

DOI 10.53278/2306-9139-2023-2-21-44-51

УДК 631.4

К ВОПРОСУ О КАЧЕСТВЕННОМ СОСТАВЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

ON THE SUBJECT OF THE NATURAL OBJECTS ORGANIC MATTER QUALITATIVE COMPOSITION

А. И. Попов¹, К. И. Цивка², Е. В. Сазанова³, Г. Д. Холостов⁴, О. Т. Жилкибаев⁵,
Е.П. Шалунова⁶, А. А. Леонтьев⁷, В. П. Борисова⁸, Ю. В. Симонова⁹, О. В. Романов¹⁰,
А.К. Ошмарина¹¹, А. А. Кызин¹²

Alexander I. Popov¹, Ksenia I. Tsyvka², Ekaterina V. Sazanova³, Georgii D. Kholostov⁴,
Oral T. Zhilkibaev⁵, Ekaterina P. Shalunova⁶, Alexander A. Leontev⁷, Valeria P. Borisova⁸,
Yuliya V. Simonova⁹, Oleg V. Romanov¹⁰, Alexandra K. Oshmarina¹¹, Andrey A. Kyzin¹²

^{1,3,4,6,7,8,9,10,11}Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9,
Санкт-Петербург, 199034, Россия

²Санкт-Петербургский государственный аграрный университет, Петербургское шоссе, 2,
Санкт-Петербург-Пушкин, 196601, Россия

⁵Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, 050040,
Республика Казахстан

¹²Башкирский государственный аграрный университет, ул. 50 лет Октября, 34, Уфа,
Республика Башкортостан, 450001, Россия

^{1,3,4,6,7,8,9,10,11}St. Petersburg State University, Universitetskaya Naberezhnaya St., 7/9, St. Petersburg,
199034, Russia

¹²St. Petersburg State Agrarian University, Peterburgskoe shosse, 2, St. Petersburg-Pushkin, 196601, Russia

⁵Al-Farabi Kazakh National University, Al-Farabi av. 71, Almaty, 050040, Republic of Kazakhstan

¹²Bashkir State Agrarian University, 50 Let Oktyabrya St. 34, Ufa, Republic of Bashkortostan, 450001, Russia

paihumic@gmail.com, ks.tsivka@gmail.com, katya97vs@yandex.ru, kholostov14@mail.ru,
zhilkibaevoral@mail.ru, katerina13@mail.ru, dasher678@gmail.com, red_fox71113@mail.ru, Uvsim@yandex.ru,
ov_romanov@mail.ru, st076421@student.spbu.ru, saimonnord@yandex.ru

Аннотация: Органическое вещество природных объектов (ОВПО) состоит из индивидуальных органических соединений и гуминовых веществ (ГВ), поэтому водный щелочной раствор извлекает из природных объектов как гуминовые, так и негуминовые вещества. Для того чтобы выделить ГВ в «чистом» виде (так называемые протогуминовые вещества), необходимо предварительно из ОВПО извлечь индивидуальные соединения, в частности фотосинтетические пигменты, меланины, гликопротеины, битумоиды А и С, грубодисперсный органический материал.

Abstract: Organic matter of natural objects (OMNO) consists of individual organic compounds and humic substances (HS), therefore aqueous alkaline solution extracts both humic and non-humic substances from natural objects. To isolate in “pure” form humic substances (so-called protohumic substances), it is necessary to extract individual compounds, specifically photosynthetic pigments, melanins, glycoproteins, bitumoids A and C, particular organic material, from the OMNO beforehand.

Ключевые слова: органическое вещество природных объектов; гуминовые вещества; черный щелок; фотосинтетические пигменты (хлорофиллы, каротиноиды); гликопротеиновые конъюгаты; меланины; битумоиды А и С; протогуминовые вещества.

Keywords: organic matter of natural objects; humic substances; black liquor; photosynthetic pigments (chlorophylls, carotenoids); glycoprotein conjugates; melanins; bituminoids A and C; protohumic substances.

Введение

Органическое вещество природных объектов (ОВПО) — весьма динамичная сложная и неоднородная система, состоящая из гуминовых веществ (ГВ) и индивидуальных соединений, а также из продуктов взаимодействия между собой и минеральной составляющей [26]. Содержание и качественный состав ОВПО, таких как: почвы, торфа, компосты, сапропели и другие природные объекты — являются важными характеристиками функционирования наземных и водных экосистем.

Общепринято [2, 13, 24], что содержание ГВ может составлять до 80–90 % от общего содержания ОВПО, но при этом из органического вещества почв водными щелочными растворами извлекаются всего лишь 40–60 % темноокрашенных соединений. Существует мнение [53], что водные щелочные растворы не обладают селективностью в отношении ГВ и способны переводить в жидкую фазу как гуминовые, так и негуминовые вещества. Кроме того, по-прежнему считается [23, 30, 38], что химически выделенные ГВ соответствуют таковым, присутствующим в природных объектах. Но так ли это?

Цель публикации — на основе анализа научной литературы, объяснить, что может входить в так называемые ГВ, извлекаемые из природных объектов водными щелочными растворами, охарактеризовать возможный компонентный состав ОВПО и обосновать новые подходы оценки компонентного состава органической составляющей природных объектов.

Анализ проблемы

Биосферное значение ОВПО связано с функционированием наземных экосистем. В связи с этим необходимо детальное изучение качественного состава органического вещества и нахождение новых способов его изучения.

Как следует из обзора научной литературы [1, 2, 4–9, 13, 15, 16, 18, 21, 24, 29, 30, 32, 34, 35, 40, 45, 50, 63, 74, 76], в состав ОВПО входят грубодисперсный органический материал (неразложившиеся и полуразложившиеся остатки растений и биоты), водорастворимые низкомолекулярные органические соединения (аминокислоты и пептиды, моно- и олигосахариды, фенольные соединения, карбоновые кислоты), фотосинтетические пигменты (хлорофиллы и каротиноиды), битумоиды (нейтральные и кислотные липиды), меланины (темноокрашенные пигменты биогенного происхождения) и гликопротеидные конъюгаты (пептиды, связанные с углеводами), а также гуминовоподобные соединения (протогуминовые вещества и, возможно, кероген — полимерный природный органический

материал, нерастворимый в органических растворителях). Наше представление о компонентном составе ОВПО представлено на рисунке 1.



Рис. 1. Компонентный состав органического вещества природных объектов.

Для извлечения темноокрашенного коллоидного раствора из ОВПО со второй половины 20-го века и по настоящее время чаще всего применяли водные растворы гидроксидов натрия или калия, значительно реже использовали углекислые растворы этих металлов и некоторые другие соли и еще реже — органические растворители [2, 11, 13, 14, 24, 25, 29, 30, 33, 52, 61, 65, 67, 70, 75]. Разделение ГВ на группы гуминовых кислот (ГК) и фульвокислот (ФК) основано на изменении агрегативной устойчивости этих коллоидных соединений в сильно кислой среде. Так, ГК в сильно кислой среде представляют собой агрегативно-неустойчивые коллоидные соединения при их содержании, превышающем критическую концентрацию мицеллообразования, а ФК — агрегативно-устойчивые коллоидные соединения в присутствии неорганических кислот [26], при этом негидролизующий остаток (или гумин) можно рассматривать как сложную смесь органических и органо-минеральных коллоидных агрегативно-неустойчивых систем, состоящую и из первоначально содержащихся в ОВПО, и из вторично образованных в ходе воздействия на природные объекты водных щелочных растворов (рис. 2).

Гуминовые вещества, извлеченные водными щелочными растворами из природных объектов — темноокрашенные нерегулярные гетерополимеры,



Рис. 2. Существующая схема разделения темноокрашенной смеси органических и неорганических соединений (гуминовых веществ), извлекаемой из природных объектами щелочными водными растворами.

ККМ — критическая концентрация мицеллообразования.

характеризующиеся отсутствием строгого постоянства химического состава и состоящие из компонентов разной молекулярной массы [26, 77]. По мнению К. Стилинка [68], ГВ — супрамолекулярные производные наземных растений. Установление молекулярной структуры ГВ, выделенных из ОВПО, ведётся в двух направлениях. Одно из них основано на применении физических методов, а другое — на изучении продуктов деструкции препаратов ГВ [12].

При использовании различных методов химического анализа органических соединений в составе ГВ, извлеченных из ОВПО, были идентифицированы и выделены различные индивидуальные органические соединения:

- 1) производные лигнина — бензолсодержащие соединения или арены [22, 37, 42, 44];
- 2) поли-, олиго- и моносахариды, а также аминосакхара [2, 20, 28, 37, 44, 47, 54, 55];
- 3) белки, пептиды и аминокислоты [3, 13, 21, 28, 34, 38, 39, 44, 51];
- 4) пуриновые и пиримидиновые основания [36];
- 5) липиды — длинноцепочечные алкильные составляющие [37, 44, 57].

Иными словами, ГВ, извлекаемые водными щелочными растворами, помимо протогуминовых веществ (ПГВ), содержат арилгликолипопротеиновый комплекс.

В продуктах химической деструкции препаратов ГВ, извлеченных из ОВПО, были определены ароматические и гетероциклические соединения (например, бензол, фуран, нафталин, антрацен,

пиррол, индол, пиридин, тиофен, хинолин и др.) [22]. Содержание углерода ароматических фрагментов в ГК может составлять от 35 до 92 % [48]. При этом в составе ГВ идентифицированы многочисленные фенольные соединения, которые не могут быть непосредственно преобразованы в хиноны [44]. Ароматичность ГВ, извлекаемых из почв различного происхождения, находится в интервале от 30 на 60 % (в большинстве случаев — 47–60 %), причем, ГК по сравнению с ФК несколько более ароматичны [57].

Углеводы, входящие в состав ГВ, могут быть связаны между собой ковалентными связями, аналогично белкам и аминокислотам [71], а также изменены и/или окислены до карбоновых, кетонных и/или уроновых кислот [37]. Помимо этого, углеводы способны химически взаимодействовать со структурными фрагментами лигнина [58]. Присутствие углеводов в ГВ может объясняться двумя причинами [49], одна из которых — включение некоторых углеводов, в частности полиуроновых кислот, в ГВ, а вторая — за счет соосаждения деградированных лигноуглеводных комплексов с гумусовыми кислотами (и ГК, и ФК) в сильноокислой среде.

На долю азота аминокислот может приходиться от 20 до 50 % от общего содержания азота ГВ, а на долю азота аминосакхаров — от 1 до 10 % [38, 39, 51, 66]. В ГВ, извлеченных из биокосных тел, определяются от 17 до 22 альфа-аминокислот, тех же, которые входят в состав белков растений, грибов и микроорганизмов [19, 56, 62], обычно массовая доля аминокислот составляет 6–10 % [19]. Источником аминокислот, содержащихся в ГВ, являются белки отмерших тел почвенной биоты и растений [45].

Основными компонентами меланинов, являющимися, по мнению Д.С. Орлова [20], предшественниками ГВ, химически выделенных из 4 грибных культур, были протеины и полисахариды [64]. При этом более «старые» меланины представляли собой сложный комплекс чёрного цвета, состоящий из хромогена, белка и полисахаридов, а более «молодые» меланины были коричневыми, в их состав входили хромоген и белок [10].

На долю липидов в составе ФК приходится 11–33 % и в составе ГК — 14–53 % [37]. Значительная часть алифатических соединений, входящих в состав ГВ — это парафины [57]. Липиды в основном представлены соединениями, содержащими от 1 до 20 атомов углерода, среди которых преобладают соединения с короткими цепочками. Алифатические соединения в ГВ входят в виде боковых цепочек, присоединённых к ароматическим соединениям, или в виде отдельных фрагментов в преде-

лах основной цепи полимеров [70]. Французскими учеными [44] из ГК были выделены линейные монокарбоновые кислоты и алканолы, цепочки которых состояли из 12–32 атомов углерода, при этом происхождение коротких жирных линейных кислот и алканолов с 15–17 атомами углерода было связано с жизнедеятельностью прокариотов, а происхождение длинных чётных алифатических компонентов — с отмершими остатками растений. Алифатические дикарбоновые кислоты могут выполнять роль мостиков между алкильными цепочками в матрице ГВ, в то время как жирные кислоты, спирты и ароматические кислоты в основном образуют моносубъединицы [46].

В процессе интерпретации аналитических результатов изучения химического состава ГВ возникает ряд проблем [43]: одни из них связаны с идентификацией компонентов ГВ, которые выделяются из природных объектов различными методами разными группами учёных; другие — с сильным изменением структурных фрагментов ГВ, возникающим при применении разнообразных деструкционных методов исследования химического состава; и третьи — с проявлением артефактов в случае использования «жестких» способов изучения компонентного состава гумусовых кислот.

Экспериментально установлено [60], что вследствие воздействия щелочных растворов на такие соединения, как лигнин, полисахариды и другие органические вещества, в водную жидкую фазу переходят олигомеры лигнина и сахаридов, образуя тёмноокрашенный коллоидный раствор, так называемый черный щёлок. Следует заметить, что в таком коллоидном растворе присутствуют продукты не только деструкции лигнина, но и его последующей реполимеризации [31, 41, 73]. Причем все производные лигнина могут терять свою агрегативную устойчивость в случае добавления минеральных кислот [60].

В результате щелочного гидролиза биологического материала, содержащего белки, нуклеиновые кислоты, углеводы, липиды и т. д., водный раствор приобретает кофейный цвет и содержит молекулы небольших пептидов, аминокислот, олиго- и моносахаров, а также мыла — натриевые или калиевые соли высших карбоновых кислот [72]. Находящиеся в черном щелоке органические вещества образуют трудно разделяемый многокомпонентный адсорбционный лигниноуглеводный комплекс со смолистыми веществами, полученный в результате гетерокоагуляции [17].

По мнению В. Фляйга [44], биохимический состав ГВ зависит не только от набора индивидуальных органических соединений, входящих в эти

вещества, но и от условий выделения, а также вследствие влияния неорганических почвенных коллоидов и/или соединений поливалентных металлов, попутно извлекаемых из минеральной составляющей природных тел (почв, сапропелей, углей и проч.) и т. д.

Для того чтобы корректно охарактеризовать сложный компонентный состав ОВПО, необходим такой метод, который, по мнению Ф.Дж. Стивенсона [69], не вызывал бы изменений извлекаемых органических соединений, позволял бы выделять компоненты ОВПО в «чистом» виде — без неорганических соединений (без производных глинистых минералов или соединений поливалентных катионов), извлекал бы органические вещества наиболее полно, был бы универсальным и применимым ко всем типам почв. На наш взгляд, одним из путей характеристики качественного состава ОВПО должен являться такой подход, который позволил бы выделять нативные ГВ, по возможности, без каких-либо индивидуальных органических соединений. Для этого необходимо сначала из природных тел с помощью органических растворителей выделить фотосинтетические пигменты, меланины, гликопротеиновые конъюгаты (гликопротеины) и липиды (битумоиды).

Предлагается следующий порядок оценки качественного состава ОВПО:

- 1) извлечение с помощью 90 % раствора диметилкетона фотосинтетических пигментов (каротиноиды, хлорофиллы *a*, *b* и c_1+c_2 , феофетин);
- 2) выделение меланинов и гликопротеиновых конъюгатов (гликопротеинов) 90 % раствором диметилкетона с добавлением H_3PO_4 ;
- 3) разделение меланинов и гликопротеиновых конъюгатов на основе потери гликопротеинами агрегативной устойчивости в водном растворе при $pH = 7,0$;
- 4) извлечение битумоидов А с помощью трихлорметана;
- 5) отделение грубодисперсного органического материала;
- 6) разрушение углекислых солей минеральной составляющей природных объектов 10 % водным раствором HCl с последующей отмывкой остатков хлорид-ионов;
- 7) выделение битумоидов С, связанных ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} смесью этанола и бензола (в отношении 1:2);
- 8) извлечение «чистых» гуминовых веществ (ПГВ) 0,5 М раствором КОН или другими щелочными растворами.

Таким образом, неводные растворители позволяют выделить ряд индивидуальных органиче-

ских соединений (фотосинтетические пигменты, меланины, гликопротеины, битумоиды А и С), не вызывают гидролиза и не переводят в жидкую фазу неорганические соединения. Предварительное извлечение некоторых групп индивидуальных органических соединений дает возможность получить «чистые» ГВ (точнее, ПГВ).

Выводы

1. Органическое вещество природных объектов (почв, торфов, компостов, сапропеля, бурого угля) состоит из: грубодисперсного органического материала, липофильных, амфифильных, гидрофобных алкалофильных, а также водорастворимых низкомолекулярных органических соединений.

2. Гуминовые вещества, извлекаемые из при-

родных объектов (почв, торфов, сапропелей, компостов и т. д.) водными щелочными растворами, содержат разнообразные индивидуальные органические соединения, как исходно входящие в состав органического вещества природных объектов, так и искусственно образовавшиеся в результате щелочного гидролиза и ресинтеза.

3. Предлагаемая характеристика компонентного состава органического вещества природных объектов должна проводиться на основе последовательного извлечения различных групп веществ: фотосинтетические пигменты → меланины и гликопротеиновые конъюгаты → битумоиды А → битумоиды С → протогуминовые вещества.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ 19-29-05243.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алёкин О. А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоиздат, 1970. 444 с.
2. Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. 287 с.
3. Александрова Л. Н. Процессы гумусообразования в почве. // Гумусовые вещества почвы (их образование, состав, свойства и значение в почвообразовании и плодородии) / Записки Ленингр. с.-х. ин-та. Л.-Пушкин, 1970. Т. 142. С. 26–82.
4. Бирюкова О. Н., Орлов Д. С. О содержании хлорофилла в современных и погребенных почвах в ископаемых почвах и ископаемых осадках. // Известия АН СССР. Биол. науки. 1978. № 6. С. 119–122.
5. Браکش Н. А. Сапропелевые отложения и пути их использования. Рига: Зинатне, 1971. 282 с.
6. Ваксман С. А. Гумус: происхождение, химический состав и его значение в природе. М.–Л.: СЕЛЬХОЗГИЗ, 1937. 470 с.
7. Ваксман С. Исследования по разложению органических веществ и образованию гумуса почв. // Почвоведение. 1936. № 1. С. 145–146.
8. Драгунов С. С., Желоховцева Н. Н., Стрелкова Е. И. Сравнительное исследование почвенных и торфяных гуминовых кислот. // Почвоведение. 1948. № 7. С. 409–420.
9. Драйвер Дж. Геохимия природных вод / Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 440 с.
10. Елинов Н. П., Юрлова Н. А. Меланиновый пигмент *Aurebasidium (Pullularia) pullulans* Amaud (De Bary), 1910. // Биологические науки. 1976. № 7. С. 108–112.
11. Звягинцев Д. Г., Мирчинк Т. Г. О природе гуминовых кислот почв. // Почвоведение. 1986. № 5. С. 68–75.
12. Комиссаров И. Д., Стрельцова И. Н. Исследование молекулярной структуры гуминовых препаратов методом окислительной деструкции. // Гуминовые препараты / Научн. труды Тюменского с.-х. ин-та. Тюмень, 1971. Т. 14. С. 70–74.
13. Кононова М. М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 314 с.
14. Кононова М. М., Бельчикова Н. П. Ускоренные методы определения состава гумуса минеральных почв // Почвоведение. 1961. № 10. С. 75–88.
15. Кухаренко Т. А. Химия и генезис ископаемых углей. М.: Госгортехиздат, 1960. 328 с.
16. Лопотко М. З. Озера и сапропель. / Под ред. чл.-кор. АН БССР И. И. Лиштвана. Минск: Наука и техника, 1978. 88 с.
17. Лысогорская Н. П., Демьянцева Е. Ю., Клубин В. В. О гетерогенности водно-щелочных растворов сульфата лигнина и древесной смолы. // Коллоидный журнал. 2002. Т. 64. № 3. С. 427–429.
18. Лях С. П., Рубан Е. Л. Микробные меланины. М.: Наука, 1972. 185 с.
19. Орлов Д. С. Гуминовые вещества в биосфере. // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 2. С. 56–63.
20. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.
21. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1974. 333 с.
22. Орлов Д. С. Теоретические и прикладные проблемы химии гумусовых веществ. // Итоги науки

- и техники / Почвоведение и агрохимия. М., 1979. Вып. 10. С. 58–132.
23. Орлов Д. С., Бирюкова О. Н., Розанова М. С. Дополнительные показатели гумусного состояния почв и их генетических горизонтов. // Почвоведение. 2004. № 8. С. 918–926.
24. Орлов Д. С., Бирюкова О. Н., Суханова Н. И. Органическое вещество почв Российской Федерации. М.: Наука, 1996. 254 с.
25. Пономарёва В. В., Плотникова Т. А. Гумус и почвообразование (методы и результаты изучения). Л.: Наука, 1980. 222 с.
26. Попов А. И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. Е. И. Ермакова. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2004. 248 с.
27. Попов А. И., Чертов О. Г. Биогеоценотическая роль органического вещества почв. // Вестник С.-Петербург. ун-та. 1996. Серия 3. Биол. Вып. 2. С. 88–97.
28. Пунтус Ф. А. Исследование углеводного и аминокислотного состава гидролизатов гуминовых кислот сапропелей. // Проблемы использования сапропелей в народном хозяйстве. Минск: Наука и техника, 1976. С. 122–128.
29. Семёнов В. М., Когут Б. М. И. В. Тюрин и актуальные направления развития учения об органическом веществе почв в 21 веке // Наследие И. В. Тюрина в современных исследованиях в почвоведении / Материалы Междунар. науч. конф. Казань, 15–17 октября 2013 г. Казань: Отечество, 2013. С. 9–15.
30. Семёнов В. М., Когут Б. М. Почвенное органическое вещество. М.: ГЕОС, 2015. 233 с.
31. Тарабанько В. Е., Ильина И. И., Петухов Д. В., Первышина Е. П. О механизме окислительного расщепления углерод-углеродной связи лигнинов в щелочной среде. // Химия растительного сырья. 1997. № 3. С. 51–58.
32. Трусов А. Г. Материалы к изучению почвенного гумуса. / Часть 1-я. Процессы образования «гуминовой кислоты». Экспериментальное исследование. Петроград: Типография М. М. Стасюлевича, 1917. 210 с.
33. Тюрин И. В. К методике анализа для сравнительного изучения состава почвенного гумуса // Труды Почвен. ин-та им. В. В. Докучаева. М., 1951. Т. 38. С. 5–21.
34. Тюрин И. В. Органическое вещество почв и его роль в плодородии. М.: Наука, 1965. 320 с.
35. Элингтон Д., Мэрфи Д. Органическая геохимия. Л.: Недра, 1974. 487 с.
36. Anderson G. Estimation of purines and pyrimidines in soil humic acid. // Soil Sci. 1961. V. 91. No. 3. P. 156–161.
37. Beyer L. The chemical composition of soil organic matter in classical humic compound fractions and in bulk samples — a review. // Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 1996. Bd. 159. P. 527–539.
38. Bremner J. M. Nitrogen compounds. // Soil Biochemistry / Eds.: A. D. McLaren and G. H. Peterson. New York: Dekker, 1967. P. 19–90.
39. Bremner J. M. Studies on soil humic acids. 1. The chemical nature of humic nitrogen. // J. Agr. Sci. 1955. V. 46. Part 2. P. 247–256.
40. Cambardella C. A., Elliott E. T. Particulate soil organic-matter changes across a grassland cultivation sequence. // Soil Science Society of America Journal. 1991. V. 56. Is. 3. P. 777–783.
41. Cordoso M. de Oliveria D. D., Passos M. L. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. // Fuel. 2009. V. 88. Is. 4. P. 756–763.
42. Cvikrova M., Hrubcová M. Identification of phenolic acids in chernozem, gley and podsol soils. // Stud. About Humus. Humus et Planta / VII. Trans. Int. Symp. Brno, 1979. S. 1. 1979. P. 142–146.
43. Felbeck G. T. Structural Hypotheses of Soil Humic Acids. // Soil Sci. 1971. V. 111. No. 1. P. 42–48.
44. Flaig W. Generation of Model Chemical Precursors. // Humic Substances and Their Role in the Environment / S. Bernhard. Dahlem Konferenzen / Eds.: F. H. Frimmel and R. F. Christman. John Wiley & Sons Limited, 1988. P. 75–92.
45. Flaig W. Organic compounds in soil. // Soil. Sci. 1971. V. 111. Is. 1. P. 19–33.
46. Grasset L., Amblès A. Structure of humin and humic acid from an acid soil as revealed by phase transfer catalyzed hydrolysis. // Organic Geochemistry. 1998. V. 29. Is. 4. P. 881–891.
47. Greenland D. J., Oades J. M. Saccharides. // Soil components / Ed.: J. E. Gieseking. New York, Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 1975. P. 213–262.
48. Hatcher P. G., Schnitzer M., Dennis L. W., Maciel G. E. Aromaticity of humic substances in soils. // Soil Sci. Soc. Am. J. 1981. V. 45. P. 1089–1094.
49. Hayes M. H.B., Dawson J. E., Mortensen J. L., Clapp C. E. Electrophoretic characteristics of extracts from sapric histosol soils. // Materials of 2nd Int. Conf. IHSS / Eds.: M. H. B. Hayes and R. S. Swift. Birmingham, U.K., 1984. P. 31–41.
50. Hoyt P. Fate of chlorophyll in soil. // Soil Science. 1971. V. 111. Is. 1. P. 49–53.
51. Khan S. U., Sowden F. J. Distribution of nitrogen in fulvic acid fraction extracted from the black solonchik and black chernozemic soils of Alberta. // Can. J. Soil Sci. 1972. V. 52. No. 1. P. 116–118.

52. Kibblewhite M. G., Tinsley J. Soil organic matter studies: extraction with formic acid/dimethyl sulphoxide mixtures and fractionation with Zr (IV) // *J. Soil Sci.* 1979. V. 30. No. 2. P. 303–314.
53. Kleber M., Lehmann J. Humic Substances Extracted by Alkali Are Invalid Proxies for the Dynamics and Functions of Organic Matter in Terrestrial and Aquatic Ecosystems. // *Journal of Environmental Quality* 2019. V. 48. Is. 2. P. 207–216.
54. Linhares L. F., Martin J. P. Carbohydrate content of fungal humic acid-type polymers (melanins). // *Soil. Sci. Soc. Amer. J.* 1979. V. 43. No. 2. P. 313–318.
55. Lowe L. E. Carbohydrates in soil. // *Soil Organic Matter* / Eds.: M. Schnitzer and S. U. Kahn. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier, 1978. P. 65–93.
56. Martin F., Saiz-Jimenez C., Cert A. Pyrolysis-gas-chromatography-mass spectrometry of soil humic fractions: II. The high boiling point compounds. // *Soil Sci. Soc. Amer.* 1979. V. 43. No. 2. P. 309–312.
57. Nardi S., Pizzeghello D., Muscolo A., Vianello A. Physiological effects of humic substances on higher plants — review. // *Soil Biol. Biochem.* 2002. V. 34. Is. 11. P. 1527–1536.
58. Ogner G. The complexity of forest soil carbohydrates as demonstrated by 27 different O-methyl monosaccharides, 10 previously unknown in nature. // *Soil Sci.* 1980. V. 129. No. 1. P. 1–4.
59. Olk D. C., Bloom P. R., Perdue E. M., McKnight D. M., Chen Y., Farenhorst A., Senesi N., Chin Y.-P., Schmitt-Kopplin P., Hertkorn N., Harir M. Environmental and Agricultural Relevance of Humic Fractions Extracted by Alkali from Soils and Natural Waters. // *J. Environ. Quality.* 2019. V. 48. Is. 2. P. 217–232.
60. Oriez V., Peydecastaing J., Pontalier P.-Y. Lignocellulosic Biomass Mild Alkaline Fractionation and Resulting Extract Purification Processes: Conditions, Yields, and Purities. // *Clean Technologies and Environmental Policy.* Springer Verlag. 2020. V. 2. Is. 1. P. 91–115.
61. Orioli G. A., Curvetto N. R. Evaluation of extratants for soil HS. I. Isotachophoretic studies // *Plant and Soil.* 1980. V. 55. No. 3. P. 353–361.
62. Paramonova T. A., Zech W. Investigation of Humic Acids Structure from a Podzol Profile: Wet Chemical and ¹³C NMR Spectroscopic Data. // *The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection* / Eds.: J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi and J. Weber / *Proc. of the 8th Meeting of the IHSS* (Wroclaw, Poland, September 9–14, 1996). Wroclaw, Poland: PTSH Polish Society of Humic Substances, Polish Chapter of the IHSS, 1997. P. 467–474.
63. Rillig M. C. Arbuscular mycorrhizae, glomalin and soil quality. // *Canadian Journal of Soil Science.* 2004. V. 84. P. 355–363.
64. Saiz-Jimenez C., Martin F., Cert A. Low boiling-point compounds produced by parolysis of fungal melanins and model phenolic polymers. // *Soil Biol. and Biochem.* 1979. V. 11. No. 3. P. 305–309.
65. Scheffer F., Zichmann W., Pawelke G. Über die schonende Gewinnung natürlicher Huminstoffe mit Hilfe milder organischer Lösungsmittel. // *Z. Pflanzenernähr.* 1960. Bd. 90. H. 1/2. P. 58–69.
66. Schnitzer M. Humus Substances: Chemistry and Reactions. // *Soil Organic Matter* / Eds.: M. Schnitzer and S. U. Khan / *Development of Soil Sci.* No. 8. Ottawa, 1978. P. 1–64.
67. Senesi N., Testini C., Polemio M. The chemical and spectroscopic characterization of soil organic matter fractions isolated by sequential extraction procedure // *J. Soil Sci.* 1983. V. 34. No. 4. P. 801–813.
68. Steelink C. What is Humic Acid? A Perspective of the Past Forty Years. // *Understanding HS. Advanced Methods, Properties and Applications.* / Eds.: E. A. Ghabbour and G. Davies. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999. P. 1–8.
69. Stevenson F. J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. / 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 512 p.
70. Swift R. S. Organic Matter Characterization // Part 3. *Methods of Soil Analysis: Chemical Methods* / Eds.: D. L. Sparks, A. L. Page, P. A. Helmke, R. H. Loeppert, P. N. Soltanpour, M. A. Tabatabai, C. T. Johnston and M. E. Sumner / *Book Series no. 5.* Madison, WI: Soil Science Society of America and American Society Agronomy, 1996. P. 1011–1020.
71. Taneda H., Hosoya S., Nakona J., Chang H.-M. Behaviour of lignin-hemicellulose linkages in chemical pulping. // *Poster Presentations / Int. Symp. on Wood and Pulping Chem.* (Vancouver, B.C., August 26–30, 1985). 1985. P. 117–118.
72. Thacker H. L. Chapter 6: Alkaline hydrolysis. // *Carcass disposal: a comprehensive review.* Kansas: National Agricultural Biosecurity Center Consortium USDA APHIS Cooperative Agreement Project Carcass Disposal Working Group, National Agricultural Biosecurity Center, Kansas State University, 2004. 12 p.
73. Thring R. W., Chornet E., Bouchard J., Vidal P. F., Overend R. P. Characterization of lignin residues derived from the alkaline hydrolysis of glycol lignin. // *Canadian Journal of Chemistry.* 1990. V. 68. No. 1. P. 82–89.
74. Thurman E. M. Organic geochemistry of natural water / *Developments in Biogeochemistry* Wageningen. V. 2. Springer Netherlands, 2013. 497 c.

75. Whitehead D. C., Tinsley J. Extraction of soil organic matter with dimetilformamide. // Soil. Sci. 1964. V. 97. No. 1. P. 34–42.
76. Wright S. F., Upadhyaya A. A survey of soils for aggregate stability and glomalin, a glycoprotein produced by hyphae of arbuscular mycorrhizal fungi // Plant and soil. 1998. V. 198. No. 1. P. 97–107.
77. Ziechmann W. Evolution of Structural Models from Consideration of Physical and Chemical Properties. // Humic Substances and Their Role in the Environment. / S. Bernhard, Dahlem Konferenzen / Eds.: F. H. Frimmel and R. F. Christman. John Wiley & Sons Limited, 1988. P. 113–132.