

ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА В КОНТЕКСТЕ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ

И.В. Перминова, Д.М.Жилин

Химический факультет МГУ им.М.В.Ломоносова

Среди безопасных веществ, перспективных с точки зрения зеленой химии, особого внимания заслуживают соединения природного происхождения, в частности, гуминовые вещества (ГВ). Образование ГВ (гумификация) представляет собой второй по масштабности после фотосинтеза процесс трансформации органического вещества в окружающей среде, в который вовлекается около 20 Гт углерода в год [1].

В настоящее время во всем мире наблюдается повышенный интерес к ГВ, совершенствуются технологии производства, расширяется сырьевая база, в которую вовлекаются все новые виды углей, торфов, сланцев, пеллоидов. Наибольшее распространение гуминовые препараты получили в растениеводстве как безопасная с точки зрения окружающей среды альтернатива удобрениям и, в ряде случаев, пестицидам.

Многочисленными исследованиями установлено стимулирующее действие гуминовых соединений на рост и развитие растений, повышение их устойчивости к неблагоприятным факторам окружающей среды. При систематическом использовании препаратов улучшается почвенная структура, буферные и ионообменные свойства почвы, активизируется деятельность почвенных микроорганизмов, минеральные элементы переводятся в доступную для растений форму. Особого внимания заслуживают адаптационные свойства гуминовых веществ, обусловленные их способностью связывать радионуклиды, ионы тяжелых металлов, разрушать пестициды по истечении срока их действия, облегчать и ускорять процесс детоксикации культурных растений. Гуминовые препараты повышают способность растений противостоять болезням, засухе, переувлажнению, переносить

повышенные дозы солей азота в почве. Гуминовые препараты позволяют сократить расход минеральных удобрений без ущерба для урожая путем повышения усваивания питательных веществ. Они также дают возможность значительно уменьшить количество применяемых пестицидов, сохраняя эффективность их действия, что чрезвычайно важно как в экономическом, так и экологическом аспектах.

Гуминовые препараты привлекают внимание специалистов не только в растениеводстве, но и в других областях, таких как животноводство, медицина, рекультивация загрязненных сред и др. Следует отметить, однако, что гуминовые препараты, поступающие на рынок, существенно различаются по своим свойствам в зависимости от вида сырья, способа производства препарата и формы готового продукта. Поэтому расширение областей применения ГВ ограничивается в настоящее время недостатком теоретических исследований, посвященных проблемам количественного описания структуры и свойств ГВ и механизмам их действия. Поэтому решение указанной проблемы – одна из актуальных задач современной науки.

Что такое гуминовые вещества?

Гуминовые вещества (ГВ) – это сложные смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных темноокрашенных органических соединений природного происхождения, образующихся при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды [2]. ГВ представляют собой макрокомпоненту органического вещества почвенных и водных экосистем, а также твердых горючих ископаемых. Общепринятая классификация ГВ [3, 4] основана на различии в растворимости в кислотах и щелочах. Согласно этой классификации, ГВ подразделяют на три составляющие: гумин – неизвлекаемый остаток, нерастворимый ни в щелочах, ни в кислотах; гуминовые

кислоты (ГК) – фракция ГВ, растворимая в щелочах и нерастворимая в кислотах (при $\text{pH} < 2$); фульвокислоты (ФК) – фракция ГВ, растворимая и в щелочах, и в кислотах. В качестве обобщающего названия, обозначающего как гуминовые, так и фульвокислоты, применяют термин "гумусовые кислоты". Гумусовые кислоты являются наиболее подвижной и реакционно-способной компонентой ГВ, активно участвующей в химических процессах в экосистемах [1, 3, 4].

История изучения ГВ насчитывает уже более двухсот лет. Впервые эти вещества были выделены из торфа и описаны немецким химиком Ахардом в 1786 году [5]. Немецкой школе исследователей принадлежит разработка первых схем выделения и классификации ГВ [3]. Ими же был введен и сам термин – гуминовые вещества (Huminstoffe), произведенный от латинского "humus", что в переводе на русский язык означает "земля" или "почва". В исследование химических свойств ГВ наиболее весомый вклад был внесен в середине прошлого столетия шведским химиком Я.Берцелиусом и его учениками.

В двадцатом веке значительный вклад в исследование ГВ внесли российские и советские ученые. Всемирно известными стали имена М.А.Кононовой, Л.А.Христовой, Л.Н.Александровой, Т.А.Кухаренко, Д.С.Орлова и других. Однако в отличие от европейской традиции, в нашей стране исследование ГВ осуществлялось преимущественно в рамках почвоведения и химии горючих ископаемых. К числу немногих исключений относятся работы Г.М.Варшал – крупнейшего специалиста в области форм миграции ФК и металлов в природных водах, защитившей в 1994 г докторскую диссертацию по этой теме [6]. Справедливости ради стоит отметить, что в это время и в других странах интерес химиков к данному объекту резко упал. Основной причиной явился тот факт, что к началу двадцатого столетия было достоверно установлено: ГВ представляют собой объекты стохастического характера, сложность строения которых хорошо иллюст

ирует модель структурного фрагмента гумусовых кислот почв, опубликованная в 1970 году Кляйнхемпелем [7] (рис. 1).

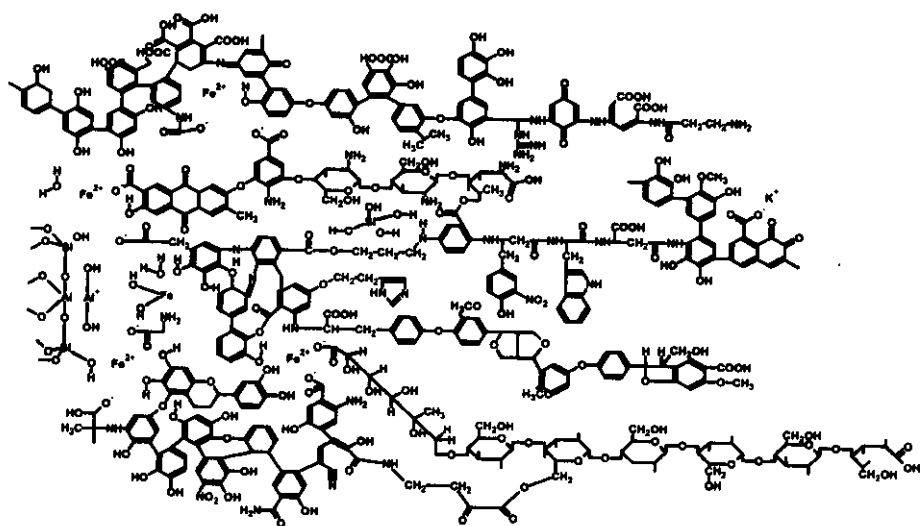


Рис. 1. Гипотетический структурный фрагмент гумусовых кислот почв [7].

Стохастический характер ГВ является следствием специфики процесса их образования, который, в отличие от биохимического синтеза живого вещества, не имеет генетического кода. Синтез ГВ происходит по принципу естественного отбора наиболее устойчивых к биоразложению структур, время жизни которых в окружающей среде исчисляется сотнями и тысячами лет [2, 4]. Как следствие, к фундаментальным свойствам гуминовых веществ относятся нестехиометричность состава, нерегулярность строения, гетерогенность структурных элементов и полидисперсность. Тем самым для них понятие молекулы трансформируется в молекулярный ансамбль, каждый параметр которого описывается распределением. Поэтому

к ним неприменим и традиционный способ численного описания строения органических соединений, характеризующий количество атомов в молекуле, число и типы связей между ними.

Приведенная выше модель структурного фрагмента ГВ хорошо объясняет нежелание химиков погружаться в этот "молекулярный хаос". Однако по мере исследования состава и строения ГВ было установлено, что наблюдаемый хаос только кажущийся. Так, диапазон вариаций граничных значений атомных отношений основных конституционных элементов – С, Н, О и N не столь уж широк. При этом он довольно закономерно изменяется в соответствии с источником происхождения ГВ: максимальное содержание кислорода и, следовательно, кислородсодержащих функциональных групп наблюдается в ГВ вод; оно снижается в ряду: воды – почвы – торф – уголь. В этом же ряду нарастает содержание ароматического углерода [2, 4].

Кроме того, для ГВ из различных источников происхождения характерен единый принцип строения: наличие каркасной части, т.е. ароматического углеродного скелета, замещенного алкильными и другими функциональными группами, среди которых преобладают карбоксильные, гидроксильные и метоксильные; и периферической части, обогащенной полисахаридными и полипептидными фрагментами. По этой причине ГВ занимают одну из самых высоких ступенек в иерархии сложности строения природных органических соединений, превосходя нефти, лигнины и угли.

Для решения проблемы количественного описания структуры и свойств ГВ нами был предложен подход, основанный на следующем положении: *строение полидисперсных соединений нестехиометрического состава можно охарактеризовать набором параметров, включающих в себя атомные отношения конституционных элементов и их распределение между основными структурными фрагментами* [8].

На основании проведенных исследований нами были определены дескрипторы состава ГВ, обладающие максимальной дискриминирующей способностью по классификационным признакам "источник происхождения" и "фракционный состав" и удовлетворяющих критериям фундаментальности, воспроизводимости и специфичности.

В силу сложности строения, уникально широк спектр взаимодействий, в которые могут вступать ГВ и, в особенности, их наиболее реакционно-способная часть – гумусовые кислоты. Наличие таких групп, как карбоксильная, гидроксильная, карбонильная в сочетании с присутствием ароматических структур обеспечивает способность гумусовых кислот вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, активно участвовать в сорбционных процессах. Так, гумусовые кислоты хорошо связывают воду, способны к ионному обмену, образуют комплексы с металлами и аддукты с различными классами органических соединений.

Обладая указанными свойствами, ГВ выполняют целый набор важных биосферных функций. К их числу относятся структурообразующая роль в почве [9, 10], накопление питательных элементов и микроэлементов в доступной для растений форме [11], регулирование геохимических потоков металлов в водных и почвенных экосистемах [4, 12-14]. К концу двадцатого века, одной из основных проблем которого является химическое загрязнение окружающей среды, добавилась еще и протекторная функция. Под протекторным действием гумусовых кислот подразумевают их способность связывать в прочные комплексы как ионы металлов, так и органические экотоксиканты в загрязненных водных и почвенных средах [4]. Экологические последствия такого связывания – изменение форм существования экотоксикантов и их миграционной способности [15], уменьшение биодоступности [16, 17] и токсичности [18]. Последнее обстоятельство весьма важно и связано с тем, что максимальной активностью обладает

свободная форма токсиканта. Связанное вещество свою токсичность теряет. На этом основании гумусовые кислоты рассматривают как природные детоксиканты.

Таким образом, создание моделей биогеохимических циклов загрязняющих веществ, прогностические оценки их опасности, скорости накопления и времени жизни в окружающей среде невозможны без учета их взаимодействия с гумусовыми кислотами, которое коренным образом меняет как химическое, так и токсикологическое поведение экотоксикантов. Это обусловило настоятельную потребность в получении количественных характеристик взаимодействия гумусовых кислот с различными экотоксикантами.

Химики, вооруженные новейшими инструментальными методами исследования, с энтузиазмом восприняли новый социальный заказ. Только за 1999 год в Chemical Abstracts отрецензировано более 1200 статей, в которых так или иначе рассматриваются проблемы изучения строения и свойств гумусовых кислот. В результате на сегодняшний день накоплен колоссальный экспериментальный материал. Особо следует отметить тот факт, что наряду с теоретическими изысканиями растет количество исследований, посвященных поиску новых областей применения ГВ.

Источники и получение гуминовых веществ

Существующие основные источники гуминовых веществ можно расположить в следующий ряд в порядке увеличения содержания в них ГВ: морские воды (до 1 мг/л), речные воды (до 20 мг/л), болотные воды (до 300 мг/л), почвы (1-12%), торфа (до 40%), бурые угли (до 85%) [4]. Наибольшее количество извлекаемых ГВ (до 85%), представленных фракциями гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК), содержится в буром угле леонардите [19], поэтому последний широко используется для их получения [19-21]. Дополнительными фактами, способствующим использованию леонардита,

являются, с одной стороны, присутствие его пластов в большинстве месторождений бурых углей [19], а, с другой стороны, низкая теплотворная способность леонардита, вследствие чего он обычно поступает в отвалы. Таким образом, основным источником гуминовых веществ являются отходы добычи бурого угля, что соответствует основным принципам «зеленой химии». Запасы бурого угля в мире при этом превышают 1 трлн. т. [22].

Второй источник ГВ – сапропель. Только в России запасы сапропеля оцениваются величиной 225 млрд. м³. Они, однако, содержат гораздо больше минеральных примесей, чем леонардит, и существенно более разнообразны по химическому составу, и поэтому требуют более сложных технологий переработки. С другой стороны, как сырье для местного производства они могут оказаться полезными. Тем более, что в них нередко уже содержатся различные микроэлементы, которые необходимы в качестве удобрений и кормовых добавок. При этом добыча сапропеля часто позволяет очистить заливающиеся озера [23], что может благоприятно сказаться на их функционировании.

И, наконец, третий источник ГВ – торф. Его мировые запасы превышают 500 млрд. т [24]. Поскольку при торфяных разработках нарушаются естественные болотные ландшафты, выполняющие важнейшие функции по поддержанию экологического равновесия, добыча торфа в мире признана нецелесообразной. Однако в России разработка торфа активно ведется, а в ряде экономически депрессивных регионов этот вид хозяйственной деятельности является единственным источником существования населения. В основном торф идет на топливо и местные удобрения, поэтому перенаправление потоков торфа на производство ГВ позволило бы более рационально использовать этот уникальный природный ресурс. Несмотря на то, что с точки зрения «зеленой химии» в целом торф нельзя рекомендовать как источник ГВ, в краткосрочной перспективе такое использование торфа можно признать приемлемым.

Основным методом выделения ГВ является щелочная экстракция растворами аммиака или гидроксидов калия или натрия [25]. При определенных условиях возможно проводить полную экстракцию ГВ с получением слабощелочного раствора. Указанный метод является практически безотходным, что привело к его широкому распространению как в российском, так и зарубежном производствах. Альтернативный способ подразумевает механическое измельчение смеси леонардита с поташом, в результате чего получается твердый растворимый в воде препарат ГК [19].

Области применения гуминовых веществ

В настоящее время существует несколько областей применения ГВ, список которых приводится ниже.

- ❖ Способность ГВ связывать ионы металлов и органические соединения позволяет использовать их:
 - в качестве лигандов при производстве микроудобрений, кормовых и пищевых добавок, содержащих микроэлементы;
 - в качестве энтеросорбентов, применяемых в ветеринарии (препараты «Гумадапт», «ЭСТ-1») и медицине (препарат «Гумивит»);
 - в качестве детоксифицирующих агентов на загрязненных территориях [26, 27].
- ❖ Поверхностно-активные свойства ГВ делают их пригодными для использования:
 - в качестве компонентов буровых растворов (препараты «Полигум-К», «Полигум-К1»);
 - в качестве компонентов крахмальных шликтующих композиций в целях снижения концентрации крахмала и повышения эффективности шликтования хлопчатобумажных тканей;

- в виде добавок к растворам йода, используемым в качестве альтернативы цианистым растворителям при кучном выщелачивании тонкодисперсного золотосодержащего сырья;
 - для удаления ароматических углеводородов нефти из загрязненных водоносных горизонтов [28].
- ❖ Взаимодействие ГВ с минеральными частицами грунта с образованием органо-минеральных комплексов обуславливает их использование в качестве структурообразователей и мелиорантов почв.
 - ❖ Биологическая активность ГВ позволяет использовать их в качестве:
 - стимуляторов роста растений (препараты «Лигногумат», «Гумат», «Гумак» и др.);
 - неспецифических адаптогенов и биогенных стимуляторов в медицине (препараты «Гумизоль», «Триакив»).

Наиболее широкое распространение ГВ получили в растениеводстве, где они используются как стимуляторы роста растений или микроудобрения. В настоящее время в России официально зарегистрированы препараты «Гидрогумат», «Оксигумат», «Гумоксин-ж» и «Гумат натрия», рекомендованные к применению в качестве регуляторов роста и веществ, способствующих повышению устойчивости к заболеваниям (преимущественно грибкового происхождения) и адаптации к неблагоприятным воздействиям погоды. В отличие от аналогичных синтетических регуляторов роста, действие гуминовых препаратов не ограничивается влиянием на обмен веществ растений. При систематическом использовании препаратов улучшается структура почвы, ее буферные и ионообменные свойства, активизируется деятельность почвенных микроорганизмов.

Большой интерес в последнее время уделяется также производству органо-минеральных микроудобрений на основе ГВ, представляющих собой гуматы калия и/или натрия с добавкой необходимых микроэлементов, таких как Fe, Cu, Zn, Mn, Mo, Co и B в хелатной форме. Примерами таких

препаратов являются «Гумат+7» и «Гумат-Универсал». Использование подобных препаратов особенно актуально на карбонатных почвах, где, несмотря на высокие валовые концентрации микроэлементов, содержание их в доступной для растений форме невелико. Обычно для этих целей используют микроудобрения на основе различных синтетических лигандов: ЭДТА (этилендиаминтетраацетата), ДТПА (диэтилентриаминпентаацетата), ЭДДГА (этилендиаминди(о-гидроксифенилуксусной) кислоты) [29, 30]. Несмотря на высокую эффективность удобрений на основе синтетических лигандов, их производство и использование имеет ряд негативных последствий для окружающей среды. Так, при промышленном синтезе этих лигандов используют монохлоруксусную кислоту и этилендиамин, которые получают из хлорированных углеводов. Все эти вещества представляют значительную опасность для человека и для окружающей среды в целом. Кроме того, регулярное внесение синтетических лигандов в качестве удобрений приводит к их накоплению в почве, что неблагоприятно сказывается на ее свойствах. Таким образом, создание и использование удобрений на основе гуминовых препаратов вместо синтетических является безопасной с точки зрения окружающей среды альтернативой.

Другим перспективным направлением использования ГВ является рекультивация загрязненных сред. Как уже говорилось выше, спектр взаимодействий, в которые могут вступать ГВ, уникально широк. Наличие таких групп, как карбоксильная, гидроксильная, карбонильная в сочетании с присутствием ароматических структур обеспечивает способность гумусовых кислот вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, активно участвовать в сорбционных процессах. Кроме того, ГВ способны к ионному обмену, образуют комплексы с металлами и аддукты с различными классами органических соединений. Связывание токсикантов приводит к снижению концентрации их свободной формы и, как следствие, уменьшению токсичности. Поэтому ГВ выступа-

ют в качестве природных детоксицирующих веществ, что делает их перспективными препаратами для рекультивации территорий, загрязненных органическими веществами [31], в том числе полиядерными ароматическими углеводородами [28] и нефтепродуктами [32, 33], а также тяжелыми металлами [34, 35]. За рубежом разработаны и используются твердые сорбенты на основе гуминовых веществ, предназначенные для очистки природных и грунтовых вод [27].

Наряду со связывающими, ГВ обладают выраженными поверхностно-активными свойствами, что позволяет использовать их как агенты, увеличивающие растворимость гидрофобных органических веществ, включая нефтепродукты. Поэтому ГВ могут быть использованы как основа для растворов, предназначенных для промывания водоносных горизонтов, загрязненных ароматическими органическими веществами. В отличие от синтетических ПАВ, обычно используемых для этих целей, при получении ГВ не используются токсичные вещества. Кроме того, гуминовые препараты не являются ксенобиотиками, т.е. их использование не наносит ущерба окружающей среде.

Остальные области применения ГВ, включая медицину, пока не получили столь широкого распространения. В значительной мере это вызвано гетерогенностью структуры ГВ, обеспечивающей, с одной стороны, чрезвычайно широкий спектр их свойств, а, с другой – неспецифичность действия. Например, для рекультивации сред, загрязненных гидрофобными органическими соединениями, предпочтительно использовать ГВ, обладающие повышенным сродством по отношению к указанным загрязняющим веществам, т.е. ГВ должны характеризоваться выраженными гидрофобными свойствами. При создании микроудобрений на гуминовой основе принципиальным свойством ГВ, напротив, является их высокая растворимость и обогащенность функциональными группами. Таким образом, для повышения эффективности применения гуминовых препаратов в конкрет-

ной области и расширения спектра их применения актуальной проблемой является направленная модификация ГВ, позволяющая получать препараты с заданными свойствами.

Химическая модификация гуминовых веществ как перспективный путь расширения их практического применения

Одним из возможных способов получения гуминовых препаратов с заданными свойствами является их химическая модификация. К настоящему времени нами было исследовано два вида модификации ГВ, краткое описание которых приводится ниже.

Сульфирование гуминовых веществ с целью повышения растворимости их комплексов с металлами

Как уже говорилось выше, одним из наиболее перспективных направлений использования ГВ является применение микроудобрений на их основе. Однако растворимость получаемых комплексов ГВ с металлами ниже, чем у синтетических аналогов, что в значительной степени затрудняет их практическое использование. Поэтому актуальной задачей является поиск путей увеличения растворимости как непосредственно гуминовых препаратов, так и их комплексов с металлами.

Для решения этой проблемы нами был предложен способ модификации гуминовых препаратов, основанный на введении дополнительных SO_3H групп в структуру ГВ с целью увеличения их растворимости и комплексообразующей способности. В качестве сульфорирующих агентов использовали серную и хлорсульфоновую кислоты.

Как показали проведенные эксперименты, сульфирование ГВ приводило к повышению растворимости получаемых препаратов [36]. Наряду с этим, модифицированные препараты характеризовались увеличением содержания в них металлсвязывающих центров. Количество последних (исследовали связывание ГВ с Fe^{3+}) возросло с 1-2 до 2-4 ммоль/г ГВ. Таким образом, нами было показано, что сульфирование –

перспективный путь модификации ГВ с целью повышения растворимости комплексов с металлами.

Кислотный гидролиз гуминовых веществ

Для строения ГВ характерно наличие двух строительных блоков, принципиально различающихся по своей химической природе, и традиционно определяемых в терминах “ароматический каркас” и “углеводно-пептидная периферия” [4]. Такая дифференциация основывается на результатах гидролитического расщепления ГВ, достоверно свидетельствующих о существовании в их составе “негидролизуемой” (каркас) и “гидролизуемой” (периферия) части. В зависимости от преобладания гидрофобного ароматического каркаса или гидрофильной периферии, будет существенным образом изменяться реакционная способность ГВ. Поэтому для создания гуминовых препаратов направленного действия представляется интересным провести разделение ГВ на каркасную и периферическую части.

С этой целью нами был проведен гидролиз ряда препаратов ГК и охарактеризованы его продукты. Гидролиз проводили в относительно мягких условиях (0,2М HCl; T=110°C; 20 часов), чтобы отщепить только периферийные углеводные фрагменты, не изменяя при этом ароматический каркас. Анализ продуктов гидролиза показал, что содержание углерода в модифицированных ГК, обогащенных каркасными фрагментами, выше, чем в исходных ГК, а соотношения Н/С и О/С значительно ниже. Таким образом, нами было показано, что в процессе гидролиза от ГК отщеплялись алифатические фрагменты, содержащие кислородные заместители [37].

Для характеристики реакционной способности исходных препаратов ГК и продуктов их гидролиза определяли константы их связывания с пиреном – представителем загрязняющих веществ класса полиядерных аро-

матических углеводородов (ПАУ). Определение констант связывания проводили с использованием метода тушения флуоресценции.

Результаты экспериментов показали, что для гидролизованных препаратов ГК, обогащенных каркасными фрагментами, наблюдается возрастание константы связывания с пиреном. Величины констант связывания в среднем на 20% превышали таковые для исходных препаратов ГК. Полученные результаты могут служить подтверждением того, что обогащенность молекул ГФК ароматическими фрагментами служит основополагающим фактором в проявляемом ими сродстве к ПАУ.

Приведенные в данной статье материалы, безусловно, не охватывают в полном объеме накопленный банк данных по существующим способам и перспективам использования ГВ. Публикации последних лет содержат большое количество оригинальных предложений по возможным новым областям применения гуминовых препаратов. Это свидетельствует о возрастающей значимости этих уникальных веществ, которые не только играют большую роль во всех биосферных процессах, но и создают в окружающей среде оптимальные условия для существования и развития жизни.

Литература

1. Hedges J.I., J.M. Oades // *Org. Geochem.*, 1997, 27, pp. 319-361.
2. Орлов Д.С. // *Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации*. Изд-во МГУ, М., 1990, 325с.
3. Stevenson F.J. // *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley & Sons, New York, 1982, 443p.
4. Орлов Д.С. // *Химия почв*. М., Изд-во МГУ, 1992, 259с.
5. Ahard F. // *Grell's Chem. Ann.*, 1786, 2, p.391.
6. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я. // *Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов*. В сб. "Гуминовые вещества в биосфере", М., Наука, 1993, с.97-116.
7. Kleinhempel D. // *Albrecht-Thaer-Archiv.*, 1970, 14(1), pp.3-14.

8. Перминова И.В.// Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Дисс. на соиск. уч. ст. д.х.н., 2000, Москва.
9. Martin J.P. and Waksman S.A.//Soil Sci., 1941, 52, pp.381-394.
10. Chaney K. and Swift R.S.//J. Soil Sci., 1984, 35, pp.223-230.
11. Tate R.L.//Adv. Microbial. Ecol., 1980, 4, pp.169-201.
12. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Сироткина И.С. и др.//Гидрохим. материалы, 1973, 59, с.143-151.
13. Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Сироткина И.С. и др.//Геохимия, 1979, 4, с.598-607.
14. Линник П.Н., Набиванец Б.И.//Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л., Гидрометеоиздат, 1986, 268с.
15. Варшал Г.М., Буачидзе Н.С.//Ж. Аналит. Химии, 1983, 38(12), с.2155-2167.
16. Landrum P.F, Sheila R.N, Eadie B.J, Herche L.R.//Environ. Toxicol. Chem., 1987, 6, pp.11-20.
17. Black M.C. and McCarthy J.F.//Environ. Toxicol. Chem., 1988, 7, pp.593-600.
18. Bollag, J.-M. and K. Mayers//Sci. Total Environ., 1992, 117/118, pp.357-366.
19. Biopolymers, Lignin, Humic Substances and Coal//Hofrichter M., Steinbuechel (Eds.), Wiley-VCH, 2001, 523p.
20. Conversion and Utilization of Waste Materials (Applied Energy Technology Series)//M.R. Knan (ed.), Taylor & Francis, June 1996, 286p.
21. Левинский Б.В.// Все о гуматах. Иркутск, 2000.
22. Thomas L.//Coal Geology, John Wiley & Sons, 2002, 396p.
23. Власов Б.П., Гигевич Г.С., Карташевич З.К., Прыткова М.Я.//Мероприятия по восстановлению экосистемы озера: мероприятия на озере. В кн.: Восстановление экосистем малых озер. С.-Петербург, Наука, 1991.
24. Марков В.Д., Олунин А.С., Осипенкова Л.А., Скобеева Е.И., Хорошев П.И.// Мировые запасы торфа. М., Недра, 1988.
25. Humic Substances and their Role in the Environment//Frimmel F.H., Christman R.F (Eds.), John Willey&Sons, 1988.
26. Schwartz D.L.//Solid waste and emergency response (5102G), EPA 542-N-99-002. 31, 1, 1999.
27. Sanjay H.G., Srivastava K.C., Walia D.S.//Mixed Waste Remediation Using HUMASORB-CSTM – an Adsorbent to Remove Organic and Inorganic Contaminants. ARCTECH, Inc., 1997.
28. Lesage S., Novakowski K.S., Brown S., Millar K.//J. Environ. Sci. Health A, 2001, 36(8), pp. 1515-1533.
29. Havlin J.L., Tisdale S.L., Nelson W.L., Beaton J.D.//Soil Fertility and Fertilizers: An Introduction to Nutrient Management (6th Edition), Prentice Hall, 499p., 1998.

30. Goos R.J., Johnson B.// *Agr. J.*, 2000, 92, pp.1135-1139.
31. Fukushima M., Tatsumi K.// *Analyt. Sci.*, 2001, 17, pp. i821-i823.
32. Molson J.W., Frind E.O., Van Stempvoort D.R., Lesage S. J.// *Contam. Hydrol.*, 2001, 54, pp. 277-305.
33. Салем К.М., Перминова И.В., Гречищева Н.Ю., Мурыгина В.П., Мецерьков С.В.//В сб.: *Экология и промышленность России*, 2003, с. 19-21.
34. Ильин В.Б.// *Тяжелые металлы в системе «почва-растение»*. Новосибирск, Наука, 1991.
35. Sawada A., Tanaka S., Fukushima M., Tatsumi K. J.//*Hazard. Mater.*, 2003 (B96), pp. 145-154.
36. Youdov M.V., Perminova I.V., Pankova A.P., Zhilin D.M., Gantman M.//In: *Abstracts of NATO Advanced Research Workshop: "Use of humates to remediate polluted environments: from theory to practice"*, September 23-29, 2002. Zvenigorod, Russia. pp. 34-35.
37. Youdov M.V., Kovalenko A.N., Perminova I.V., Petrosyan V.S.//In: *Abstract Book of the 2-nd International Congress: "Biotechnology: State of the Art and Prospects of Development"*. Nov. 10-14, 2003. Moscow, Russia.