостной хроматографии // ЖПХ. 1997. Т.70, Вып.3. С. 490–496.
127. Возбуцкая А.Е. Химия почвы. М.: Наука, 1935. 230с.
128. Раковский В.Е., Пигулевская Л.П., Батуро В. Гумусовые топлива и их образование // Тр. Международн. конгр. по торфу. 1963. С. 49–55.
129. Пигулевская Л.В., Раковский В.Е. Химический состав торфообразователей и влияние его на состав торфа // Тр. ин-та торфа АН БССР. Минск. 1957. Вып.6. С. 3–11.
130. Mishra B., Snavastava L.L. IR-UV spectra and molecular formulas of humic substances of major soil associations of Bihar // J. Indian Soc. Soil Sci. 1991. V.39, № 4. P. 635–640.
131. Кухаренко Т.А. Структура гуминовых кислот, их биологическая активность и последствие гуминовых удобрений // ХТТ. 1975. № 5. С. 72–77.
132. Евдокимова Г.А., Войтович З.Н., Райцина Г.И., Костюкевич Л.И., Лях В.В., Богдановская Н.Ж. Гуминовые вещества гидролизатов верхового торфа // Химия древесины. 1978. № 1. С. 79–82.
133. Лукошко Е.С., Яновская Н.С. Исследование гуминовых кислот торфа методом окислительно-гидролитической деструкции // Химия и химическая технология торфа. 1979. С. 134–140.
134. Мазина О.И., Макеева Г.П. Термическое разложение гуминовых кислот верхового и низинного торфа // ХТТ. 1987. № 1. С. 36–41.
135. Жоробекова Ш.Ж., Мальцева Г.М. Кривые титрования и константы ионизации гуминовых кислот // ХТТ. 1989. № 3. С. 22–27.
136. Лукошко Е.С., Раковский В.Е. Исследование гумуса торфа методами окислительно-гидролитической деструкции // ХТТ. 1975. № 5. С. 72–77.
137. Дударчик В.М., Смычник Т.П., Терентьев А.А. Структура и свойства водорастворимых гуминовых веществ торфа // ХТТ. 1997. № 2. С. 13–18.
138. Марыганова В.В., Смычник Т.П., Бамбалов Н.Н. Особенности химического состава и молекулярной структуры продуктов окислительной деструкции гуминовых кислот торфа // ХТТ. 1998. № 5. С. 21–28.
139. Кухаренко Т.А. Еще раз о гуминовых кислотах // ХТТ. 1993. № 3. С. 3–7.
140. Кравцов А.В., Баженов Д.А., Тарновская Л.И., Маслов С.Г. Оценка термодинамической вероятности протекания реакции термолиза гуминовых и фульвокислот // ХТТ. 1998. № 1. С. 38–47.
141. Попова Л.Н. Исследование химического состава фракций торфяных гуминовых кислот: Автореф. дис... канд. хим. наук. Калинин, 1969. 23 с.
142. Нефедов К.В. К вопросу о значении гуминово-минеральных соединений как питательной среды для растений // Сельское хозяйство и лесоводство. 1987. № 1. С. 157–159.
143. Тюрин И.В. Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии. Учение о почвенном гумусе. М.:Сельхозгиз, 1937. 285 с.
144. Ваксман С.А. Гумус: Происхождение, химический состав и его значение в природе. М.:Сельхозгиз, 1937. 471 с.
145. Христева Л.А. Об участии гуминовой кислоты и других органических веществ в питании высших растений // Почвоведение. 1953. № 10. С. 24–29.
146. Христева Л.А. Гуминовые кислоты углистых сланцев как новый вид удобрений: Дис. докт. с.-х. наук. М., 1949. 358 с.
147. Христева Л.А., Фокин А.Д., Бобырь Л.Ф. О проникновении гумусовых веществ в клетки растений // Гуминовые удобрения: теория и практика их применения. Днепропетровск. 1975. № 5. С. 136–148.
148. Христева Л.А. Действие физиологически активных гуминовых кислот на растения при неблагоприятных условиях // Гуминовые удобрения: теория и практика их применения. 1973. Т.4. С. 15–23.
149. Христева Л.А., Реутов В.А., Сумина А.Д. Физиологически активный препарат гумат натрия и его применение под различные сельскохозяйственные культуры с целью повышения их урожайности. Днепропетровск, 1985. 20 с.
150. Горвая А.И. Роль физиологически активных гуминовых веществ в адаптации растений к действию ионизирующей радиации и пестицидов. Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. С. 144–151.
151. Горвая А.И. Роль физиологически активных веществ гумусовой природы в повышении устойчивости растений к действию пестицидов // Биологические науки. 1988. № 7. С. 15–16.

152. Бобырь Л.Ф. Влияние физиологически активных гумусовых веществ на фотосинтетические процессы у растений: Автореф. дис. канд.биол. наук. Кишнев, 1984. 24 с.
153. Flaig W. Chemical composition and physical properties of humus substances // In: Symposium "Humus et Planta". Prague. 1967. P. 81–112.
154. Гулько Д.Е., Хазнев Ф.К. Некоторые свойства гумус-пероксидазного комплекса // Почвоведение. 1990. № 2. С. 30–36.
155. Flaig W. Effect of humic substances on plant metabolism // Proc. Z. nd. Int. Peat Congress. Leningrad. 1970. P.579-606.
156. Пивоваров Л.П. О природе физиологической активности гуминовых кислот в связи с их строением. Киев, 1962. 148 с.
157. Гуминский С.А. Механизм и условия физиологического действия гумусовых веществ на растительные организмы // Почвоведение. 1957. № 12. С. 72–78.
158. Сторчай Л.П. Влияние гумата натрия на некоторые физиологические процессы и уменьшение аккумуляции яда в тканях яблони // Теория действия физиологически активных веществ. Тр. ДСХИ.-Днепропетровск. 1983. Т.8. С. 47–50.
159. Сумина А.Д., Старостин А.И. Физиологическая активность гуминовых кислот различных почв в связи с их химической характеристикой // Тез. докл. 1-ой межвуз. конф. Биохимия и плодородие почв. 1967. С. 67–68.
160. Цыпленков В.П., Чуков С.Н. Парамагнитная активность органического вещества некоторых почв // Почвоведение. 1984. № 1. С. 123–129.
161. Цыпленков В.П., Чуков С.Н. Использование метода ЭПР в изучении органического вещества почвы // Гумус и почвообразование в Н-Ч зоне РСФСР. Сб.науч.тр. ЛГУ. 1985. С. 19–29.
162. Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. Химическая природа и молекулярное строение гуминовых кислот. Химия гумусовых кислот, их роль в природе и перспективы использования в народном хозяйстве // Тез. докл. зональной научно-техн. конф. Тюмень. 1981. С. 4–8.
163. Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. Молекулярная структура и реакционная способность гуминовых кислот. Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. С. 36–45.
164. Алиев С.А. Парамагнитные свойства и физиологическая активность гумусовых веществ // Теория действия физиологически активных веществ. Тр. ДСХИ Днепропетровск. 1983. Т.8. С. 78–80.
165. Алиев С.А. Парамагнетизм и физиологическая активность гумусовых веществ // Тр. 8-го Всесоюз. о-ва почвоведов. Новосибирск. 1989. С. 54–63.
166. Чуков С.И., Талашкина В.Д., Надпорожская М.А. Физиологическая активность ростовых стимуляторов и гуминовых кислот почв // Почвоведение. 1995. № 2. С. 169–174.
167. Круглов В.П., Маякова Е.Ф., Раковский В.Е. Торф как сырье для получения корма и биологически активных препаратов // Тез. докл. 5 международный конгресс по торфу. Познань. Польша. 21-25 сентября 1978 г. С. 10–17.
168. Глобин П.Д., Ронсаль Г.А. Влияние гуминовой кислоты на жизнедеятельность дрожжей. Гуминовые удобрения: теория и практика их применения. Ч.2. Харьков: ХГУ, 1957. С. 47–51.
169. Pempkowiak J. Spectral and antibacterial properties of fulvicacids isolated from peat // PEAT-90-Versatile Peat: hit. Conf. Peat Prod. and Use. Jyvaskyla, June 11-15. 1990. V. 1. P. 341.
170. Pzadkowska-Bodalska H., Janczak C., Olechonowicz-Stepien W., Tolpa S. 2-nd Symp. Inorg. Biochem. and Mol. Biophys., Wroclaw-Karpacz, 27 May-2 June. 1989. С. 316–319.
171. Лиштван И.И., Глебов К.А., Наумова Г.В. Докл. АН БССР. 1981. № 9. С. 10.
172. Belkevitsch P.J., Glebov K.A., Dolidovitsch E.F., Naumova G.V. Torf in der Medizin: Internationale Simposium der Kommission 6. Bad Elster –DDR, 1981. S. 18.
173. Комиссаров И.Д., Климова А.А. Влияние гуминовых кислот на биокаталитические процессы // Тез. докл. 1-й межвуз. конф. Биохимия и плодородие почв. 1967. С. 70–71.
174. Комиссаров И.Д., Климова А.А., Логинов Л.Ф. Влияние гуминовых кислот на биокаталитические процессы // Гуминовые удобрения. Тр. ТСХИ Тюмень. 1971. Т.14. С. 225–242.
175. Райцина Г.И., Евдокимова Г.А., Костюкевич Л.И. Гидролитическая и биохимическая переработка торфа слабой степени разложения. Рига.: Зинатне. 1971. 197 с.
176. Смирнов Р.Н. Исследование структуры углей методом окисления и нитрования. М.: Изд-во АН СССР. 1960. 89 с.
177. Grossinsky S. Gluckauf. 1952. Bd. 88. S. 736–742.
178. Kinney C.R., Ockert K.F. Nitric acid oxidation of bituminous coal // Industr. And Engng. 1956. V. 48, № 2. P. 372–332.
179. Чжу-Чжи-пэй, Гао Цзун-шэн, Чи Цзун-син. Исследования по окислению бурого угля азотной кислотой // Жаньяло хуасюэ сюэбао (Acta foculim. sinicca). 1965. V. 6, № 3. P. 235–243.
180. Япон. пат. КЛ.16АО, М233321. Заяв. 21.02.64. опубл. 05.08.70. Окислительная деструкция углей азотной кислотой в стационарной фазе / Хигути Кодзо, Мидзусима Киеси, Кондо Йосинобу, Хасимо-

то Коити.

181. Ramachandan L.V., Saran T., Singh G., Mukherjee P.N., Lahari A. Preparation and properties of nitrohumic acids and ammonium nitrohumates from coal // *Indian J. Technol.* 1974. V. 12, № 9. P. 403–407.

182. Япон. пат. 2423. 14.04.59. Получение нитрогуминовых кислот из бурого угля / Инукай Тоехару Сибуя Ютака.

183. Пат. ФРГ. Кл 12 0 26/01 (С 07g) № 1155447. Заяв. 06.08.59. опубл. 06.05.64 Verfahren und vorrichtung zur Herstellung von Nitrohaminsauren / Higuchi Kozo, Tsuyuguchi Michio.

184. Пат. США. Кл260-515 № 3153666. Заявл. 03.08.59. опубл. 20.10.64. Higuchi Kozo, Tsuyuguchi Michio. Method for continuously producing nitrochumic acids.

185. Гироасова Н.И., Назарова Н.И. К вопросу нитрования гуминовых кислот // Материалы 1-й Конференции молодых ученых АН КиргССР. 1965. Фрунзе-Илим. 1970. С. 302–304.

186. Чернышева Н.И., Лебедева Г.Ф., Платонов В.В., Швыкин А.Ю. Химическая модификация буроугольных гуминовых кислот // Материалы научно-технической конференции. Новомосковск. 1999. С. 60–61.

187. Чернышева Н.И., Голубина Е.Н., Аштаева О.В., Лебедева Г.Ф., Платонов В.В. Модификация буроугольных гуминовых кислот // Тезисы докладов научно-технической конференции молодых ученых и аспирантов. Новомосковск. 2000. С. 79.

188. Платонов В.В., Лебедева Г.Ф., Чернышева Н.И. Модификация буроугольных гуминовых кислот азотной кислотой с целью получения биологически активных соединений // Тез. докл. Международной научно-технической конференции. Тула. 1999. С. 166–167.

189. Лебедева Г.Ф., Чернышева Н.И., Платонов В.В., Проскуряков В.А. Модификация буроугольных гуминовых кислот окислением азотной кислотой // Тез. докл. 13 Международной научно-технической конференции “Реактив-2000”. Тула. 2000. С. 216–217.

190. Бодячин П.В., Родэ В.В., Рыжков О.Г. Состав, свойства и химические превращения угольных асфальтенов // ХТТ. 1997. № 1. С. 1925.

191. Katatskaya L.M., Malama A.A., Lukashik A.N. Microbicidal properties of halogen-containing preparation of lignin and humic acid // *Tr. Vses. Nauchno-Issled. Inst. S-kh.Mikrobiol.* 1983. V. 52. P. 140–142.

192. De Leer, Ed W. B., Versteegh Johanna F.M. Identification of halogenated compounds produced by chlorination of humic acid in the presence of bromide // *J. Chromatogr. A.* 1994. V. 686, №2. P. 253–261.

193. Шенбор М.И., Кретов А.Е., Савин М.И. О подвижности хлора в хлорированном буром угле // Укр. хим. журнал. 1995. Т. 21, Вып. 5. С. 636–640.

194. Kay & McCulloch // *J. Soc. Chem. Ind.* 1933. V. 52. P. 47.

195. Murphy D. Chlorination of peat humic acid // *Chem. and Ind.* 1959. № 21. P. 656–657.

196. Платонов В.В., Елисеев Д.Н., Швыкин А.Ю., Хадарцев А.А., Хрупачев А.Г. Метод предварительной оценки физиологической активности гуминовых и гумино-подобных веществ // Вестник новых медицинских технологий. 2010. № 3. С. 26–28.

197. Платонов В.В., Елисеев Д.Н., Половецкая О.С., Хадарцев А.А. Сравнительная характеристика особенностей торфяных гуминовых и гиматомелановых кислот во взаимосвязи со спецификой их физиологического действия // Вестник новых медицинских технологий. 2010. № 4. С. 9–11.

198. Платонов В.В., Елисеев Д.Н., Трейтяк Р.З., Швыкин А.Ю., Хадарцев А.А., Хрупачев А.Г. Оксиметилирование гуминовых веществ как способ повышения их детоксицирующих и протекторных свойств // Вестник новых медицинских технологий. 2011. № 4. С. 35–37.

199. Платонов В.В., Елисеев Д.Н., Трейтяк Р.З., Швыкин А.Ю., Хадарцев А.А., Хрупачев А.Г. Интродукция гидроксильных и карбоксильных групп в молекулярную структуру гуминовых веществ торфа для увеличения их биостимулирующей и адаптогенной способности // Вестник новых медицинских технологий. 2011. № 3. С. 34–36.

200. Платонов В.В., Хадарцев А.А., Фридзон К.Я., Чуносков С.Н. Химический состав и биологическая активность сапропеля оз. Глубокое (Татарстан) // Вестник новых медицинских технологий. 2014. № 3. С. 199–204.

201. Платонов В.В., Хадарцев А.А., Чуносков С.Н., Фридзон К.Я. Биологическое действие сапропелей // Фундаментальные исследования. 2014. № 9, Ч. 11. С. 2474–2480.

References

1. Karavaev NM. Novaya klassifikatsiya guminov. Koks i khimiya. 1966;12:1-7. Russian.
2. Ammosov II. Khimiya i genezis tverdykh goryuchikh iskopaemykh. Moscow; 1953. Russian.
3. Rakovskiy VE. Khimiya i genezis torfa i sapropelya. Minsk; 1969. Russian.
4. Baturo VA, Rakovskiy VE. Khimiya torfoobrazovateley. Trudy instituta torfa AN BSSR. Minsk. 1959;7:18-21. Russian.
5. Pigulevskaya LV, Rakovskiy VE. khimicheskiy sostav torfoobrazovateley i vliyanie ego na sostav torfov. Trudy Instituta torfa AN BSSR. Minsk. 1957;6:7-12. Russian.

6. Dragunov SS, Rozhdestvenskiy AP. Khimicheskiy sostav guminovykh kislot. Trudy Kalininskogo politekhnicheskogo instituta. 1967;3:81-6. Russian.
7. Skobeeva EI. Zavisimost' khimicheskogo sostava torfa ot ego botanicheskogo sostava i stepeni razlozheniya. Trudy Kalininskogo politekhnicheskogo instituta. 1967;3:51-6. Russian.
8. Klyuev YP, Kashirina SV, Piunovskaya LP. Kompleksnoe ispol'zovanie torfa. Moscow-Leningrad: Nedra; 1965. Russian.
9. Lukashenko EV. Khimiya torfa i sostav iskhodnykh rasteniy. Trudy Kalininskogo politekhnicheskogo instituta. 1967;3:12-21. Russian.
10. Povolotskaya VP. Issledovanie bituminoznosti torfa i svoystv torfyanykh bitumov [dissertation]. Kalinin (Kalinin region); 1973. Russian.
11. Naumova GV, Koloskova YV, Ivanova LA. Khimicheskiy sostav bitumov sfagnovogo msha i torfa. KhTT. 1986;4:24-7. Russian.
12. Bel'kevich PI, Sheremet LS, Ivanova LA, Dolidovich EF, Drozdovskaya SV. Sostav svobodnykh kislot smoly torfyanogo voska. KhTT. 1985;2:8-10. Russian.
13. Bel'kevich PI, Zubko SV, Yurkevich EA, Prokhorov SG, Strigutskiy VP. Issledovanie khimicheskogo sostava nerastvorimoy v atsetone fraktsii smoly torfyanogo voska. Vestsi AN BSSR, ser. xim. navuk. 1986;6:88-92. Russian.
14. Bel'kevich PI, Dolidovich EF, Sheremet LS, Semyachko RY, Yurkevich EA. Sostav slozhnykh efirov spirtorastvorimoy chasti smoly torfyanogo voska. KhTT. 1986;6:90-3. Russian.
15. Bel'kevich PI, Sheremet LS, Dolidovich EF, Nadin BE. Kisloty spirtorastvorimoy chasti smoly torfyanogo voska. Vestsi AN BSSR, ser. xim. navuk. 1968;4:65-8. Russian.
16. Bel'kevich PI, Ivanova LA, Koloskova YV, Chistyakova EI. Fizicheskie i khimicheskie svoystva torfa. Khimicheskiy sostav neytral'noy chasti benzinovykh ekstraktov iz torfa. Torfyaniya prmyshlennost'. 1988;1:20-2. Russian.
17. Bel'kevich PI, Dolidovich EF, Sheremet LS, Yurkevich EA. Khimicheskiy sostav i farmakologicheskie svoystva ekstraktov torfa. KhTT. 1988;4:35-40. Russian.
18. Bel'kevich PI, Tserlyukevich YV, Ivanova LA. O khimicheskom sostave spirtov torfyanogo voska. Razdelenie neomylyaemykh soedineniy torfyanogo voska khromatograficheskimi metodami. KhTT. 1981;6:48-51. Russian.
19. Bel'kevich PI, Dolidovich EF, Yurkevich EA. Fenol'nye veshchestva v smolistoy chasti torfyanogo voska. Vestsi AN BSSR, ser. xim. navuk. 1981;6:105-7. Russian.
20. Zhil'tsov NI, Goncharov IV, Ershov VA. Khromato-mass-spektricheskoe issledovanie torfyanykh kislot. KhTT. 1982;5:117-9. Russian.
21. Bel'kevich PI, Zubko SV, Yurkevich EA, Drozdovskaya SV. Khimicheskiy sostav nerastvorimoy v etanole fraktsii smoly torfyanogo voska. Vestsi AN BSSR, ser. xim. navuk. 1982;6:109-12. Russian.
22. Ivanova LA. Khimicheskiy sostav torfyanogo voska. Torfyaniya promyshlennost'. 1983;3:25-6. Russian.
23. Zubko SV, Yurkevich EA, Drozdovskaya SV. Aromatichekoe uglevodorody smoly termicheskogo raspada torfa. KhTT. 1984;3:31-8. Russian.
24. Rakovskiy VE, Novichkova EA, Kulikova VA. Tekhnologiya proizvodstva i pererabotki torfa. 1970;5:23-34. Russian.
25. Rakovskiy VE. K voprosu o genezise tverdykh topliv. Trudy instituta torfa AN BSSR. 1954;3:27-33. Russian.
26. Pigulevskaya LV, Rakovskiy VE. Izmeneniya khimicheskogo sostava otdel'nykh vidov torfov v zavisimosti ot ikh vozrasta. Soobshchenie 2. Trudy instituta torfa AN BSSR. 1957;6:12-23. Russian.
27. Kaganovich FL, Zubko SV, Dolidovich EF. Issledovanie khimicheskogo sostava omylyaemoy chasti smoly torfyanogo voska. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya torfa. 1979:167-71. Russian.
28. Ekman R., Fagemes L. Distribution of liquid components in peat extracts and their wax and resin fractions. Finn. Chem. Lett. 1983;5-6:129-33.
29. Karlsson O. The composition of peat liquids. 2. Functional group analysis of peat liquefaction products. Fuel. 1990;69(5):613-6.
30. Bel'kevich PI, Koloskova YV, Ivanova LA. Vydelenie i identifikatsiya steroidnykh spirtov torfyanogo voska. KhTT. 1983;5:89-91. Russian.
31. Yurkevich EA, Dolidovich EF, Bel'kevich PI, Sheremet LS, Drozdovskaya SV. O nalichii karotinoidov v torfyanom voske. KhTT. 1987;3:19-21. Russian.
32. Ivanova LA, Bel'kevich II, Kaganovich FD. Kisloty torfyanogo voska. O vozmozhnosti razdeleniya torfyanogo voska na klassy soedineniy. Vestsi AN BSSR, ser. xim. navuk. 1968;3:62-6. Russian.
33. Ivanova LA, Piskunova TA, Tserlyukevich YV. Kisloty torfyanogo voska. Issledovanie sostava metilovykh efirov kislot nerastvorimyykh v metanole. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya torfa. 1979:141-5. Russian.
34. Bel'kevich PI, Dolidovich EF, Sheremet LS, Semyachko RY, Yurevich EA. O sostave uglevodorodov spirtorastvorimoy chasti smoly torfyanogo voska. KhTT. 1985;4:28-31. Russian.
35. Koloskova YV, Ivanova LA, Bel'kevich PI. Khimicheskiy sostav neytral'nykh soedineniy syrogo torfyanogo voska. KhTT. 1985;5:34-8. Russian.

36. Ivanova LA, Chistyakova EI, Yurkevich EA. Vliyanie vida torfa na komponentnyy khimicheskiy sostav voska. KhTT. 1996;3:60-5. Russian.
37. Ivanova LA. Issledovanie vysokomolekulyarnykh zhirnykh kislot syrogo torfyanogo voska [dissertation]. Minsk (Minsk region); 1971. Russian.
38. Zubko SV. Sostav uglevodorodov smoly, poluchayushcheysya pri termicheskom raspade torfa [dissertation]. Minsk; 1974. Russian.
39. Tserlyukevich YV. Issledovanie khimicheskogo sostava i stroeniya spirtov torfyanogo voska [dissertation]. Moscow (Moscow region); 1978. Russian.
40. Dolidovich EF. Issledovanie khimicheskogo sostava smolistoy chasti torfyanogo voska [dissertation]. Minsk (Minsk region); 1979. Russian.
41. Sheremet LS. Khimicheskiy sostav i biologicheskaya aktivnost' etanol'nogo ekstrakta smoly torfyanogo voska [dissertation]. Moscow (Moscow region); 1987. Russian.
42. Rakovskiy VE, Pigulevsakya LV. Khimiya i genezis torfa. Moscow: Nedra; 1978. Russian.
43. Efimenko OM, Dzenis AY. Kompleksnoe izuchenie fiziologicheskii aktivnykh veshchestv nizshikh rasteniy. Moscow-Leningrad: Khimiya; 1961. Russian.
44. Vowinkel E. Terpenoidy torfa. Chem. Ver. 1975;108:1166. Russian.
45. Ketjla M, Liomala E, Pinlaja K, Nyronen T. Composition of long-chain fatty compounds and sterols of four mield peat samples from Finnish peatlands. Full. 1987;5:600-6.
46. Ikan R, Ginzburg V, Iaselis P, Hoffer D, Brenner S, Klein J. Liquefaction of Hula Peat. Isr. J. Technol. 1979;17(1):29-35.
47. Sopin FP. Sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya nauchno-issledovatel'skikh rabot VNIITP v oblasti khimicheskoy pererabotki torfa. Byulleten' nauchno-tekhnicheskoy informatsii VNIITP. 1959;6:8-9. Russian.
48. Chaykova VD, Rakovskiy VE. Izmeneniya khimicheskogo sostava verkhovykh torfov v zavisimosti ot stepeni razlozheniya. Trudy instituta torfa AN BSSR. 1957;6:37-44. Russian.
49. Chaykova VD, Rakovskiy VE. Issledovanie uglevodnogo kompleksa torfov verkhovogo tipa metodom khromatografii na bumage. Trudy instituta torfa AN BSSR. 1959;7:29-37. Russian.
50. Zinina NV, Rakovskiy VE, Rikhvina KI. Kombinirovannyi sposob gidroliza torfa i polucheniya kormovykh drozhzhey. Torfyanaya promyshlennost'. 1968;1:6-19. Russian.
51. Evdokimova GA, Raytsina GA, Lyakh VV, Kostyukevich LI, Fridlyand IG, Voytovich ZN. Khimicheskiy sostav gidrolizatorov torfa, poluchennykh pri gidrolize kontsentrirrovannoy semoy kislotoy. KhTT. 1974;5:133-9. Russian.
52. Evdokimova EA, Bystraya AV, Raytsina EI, Golenchik LP, Voytovich ZN. Issledovanie sostava veshchestv, obrazovavshikhysya pri gidrolize kompleksno-verkhovogo torfa semoy kislotoy. KhTT. 1977;1:42-6. Russian.
53. Bystraya AV, Golenchik LP, Tatarinskaya ZV. Soderzhanie i sostav gemitsellyulozy i vydelennykh iz nee fraktsiy gemitsellyuloz verkhovogo malorazlozhivshegosya torfa. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya torfa. 1979;219-24. Russian.
54. Lehtonen K, Ketola M. Sphagnumturpeen vesiliukoisista uuteaineista. VTT Symp. 1986;65:178-83.
55. Kosonogova LV, Naumova GV, Zhmakova NA, Rakhtenko TS. Pektiny sfagnovykh mkhov i torfa. KhTT. 1994;2:76-83. Russian.
56. Mel' PK, Gorshkova AM. O tsellyuloze bolotnykh rasteniy. Trudy instituta goryuchikh iskopaemykh. 1963;21:144-58. Russian.
57. Bel'kevich PI, Minkevich MI. O khimicheskom sostave vodorastvorimyykh produktov okisleniya torfa dvuokis'yu azota. Izv. AN BSSR. Ser. khim. nauk. 1979;4:118-20. Russian.
58. Lebedev KK. O roli mineral'nykh komponentov v formirovaniy torfyanyykh otlozheniy. V kn. Genezis tverdykh goryuchikh iskopaemykh. Moscow; 1959. Russian.
59. Poznyak VS, Rakovskiy VE. O lignine torfa. Trudy instituta torfa AN BSSR. 1957;11:109-20. Russian.
60. Lebedev KK. Kislotnye izmeneniya negidrolizuemogo ostatka torfa nizinykh zalezhey. Trudy instituta torfa AN BSSR. 1959;7:18-30. Russian.
61. Manskaya SM, Drozdova TV. Geokhimiya organicheskogo veshchestva. Moscow; 1963. Russian.
62. Lukoshko ES, Bambalov NI, Smychnik TP. Izmeneniya sostava lignina v protsesse torfoobrazovaniya. KhTT. 1979;3:144-51. Russian.
63. Lukoshko ES, Bambalov NN, Krukovskaya LA, Smychnik TP. Issledovanie sostava lignina torfoobrazovately i produktov ikh razlozheniya. KhTT. 1984;1:49-54. Russian.
64. Kukhareno TA. Khimiya i genezis iskopaemykh ugley. Moscow: Gosgortekhzdat; 1960. Russian.
65. Achard FK. Chemische Untersuchung des Torfs. Greels Chem. Ann. 1986;2:391-403.
66. Botalkin GA. Vliyanie fiziologicheskii aktivnykh veshchestv gumusovoy prirody na rost produtsentov mikrobnogo belka [dissertation]. Kiev (Kiev region); 1987. Russian.
67. Rudakov KI. Obrazovanie gumusa v protsesse razvitiya rasteniy. Trudy Yubileynoy sessii, posvyashchennoy 100-yu so dnya rozhdeniya V.V. Dokuchaeva. Izd-vo AN SSSR; 1949. Russian.

68. Rudakov KI, Birkel' MR. Razvivayushcheesya rastenie, mikroorganizmy i prochnaya struktura pochvy. *Mikrobiologiya*. 1949;18(6):15-20. Russian.
69. Rudakov KI. Mikroorganizmy i obrazovanie gumusa. *Mikrobiologiya*. 1949;18(6):21-5. Russian.
70. Krestovich VL, Tokareva RV. Vzaimodeystvie aminokislot i sakharov pri povyshennykh temperaturakh. *Biokhimiya*. 1948;13(6):36-40. Russian.
71. Kuzin AM. Khimiya i biokhimiya patogennykh mikrobov. Moscow: Med-giz; 1949. Russian.
72. Enders S. Wie entsteht der Humus in der Natur. *Die Chemie*. 1943;41/42:210-20.
73. Enders S. ber den Chimismus der Huminslurebildung unter physiologischen Bedingungen. *Bioch. ztschr*. 1943;3I3:392-8.
74. Ponomareva VV, Plotnikova TA. Gumus i pochvoobrazovanie. Leningrad: Nauka; 1980. Russian.
75. Ponomareva VV, Plotnikova TA. Fiziko-khimicheskie metody issledovaniya pochv. Moscow: MGU; 1980. Russian.
76. Chernikov VA, Konchits VA. Issledovanie stroeniya gumusovykh kislot derivatograficheskim metodom. *Biolog. nauki*. 1979;2:28-35. Russian.
77. Kruglov VP. Nauchnye osnovy polucheniya, proizvodstva i primeneniya torfyanykh fiziologicheskii aktivnykh preparatov [dissertation]. Kalinin (Kalilin region); 1987. Russian.
78. Naumova GV. Torf v biotekhnologii. Minsk: Nauka i tekhnika; 1987. Russian.
79. Dragunov SS, Rozhdestvenskiy AP. Khimicheskiy sostav guminovykh kislot. Tr. Kalininskogo polit. in-ta. 1967;16(3):100-6. Russian.
80. Kukhareno TA. Sostav guminovykh kislot razlichnykh torfov. *Torfyanaya promyshlennost'*. 1950;12:45-53. Russian.
81. Kukhareno TA. Guminovye kisloty torfov i osobennosti ikh struktury. *Trudy instituta torfa AN BSSR*. 1954;3:67-72. Russian.
82. Zhuravleva MM. K metodike vydeleniya guminovykh kislot pri razlozhenii torfa na komponenty. *Trudy Moskovskogo torfyanogo instituta*. 1955;3:44-52. Russian.
83. Dragunov SS. Gidroliz guminovykh kislot i uskorennyye metody opredeleniya funktsional'nykh grupp. *Pochvovedenie*. 1950;3:34-9. Russian.
84. Flaig W. Land by forchyn. *Welkenrode*. 1967;17:21-7.
85. Fuks U. *Khimiya uglya*. Berlin; 1931.
86. Scheffer F, Kickuth R. Chemische Abbauuntersuchen am einer naturlichen Huminsauren. *Z. Pflansen ahr., Dung. Bodenkunde*. 1958;23:94-9.
87. Hoppe-Seyler F. Uber Huminsubstanzen, ihre Entstehung und ihre Eigenschafiten. *Ztschr. physiol. Chem*. 1889;13:66-71.
88. Tropsch H, Schollenberg H. *Ges. Abh. Kenntn. Kohle*. 1921;6:191, 214, 225.
89. Zetsche F, Reinhart H. Beitrage zur Reduction der Humussaure. *Brennstoffchemie*. 1939;20(5):105-9.
90. Gartsman BB, Rumyantseva SA, Zaikina VG. Komponentnyy sostav kontsentrata alifaticheskikh kislot, vydelenykh iz vodorastvorimyykh produktov oksidata burogo uglya. *KhTT*. 1983;6:11-5. Russian.
91. Zabramnyy DT. O molekulyarnoy strukture gumusovykh ugley, guminovykh kislot, o modelyakh i skhemakh ikh struktury. *Uzb. khim. zhurnal*. 1975;2:74-6. Russian.
92. Shmuk AA. K voprosu o khimicheskoy prirode organicheskikh veshchestv v pochve. *Pochvovedenie*. 1990;5:10-4. Russian.
93. Dragunov SS, Kuz'mina AD, Shilina AS. Vzaimodeystvie ammiaka s buryami uglyami. *ZhPKh*. 1954:55-61. Russian.
94. Kukhareno TA. Guminovye kisloty torfa i osobennosti ikh struktury. Tr. in-ta torfa AN BSSR. 1954:55-61. Russian.
95. Kukhareno TA. Nekotorye dannye o sostave torfov i protsesse ikh obrazovaniya kak nachal'noy stadii ugleobrazovatel'nogo protsessa. Tr. IGI. 1963;21:43-9. Russian.
96. Kukhareno TA. Guminovye kisloty razlichnykh tverdykh goryuchikh iskopaemykh i vozmozhnosti ikh ispol'zovaniya v kachestve syr'ya dlya proizvodstva guminovykh udobreniy. *Guminovye udobreniya*. Kher-son; 1957. Russian.
97. Kononova MM. Problema pochvennogo gumusa i sovremennye zadachi ego izucheniya. Moscow: Izd-vo AN SSSR; 1951. Russian.
98. Kurbatov IM. Proiskhozhdenie i sostav organicheskoy chasti torfa [dissertation]. Moscow (Moscoe region); 1949. Russian.
99. Dragunov SS, Zhelokhovtseva NN, Strelkova EN. Issledovanie pochvennykh i torfyanykh guminovykh kislot. *Pochvovedenie*. 1948;7:10-5. Russian.
100. Chichesters RS. Humic substances. Search of structure. New York; Brisbane; Toronto; Singapore. John Wille and Sons. 1989;13:764-7. Russian.
101. Dragunov CC. Gidroliz guminovykh kislot i uskorennyye metody opredeleniya funktsional'nykh grupp. *Pochvovedenie*. 1950;3:34-9. Russian.

102. Rakovskiy VE, Bulochnikov MV, Rivkina KI. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya torfa. Tr. Moskovskogo torfyan. in-ta. 1958;8:20-7. Russian.
103. Gopanenko TK, Shatsman LI. O sostave guminovykh kislot i ful'vokislot nekotorykh tipov pochv. Agrokhiimiya. 1965;7:10-6. Russian.
104. Manskaya SM, Kozin LA. Geokhiimiya lignina. Moscow: Nauka; 1976. Russian.
105. Kasatochkin VI, Larina NK, Egorova OI. Obshchie cherty stroeniya i svoystva guminovykh veshchestv torfa i iskopaemykh ugley. ZhPKh. 1965;38(9):2059-66. Russian.
106. Kasatochkin VI, Larina NK, Egorova OI. O prirode guminovykh veshchestv torfa. Tez. dokl. Vsesoyuz. sov. po fizike torfa. 1964:28-32. Russian.
107. Kasatochkin VI, Kononova MM., Zil'berbrand O.I. Infrakrasnye spektry pogloshcheniya gumusovykh veshchestv pochvy. DAN SSSR. 1958;119(4):785-9. Russian.
108. Ekaterinina LN, Kukharenko TA. Issledovanie proizvodnykh guminovykh kislot (k vo-prosu o mekhanizme reaktsii s dvukhloristym olovom). Pochvovedenie. 1971;3:68-75. Russian.
109. Komissarov ID, Loginov LF. Elektronnyy paramagnitnyy rezonans v guminovykh kislotakh. Guminovye preparaty. Tyumen'; 1971. Russian.
110. Strigutskiy VP. Osobennosti EPR-spektroskopii prirodnykh vysokomolekulyarnykh soedineniy. KhTT. 1981;5:21-8. Russian.
111. Strigutskiy VP, Navosha YY, Bambalov NN, Liogon'kiy BI. O prirode paramagne-tizma gumusovykh veshchestv i perspektivakh primeneniya metoda EPR v pochvovedenii. Pochvovedenie. 1989;7:41-51. Russian.
112. Komissarov ID, Loginov LF. Molekulyarnaya struktura i reaktsionnaya sposobnost' guminovykh kislot. Guminovye veshchestva v biosfere. Moscow: Nauka; 1993. Russian.
113. Komissarov ID, Loginov LF. Osobennosti «skeletnoy» struktury guminovykh kislot. Tr. Mezhdunar. simpoz. "Torf, ego svoystva i perspektivy primeneniya". Minsk; 1982. Russian.
114. Komissarov ID, Loginov LF. Strukturnaya skhema i modelirovanie makromolekul guminovykh kislot. Guminovye preparaty. Tyumen'; 1971. Russian.
115. Orlov DS. Kineticheskaya teoriya gumifikatsii i skhema veroyatnostnogo stroeniya gumi-novykh kislot. Nauchn. dokl. vnesh. shkoly. Biologicheskije nauki. 1977;9:5-16. Russian.
116. Orlov DS. Gumusovye kisloty pochv. Moscow:MGU; 1974. Russian.
117. Orlov DS. Gumusovye kisloty pochv i obshchaya teoriya gumifikatsii. Moscow: MGU; 1990. Russian.
118. Hansen EN, Schnitzer M. Zinc-dust distillation of soil humic compounds. Fuel. 1969;48(1):41-6.
119. Kumada K, Matsui Y. Studies of composition aromatic nuclei of humus. 1 .Detection of some condensed aromatic nuclei of humic acid. Soil Sci and Plant. Nutr. 1970;16(6):35-40.
120. Miano TM, Sposito G, Martin JP. Fluorescence spectroscopy of humic substances. Soil Sci. Soc. Amer. J. 1988;52(4):1016-9.
121. Zech W, Haumaier L, Kogel-Knabner J. Changes in aromaticity and carbon distribution of soil organic matter due to pedogenesis. Sci. Total Environ. 1989;81/82:179-86.
122. Maryganova VV, Bambalov NN, Lukashenko IM, Kalinkevich GA, Strigutskoy VP. Novye dannye k poznaniyu struktury guminovykh veshchestv torfa. 11 Mendelevskiy s"ezd po obshchey i prikladnoy khimii. 1993:284-5. Russian.
123. Freudenberg K, Harder M. Formaldehyol als Spaltszuck des Lignins. Ber Dlutsch. chem. Ges. 1928;61:1760-5.
124. Platonov VV, Proskuryakov VA, Nikishina MB, Novikova IL. Khimicheskii sostav guminovykh kislot burogo uglya Podmoskovnogo basseyna. ZhPKh. 1996;69(12):2059-61. Russian.
125. Platonov VV, Proskuryakov VA, Nikishina MB, Novikova IL. Khimicheskii sostav burougol'nykh guminovykh kislot, izvlechenykh shcheloch'yu razlichnoy kontsentratsii. ZhPKh. 1996;69:2054-8. Russian.
126. Platonov VV, Proskuryakov VA, Nikishina MB, Novikova IL, Izuchenie khimicheskogo sostava burougol'nykh guminovykh kislot metodom adsorbtsionnoy zhidkostnoy khromatografii. ZhPKh. 1997;70(3):490-6. Russian.
127. Vozbutskaya AE. Khimiya pochvy. Mocsow: Nauka; 1935. Russian.
128. Rakovskiy VE, Pigulevskaya LP, Baturo V. Gumusovye topliva i ikh obrazovanie. Tr. Mezhdunar. kongr. po torfu. 1963:49-55. Russian.
129. Pigulevskaya LV, Rakovskiy VE. Khimicheskii sostav torfoobrazovately i vliyanie ego na sostav torfa. Tr. in-ta torfa AN BSSR. 1957;6:3-11. Russian.
130. Mishra V, Snavstava LL. IR-UV spectra and molecular formulas of humic substances of majior soil associations of Bihar. J. Indian Soc. Soil Sci. 1991;39(4):635-40.
131. Kukharenko TA. Struktura guminovykh kislot, ikh biologicheskaya aktivnost' i posledey-stvie guminovykh udobreniy. KhTT. 1975;5:72-7. Russian.
132. Evdokimova GA, Voytovich ZN, Raytsina GI, Kostyukevich LI, Lyakh VV, Bogdanovskaya NZh. Guminovye veshchestva gidrolizatorov verkhovogo torfa. Khimiya drevesiny. 1978;1:79-82. Russian.
133. Lukoshko ES, Yanovskaya NS. Issledovanie guminovykh kislot torfa metodom okislitel'no-gidroliticheskoy destruktssii. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya torfa. 1979:134-40. Russian.

134. Mazina OI, Makeeva GP. Termicheskoe razlozhenie guminovykh kislot verkhovogo i nizinnogo torfa. KhTT. 1987;1:36-41. Russian.
135. Zhorobekova ShZ, Mal'tseva GM. Krivye titrovaniya i konstanty ionizatsii guminovykh kislot. KhTT. 1989;3:22-7. Russian.
136. Lukoshko ES, Rakovskiy VE. Issledovanie gumusa torfa metodami okislitel'no-gidroliticheskoy destruktzii. KhTT. 1975;5:72-7. Russian.
137. Dudarchik VM, Smychnik TP, Terent'ev AA. Struktura i svoystva vodorastvorimyykh guminovykh veshchestv torfa. KhTT. 1997;2:13-8. Russian.
138. Maryganova VV, Smychnik TP, Bambalov NN. Osobennosti khimicheskogo sostava i molekulyarnoy struktury produktov okislitel'noy destruktzii guminovykh kislot torfa. KhTT. 1998;5:21-8. Russian.
139. Kukharenko TA. Eshche raz o guminovykh kislotakh. KhTT. 1993;3:3-7. Russian.
140. Kravtsov AV, Bazhenov DA, Tarnovskaya LI, Maslov SG. Otsenka termodinamicheskoy veroyatnosti protekaniya reaktsii termoliza guminovykh i ful'vokislot. KhTT. 1998;1:38-47. Russian.
141. Popova LN. Issledovanie khimicheskogo sostava fraktsiy torfyanykh guminovykh kislot [dissertation]. Kalinin (Kalinin region); 1969. Russian.
142. Nefedov KV. K voprosu o znachenii guminovo-mineral'nykh soedineniy kak pitatel'noy sredy dlya rasteniy. Sel'skoe khozyaystvo i lesovodstvo. 1987;1:157-9. Russian.
143. Tyurin IV. Organicheskoe veshchestvo pochv i ego rol' v pochvoobrazovanii i plodorodii. Uchenie o pochvennom gumuse. Moscow:Sel'khozgiz; 1937. Russian.
144. Vaksman SA. Gumus: Proiskhozhdenie, khimicheskii sostav i ego znachenie v prirode. Moscow: Sel'khozgiz; 1937. Russian.
145. Khristeva LA. Ob uchastii guminovoy kisloty i drugikh organicheskikh veshchestv v pitanii vysshikh rasteniy. Pochvovedenie. 1953;10:24-9. Russian.
146. Khristeva LA. Guminovye kisloty uglistykh slantsev kak novyy vid udobreniy [dissertation]. Moscow (Moscow region); 1949. Russian.
147. Khristeva LA, Fokin AD, Bobyr' LF. O proniknovenii gumusovykh veshchestv v kletki rasteniy. Guminovye udobreniya: teoriya i praktika ikh primeneniya. Dnepropetrovsk. 1975;5:136-48. Russian.
148. Khristeva LA. Deystvie fiziologicheskii aktivnykh guminovykh kislot na rasteniya pri neblagopriyatnykh usloviyakh. Guminovye udobreniya: teoriya i praktika ikh primeneniya. 1973;4:15-23. Russian.
149. Khristeva LA, Reutov VA, Sumina AD. Fiziologicheskii aktivnyy preparat gumat natriya i ego primeneniye pod razlichnye sel'skokhozyaystvennye kul'tury s tsel'yu povysheniya ikh urozhaynosti. Dnepropetrovsk; 1985. Russian.
150. Gorovaya AI. Rol' fiziologicheskii aktivnykh guminovykh veshchestv v adaptatsii rasteniy k deystviyu ioniziruyushchey radiatsii i pestitsidov. Guminovye veshchestva v biosfere. Moscow: Nauka; 1993. Russian.
151. Gorovaya AI. Rol' fiziologicheskii aktivnykh veshchestv gumusovoy prirody v povyshenii ustoychivosti rasteniy k deystviyu pestitsidov. Biologicheskii nauki. 1988;7:15-6. Russian.
152. Bobyr' LF. Vliyanie fiziologicheskii aktivnykh gumusovykh veshchestv na fotosinteticheskie protsessy u rasteniy [dissertation]. Kishenev (Kishenev region); 1984. Russian.
153. Flaig W. Chemical composition and physical properties of humus substances. In: Symposium "Humus et Planta". Prague. 1967:81-112.
154. Gul'ko DE, Khaznev FK. Nekotorye svoystva gumus-peroksidaznogo kompleksa. Pochvovedenie. 1990;2:30-6. Russian.
155. Flaig W. Effect of humik substances on plant metabolism. Proc. Z. nd. Int. Peat Congress. Leningrad. 1970:579-606.
156. Pivovarov LP. O prirode fiziologicheskoy aktivnosti guminovykh kislot v svyazi s ikh stroeniem. Kiev; 1962. Russian.
157. Guminskiy SA. Mekhanizm i usloviya fiziologicheskogo deystviya gumusovykh veshchestv na rastitel'nye organizmy. Pochvovedenie. 1957;12:72-8. Russian.
158. Storchay LP. Vliyanie gumata natriya na nekotorye fiziologicheskii protsessy i umen'shenie akkumulyatsii yada v tkanyakh yabloni. Teoriya deystviya fiziologicheskii aktivnykh veshchestv. Tr. DSKhI.- Dnepropetrovsk. 1983;8:47-50. Russian.
159. Sumina AD, Starostin AI. Fiziologicheskaya aktivnost' guminovykh kislot razlichnykh pochv v svyazi s ikh khimicheskoy kharakteristikoy. Tez. dokl. 1-oy mezhvuz. konf. Biokhimiya i plodorodie pochv. 1967:67-8. Russian.
160. Tsyplenkov VP, Chukov SN. Paramagnitnaya aktivnost' organicheskogo veshchestva nekotorykh pochv. Pochvovedenie. 1984;1:123-9. Russian.
161. Tsyplenkov VP, Chukov SN. Ispol'zovanie metoda EPR v izuchenii organicheskogo veshchestva pochvy. Gumus i pochvoobrazovanie v N-Ch zone RSFSR. Sb.nauch.tr. LGU. 1985. Russian.

162. Komissarov ID, Loginov LF. Khimicheskaya priroda i molekulyarnoe stroenie guminovykh kislot. Khimiya gumusovykh kislot, ikh rol' v prirode i perspektivy ispol'zovaniya v narodnom khozyaystve. Tez. dokl. zonal'noy nauchno-tekhn. konf. Tyumen'. 1981. Russian.
163. Komissarov ID, Loginov LF. Molekulyarnaya struktura i reaktivnaya sposobnost' guminovykh kislot. Guminovye veshchestva v biosfere. Moscow: Nauka; 1993. Russian.
164. Aliev SA. Paramagnitnye svoystva i fiziologicheskaya aktivnost' gumusovykh veshchestv. Teoriya deystviya fiziologicheski aktivnykh veshchestv. Tr. DSKhI Dnepropetrovsk. 1983;8:78-80. Russian.
165. Aliev SA. Paramagnetizm i fiziologicheskaya aktivnost' gumusovykh veshchestv. Tr. 8-go Vsesoyuz. o-va pochvovedov. Novosibirsk. 1989. Russian.
166. Chukov SI, Talashkina VD, Nadporozhskaya MA. Fiziologicheskaya aktivnost' rostovykh stimulyatorov i guminovykh kislot pochv. Pochvovedenie. 1995;2:169-74. Russian.
167. Kruglov VP, Mayakova EF, Rakovskiy VE. Torf kak syr'e dlya polucheniya korma i biologicheskii aktivnykh preparatov. Tez. dokl. 5 mezhdunarodnyy kongress po torfu. Poznan'. Pol'sha. 21-25 sentyabrya 1978 g. Russian.
168. Globin PD, Ronsal' GA. Vliyanie guminovoy kisloty na zhiznedeyatel'nost' drozhzhey. Guminovye udobreniya: teoriya i praktika ikh primeneniya. Ch.2. Khar'kov: KhGU; 1957. Russian.
169. Pempkowiak J. Spectral and antibacterial properties of fulvicacids isolated from peat. REAT-90-Versatile Peat: hit. Conf. Peat Prod. and Use. Jyvdskyla, June 11-15. 1990;1:341.
170. Pzadkowska-Bodalska H, Janczak C, Olechonowicz-Stepien W, Tolpa S. 2-nd Symp. Inorg. Biochem. and Mol. Biophys., Wroclaw-Karpacz, 27 May-2 June. 1989.
171. Lishtvan II, Glebov KA, Naumova GV. Dokl. AN BSSR. 1981;9:10.
172. Belkevitsch PJ, Glebov KA, Dolidovitsch EF, Naumova GV. Torf in der Medizin: Internationale Symposium der Kommission 6. Bad Elster –DDR; 1981.
173. Komissarov ID, Klimova AA. Vliyanie guminovykh kislot na biokataliticheskie protsessy. Tez. dokl. 1-y mezhvuz. konf. Biokhimiya i plodorodie pochv. 1967. Russian.
174. Komissarov ID, Klimova AA, Loginov LF. Vliyanie guminovykh kislot na biokataliticheskie protsessy. Guminovye udobreniya. Tr. TSKhI Tyumen'. 1971;14:225-42. Russian.
175. Raysina GI, Evdokimova GA, Kostyukevich LI. Gidroliticheskaya i biokhimitskaya pererabotka torfa slaboy stepeni razlozheniya. Riga.: Zinatne; 1971. Russian.
176. Smirnov RN. Issledovanie struktury ugley metodom okisleniya i nitrovaniya. Moscow: Izd-vo AN SSSR; 1960. Russian.
177. Grossinsky S. Gluckauf. 1952;88:736-42.
178. Kinney CR, Ockert KF. Nitric acid oxidation of bituminous coal. Industr. And Engng. 1956;48(2):372-2.
179. Chzhu-Chzhi-pey, Gao Tszun-shen, Chi Tszun-sin. Issledovaniya po okisleniyu burogo uglya azotnoy kislotoy. Zhan'lyao khuasyue syuebao (Acta focolim. sinicca). 1965;6(3):235-43.
180. Khiguti Kodzo, Midzusima Kiesi, Kondo Yosinobu, Khasimoto Koiti. Yapon. pat. KL.16AO, M233321. Zayav. 21.02.64. opubl. 05.08.70. Okislitel'naya destruktivnaya ugley azotnoy kislotoy v statsionarnoy faze.
181. Ramachandran LV, Saran T, Singh G, Mukherjee PN, Lahari A. Preparation and properties of nitrohumic acids and ammonium nitrohumates from coal. Indian J. Technol. 1974;12(9):403-7.
182. Inukay Toekharu Sibuya Yutaka. Yapon. pat. 2423. 14.04.59. Poluchenie nitroguminovykh kislot iz burogo uglya.
183. Higuchi Kozo, Tsuyuguchi Michio. Pat. FRG. Kl 12 0 26/01 (S 07g) № 1155447. Zayav. 06.08.59. opubl. 06.05.64 Verfahren und vorrichtung zur Herstellung von Nitrohaminsauren.
184. Higuchi Kozo, Tsuyu-guchi Michio. Pat. SShA. Kl260-515 № 3153666. Zayavl. 03.08.59. opubl. 20.10.64. Method for continuously producing nitrohumic acids.
185. Giroasova NI, Nazarova NI. K voprosu nitrovaniya guminovykh kislot. Materialy 1-y Konferentsii molodykh uchenykh AN KirgSSR. Frunze-Ilim. 1970.
186. Chernysheva NI, Lebedeva GF, Platonov VV, Shvykin AY. Khimicheskaya modifikatsiya burougol'nykh guminovykh kislot. Materialy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii. Novomoskovsk. 1999;60-1. Russian.
187. Chernysheva NI, Golubina EN, Ashtaeva OV, Lebedeva GF, Platonov VV. Modifikatsiya burougol'nykh guminovykh kislot // Tezisy dokladov nauchno-tekhnicheskoy konferentsii molodykh uchenykh i aspirantov. Novomoskovsk; 2000. Russian.
188. Platonov VV, Lebedeva GF, Chernysheva NI. Modifikatsiya burougol'nykh guminovykh kislot azotnoy kislotoy s tsel'yu polucheniya biologicheskii aktivnykh soedineniy. Tez. dokl. Mezhdunarodnoy nauchno- tekhnicheskoy konferentsii. Tula. 1999;166-7. Russian.
189. Lebedeva GF, Chernysheva NI, Platonov VV, Proskuryakov VA. Modifikatsiya burougol'nykh guminovykh kislot okisleniem azotnoy kislotoy. Tez. dokl. 13 Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Reaktiv-2000". Tula; 2000. Russian.

-
190. Bodyachin PV, Rode VV, Ryzhkov OG. Sostav, svoystva i khimicheskie prevrashcheniya ugol'nykh asfal'tenov. KhTT. 1997;1:1925. Russian.
191. Katatskaya LM, Malama AA, Lukashik AN. Microbicidal properties of halogen-containing preparation of lignin and humic acid. Tr. Vses. Nauchno-Issled. Inst. S-kh.Mikrobiol. 1983;52:140-2. Russian.
192. De Leer, Ed WB, Versteegh Johanna FM. Identification of halogenated compounds produced by chlorination of humic acid in the presence of bromide. J. Chromatogr. A. 1994;686,(2):253-61.
193. Shenbor MI, Kretov AE, Savin MI. O podvizhnosti khlora v khlorirovannom burom ugle. Ukr. khim. zhurnal. 1995;21(5):636-40. Russian.
194. Kay & McCulloch. J. Soc. Chem. Ind. 1933;52:47.
195. Murphy D. Chlorination of peat humic acid. Chem. and Ind. 1959;21:656-7.
196. Platonov VV, Eliseev DN, Shvykin AY, Khadartsev AA, Khrupachev AG. Metod predvaritel'noy otsenki fiziologicheskoy aktivnosti guminovykh i gumino-podobnykh veshchestv. Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy. 2010;3:26-8. Russian.
197. Platonov VV, Eliseev DN, Polovetskaya OS, Khadartsev AA. Sravnitel'naya kharakteristika osobennostey torfyanykh guminovykh i gimatomelanovykh kislot vo vzaimosvyazi so spetsifikoy ikh fiziologicheskogo deystviya. Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy. 2010;4:9-11. Russian.
198. Platonov VV, Eliseev DN, Tretyak RZ, Shvykin AY, Khadartsev AA, Khrupachev AG. Oksimetrirovaniye guminovykh veshchestv kak sposob povysheniya ikh detoksitsiruyushchikh i protekturnykh svoystv. Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy. 2011;4:35-7. Russian.
199. Platonov VV, Eliseev DN, Tretyak RZ, Shvykin AY, Khadartsev AA, Khrupachev AG. Introduktsiya gidroksil'nykh i karboksil'nykh grupp v molekulyarnuyu strukturu guminovykh veshchestv torfa dlya uvelicheniya ikh biostimuliruyushchey i adaptogennoy sposobnosti. Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy. 2011;3:34-6. Russian.
200. Platonov VV, Khadartsev AA, Fridzon KY, Chunosov SN. Khimicheskiy sostav i biologicheskaya aktivnost' sapropelya oz. Glubokoe (Tatarstan). Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy. 2014;3:199-204. Russian.
201. Platonov VV, Khadartsev AA, Chunosov SN, Fridzon KY. Biologicheskoe deystvie sapropeley. Fundamental'nye issledovaniya. 2014;9(11):2474-80. Russian.
-

Библиографическая ссылка:

Платонов В.В., Горохова М.Н. Особенности химического состава органической массы торфов и биологическая активность препаратов на их основе // Вестник новых медицинских технологий. Электронное издание. 2016. №2. Публикация 1-2. URL: <http://www.medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2016-2/1-2.pdf> (дата обращения: 05.05.2016). DOI: 10.12737/19645.