

УДК 631.4

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И БИОХИМИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ. Часть 1. Биохимический аспект (обзор литературы)

А.И. Попов¹, В.Н. Зеленков²,
Т.В. Теплякова³

¹ САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ,
² ВНИИ ОВОЩЕВОДСТВА РАН,
³ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ВИРУСОЛОГИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ
«ВЕКТОР»

В работе приведены данные литературы по биохимическим аспектам характеристики гуминовых веществ, имеющих важное значение для различных областей их применения.

Ключевые слова: биологическая активность, биохимический состав, гуминовые вещества, меланин.

Гуминовые вещества (ГВ) — темноокрашенные (темно-коричневые или темно-бурые) природные органические соединения. Эти вещества широко распространены в различных естественных объектах: в почвах и торфах, в углях и сланцах, в морских и озерных отложениях, в водах рек и озер [1, 3, 4, 7, 9, 27, 31, 35, 61, 62, 94, 104]. Они входят в состав органического вещества этих биокосных тел, являясь главным его компонентом. Гуминовые вещества — наиболее естественная и термодинамически устойчивая форма сохранения органических веществ в биосфере [10].

Сложный состав ГВ обуславливает отсутствие однозначной зависимости свойств от состава [3, 26, 44]. Тем не менее, несмотря на известную неоднородность химического состава, использование современных физико-химических методов исследования подтвердило самостоятельность ГВ как особого класса природных органических высокомолекулярных гетерогенных азотсодержащих соединений.

К гуминовым веществам также относятся и меланиновые (прогуминовые или пара-гуминовые) соединения, синтезируемые грибами и бактериями [13, 16, 22, 27, 37, 40, 41, 44, 46, 54, 60, 66, 75, 76, 78, 80, 83–85, 92, 93, 103]. Кроме того, гуминово-подобные вещества были выделены из бурых водорослей *Pilayella littoralis*

**BIOLOGICAL ACTIVITY AND
BIOCHEMISTRY OF HUMIC SUBSTANCES.
Part 1. Biochemical aspect (a review)**

A.I. POPOV,
V.N. ZELENKOV, T.V. TERLYAKOVA

The article contains data of literature on biochemical aspects of characterization of humic substances of importance for different fields of application.

KEY WORDS: biological activity, biochemical composition, humic substances, melanin.

(L.) Kjellm [79], получены из мидий *Mytilus* L. [53], из лигнин-содержащего материала [17, 23, 28, 51, 55, 56, 67] и даже из осадков очистных сооружений [47, 63].

Как считает И.Д. Комиссаров [24], само понятие ГВ несколько неопределенно и имеет скорее собирательное значение для темноокрашенных веществ, извлекаемых щелочными растворами из органогенных пород, которые характеризуются близкими химическими свойствами и сходством молекулярных структур. Существует мнение [77], что ГВ – биогеополимеры, т. е. такие вещества, которые состоят из набора «сходных частей», которые отражают характерное поведение полимера, включая свойства, зависящие от третичной и четверичной структуры. Эти специфические органические соединения являются в своей основе составными материалами и с химической, и со структурной точек зрения [105]. Гуминовые вещества должны рассматриваться как макромолекулярные разновидности с фрактальными, мицеллярными или другими супрамолекулярными свойствами [98].

Несмотря на многочисленные попытки классификации ГВ, вопросы, связанные с номенклатурой и терминологией этих соединений, пока еще полностью не решены. Согласно современной точке зрения [42, 46], к ГВ относятся гумусовые (перегнойные) кисло-

ты, гумин (негидролизуемый остаток) и прогуминовые вещества (иначе меланины или пара-гуминовые вещества), а также, возможно, некоторые другие соединения. В силу исторически сложившихся традиций в основу классификации ГВ положено их различие, связанное с извлечением этих специфических соединений из природных объектов теми или иными растворителями. Так, к гуминовым кислотам (ГК) относится растворимая в щелочном и не растворимая в сильнокислом (рН ~ 1–2) растворе часть ГВ, к фульвокислотам (ФК) — растворимая и в щелочном, и в сильнокислом растворе, а гиматомелановые кислоты (ГМК) определяют как компоненты ГВ, переходящие в раствор при обработке свежего осадка ГК этанолом. Разделение гумусовых кислот на ГК и ФК основано на изменении агрегативной устойчивости молекул ГВ в сильно кислой среде. Так, потеря агрегативной устойчивости молекул, в частности ГК, приводит к их коагуляции и, как следствие, к осаждению, в растворе же остаются ФК, которые представляют собой свобододисперсную агрегативно-устойчивую систему ГВ, мало зависящую от концентрации, величины водородного показателя (рН) и ионной силы раствора [50].

Меланиновые вещества (или меланины) – собирательное название группы высокомолекулярных темноокрашенных (как правило, коричневых, бурых или черных) биогенного происхождения пигментов, образующихся при окислительной полимеризации как фенольных соединений, так и азотсодержащих. Эти соединения являются чаще всего продуктами метаболизма бактерий и грибов. Отложение меланинового пигмента в клетках живых организмов может рассматриваться как эволюционная морфологическая адаптация. Считается, что меланиногенез возник на начальных стадиях эволюции, когда организмы должны были иметь защитные механизмы от ионизирующего и/или ультрафиолетового излучения, и эволюционно закрепился, проявляясь в стабилизации и упрочении поверхностных структур организмов, в частности, в повышении устойчивости клеточной стенки микроорганизмов к химической и ферментативной деструкции [36].

В образовании гуминовых кислот принимают участие различные органические соединения растительного, животного и микробного происхождения, поступающие в почву. Особое место среди них занимают меланины – высокомолекулярные темноокрашенные пигменты, продуцируемые многими почвенными грибами [39].

Авторы считают, что из всех основных гипотез образования ГВ наиболее вероятным является биосинтез этих соединений. Согласно этой гипотезе в клетках микроорганизмов при использовании ими растительных тканей в качестве источников углерода и энергии синтезируется высокомолекулярный мате-

риал, подобный ГВ, — меланин, который после отмирания микроорганизмов поступает в биокосные тела (рис. 1). Меланиновые вещества и служат основой образования ГВ [94]. Меланины, так же как лигнины и другие растительные полифенолы, играют важную роль в образовании ГВ. Они синтезируются микроскопическими грибами из фенолов, хинонов, полиенов, производных аминокислот и аминокислот. Так же как и ГК, меланины относительно устойчивы к микробному разложению. Эти гуминоподобные вещества синтезируются культурами различных бактерий и грибов [50].

Ю.А. Завгородняя [20] исследовала свойства гуминовых кислот из дерново-подзолистой почвы (ГКД), чернозема (ГКЧ), торфа (ГКТ) и угля (ГКУ) и меланинов из мицелия грибов *Aspergillus niger* (МА) и *Cladosporium cladosporioides* (МК). Ею показано, что грибные меланины отличаются от гуминовых кислот более высокой молекулярной массой, повышенным содержанием кислых функциональных групп и низкой степенью окисленности. Грибные меланины сходны с гуминовыми кислотами по элементному составу, содержанию функциональных групп, ИК-спектрам, УФ- и видимым спектрам, ЯМР-спектрам, содержанию ароматических фрагментов, аминокислот и полисахаридов. Количество пигментов, попадающих с мицелием в почву, составляет сотые и тысячные доли миллиграмма на 1 грамм почвы. Но с учетом неоднократного поступления мицелия в течение года, меланины могут составить значительную долю от органического вещества почвы. Это позволило некоторым исследователям [21, 22, 82] утверждать, что грибные пигменты могут в неизменном виде не только включаться в стабильные фракции органического вещества почвы, известные как гуминовые кислоты и гумин, но и доминировать в их составе.

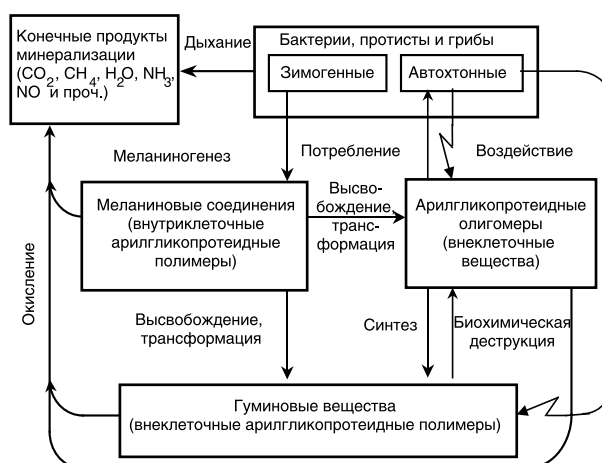


Рис. 1. Биосинтез гуминовых веществ (цит. по: 50)

Сама по себе близость химического состава и свойств грибных меланинов и почвенных гуминовых кислот еще не говорит о структурном сходстве молекул этих групп веществ и не позволяет однозначно оценить роль пигментов в формировании гумуса. Вклад меланинов в гумусообразование, вероятно, во многом будет определяться их биохимической устойчивостью, способностью длительное время сохраняться в неизменном виде в почвенных условиях. Установлено, что при биодegradации гуминовых кислот снижается степень их полидисперсности и увеличивается растворимость в воде. При биодegradации грибных меланинов происходит сближение их элементного состава, молекулярных масс и оптических свойств со свойствами гуминовых веществ [19, 43].

Установлено также, что грибы содержат гуминоподобные соединения, которые близки по химическому составу к истинным гуминовым кислотам, хотя и отличаются от них несколько меньшим содержанием углерода и азота. Азот гуминоподобных комплексов некоторых грибов, в том числе березового гриба чаги (*Inonotus obliquus*), имеет белковую природу, в продуктах гидролиза обнаружено 15 аминокислот, среди которых преобладали глицин и аспарагиновая кислота. Из сахаров найдены глюкоза, ксилоза и неидентифицированный сахар [69].

С помощью современных методов ^{13}C -ЯМР, ИК-ЭПР-спектроскопии, СНН- элементного анализа было установлено, что при щелочной экстракции из чаги гуминоподобные вещества по своим физико-химическим характеристикам соответствуют параметрам стандарта ГК фирмы Aldrich (Австрия) [59].

Элементный состав гумусовых кислот, выделенных из биокосных тел и меланинов, является одной из важнейших характеристик, которая используется в качестве показателя протекания процесса гумификации, для суждения о степени конденсированности и о степени окисленности гумусовых кислот и т. п. [4, 27, 42]. ГВ содержат: С – 40–60, О – 30–50, Н – 3–7, N – 1–5 массовых % на сухое беззольное вещество [75].

Изучение состава чаги показало, что в наростах чаги содержится до 12,3% золы, в состав которой входят окислы SiO_2 – 1,7%, Fe_2O_3 – 0,03%, Al_2O_3 – 0,17%, CaO – 1,88%, MgO – 2,45%, Na_2O – 13,0%, K_2O – 63,0%, ZnO – 0,06%, CuO – 0,005 %, Mn_2O_3 – 1,24% [69, 72]. Кроме того, в наростах чаги обнаружены кислоты: муравьиная (в чаге 0,078%, в препарате 0,23% на сухой вес), уксусная (в чаге 0,108%, в препарате 0,33% на сухой вес), масляная (в чаге 0,076%, в препарате 0,26% на сухой вес), щавелевая (в чаге 1%, в препарате до 4% на сухой вес), ванилиновая, параоксибензойная, две тритерпеновые кислоты из группы тетрациклических тритерпенов, обликвиновая, инонотовая и др., а также – свободные фенолы, полисахарид (в результате гидролиза которого образуются редуцированные са-

хара), клетчатка, стеринны – эргостерол, ланостерол, инотодиол [30, 34, 70, 71].

Гуминовые вещества – полифункциональные полиэлектролиты [26, 27, 3, 4, 44–46, 33, 78, 94], точнее полиамфолиты. Функциональные группы распределены по всей длине молекул ГВ, они могут быть присоединены как к ароматическим соединениям, так и к алифатической составляющей [102]. Наиболее значимыми из функциональных групп являются кислородсодержащие группы. Чаще всего ГВ рассматривают как типичный ацидоид [11, 32], но поскольку ГВ содержат разно заряженные функциональные группы и кислотные (например, $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}_\phi$), и основные (например, $-\text{NH}_2$, $>\text{NH}$ и $>\text{N}$), эти соединения можно отнести к амфолитным соединениям. Последние в зависимости от величины водородного показателя проявляют то кислотные, то щелочные свойства, что и обуславливает кислотно-щелочные буферные свойства ГВ.

Кроме того, ГВ, как известно [5, 25, 58, 73, 78, 87, 90, 91, 96, 100, 101, 108], обогащены стабильными свободными радикалами, которые играют важную роль в реакциях полимеризации/деполимеризации, в реакциях с другими молекулами и в физиологических эффектах [94].

Совокупность функциональных групп и свободные радикалы обуславливают наличие внутримолекулярных и межмолекулярных связей между структурными единицами ГВ. При этом внутримолекулярные связи определяют хелатообразующую способность ГВ, тогда как межмолекулярные связи являются одной из причин образования крупных ассоциатов гумусовых кислот из гетерополимерных компонентов [33]. Кроме того, совокупность функциональных групп и свободных радикалов обуславливает окислительно-восстановительные свойства ГВ [107, 108], поэтому ГВ можно отнести к окислительно-восстановительным полимерам (редокс-полимерам). Наличие функциональных групп, способных обратимо участвовать в редокс-реакциях, определяет окислительно-восстановительную буферность ГВ. В добавление к этому, водные растворы ГВ могут обладать также и изотонической буферностью [18].

По мнению Дж.П. Мартина и К. Хайдера [86], ГК – сложный полимер, состоящий из различных фенольных соединений, белков, аминокислот и, возможно, некоторых полисахаридов. Гипотетическая структура молекулы ГК, разработанная Ф. Стивенсоном [101], включает в себя кроме ароматических соединений также пептид и углевод. Как считает Р.Г. Свифт [102], наряду с различно замещенными ароматическими и алифатическими фрагментами, в состав ГВ входят, хотя и в меньших количествах, углеводы и пептиды. В соответствии с точкой зрения И.В. Перминовой [48], по своей химической природе гумусовые кислоты представляют собой полимеры ароматических

оксиполикарбоновых кислот, в структуру которых также входят азотсодержащие и углеводные фрагменты. Из изложенного следует, что ГВ в химическом отношении – нерегулярные гетерополимеры в основном ариалгликопротеидной природы (рис. 2).

Гуминовые вещества характеризуются коллоидными свойствами [2, 6, 8, 12, 14, 15, 29, 38, 49, 52, 57, 65]. Кинетическими единицами коллоидных дисперсных систем являются рыхлые физически и химически неоднородные ассоциаты — глобулы [33]. Гуминовые вещества представляют собой неустойчивые отрицательно заряженные образования, в которых кислотные функциональные группы постепенно диссоциируют с увеличением pH [102]. Важными характеристиками ГВ является их способность к образованию как водорастворимых, так и водонерастворимых комплексов с ионами и гидроксидами металлов, а также к взаимодействию с минералами и широким спектром органических соединений, включая алканы, жирные кислоты, диалкилфталаты, пестициды и проч. [89, 94, 95, 97]. Связывая экотоксиканты в комплексы, ГВ снижают их биологическую доступность [48]. Поэтому ГВ, как детоксиканты природного происхождения, могут быть использованы в целях рекультивации водных и почвенных сред без опасности их вторичного загрязнения [88].

Гуминовые вещества активизируют процессы солиubilизации неорганических соединений в природной среде посредством образования гуминово-металлических комплексов, а также за счет увеличения растворимости соединений металлов при их восстановлении [106]. Образование водорастворимых комплексов ГВ (например, ФК) с токсичными соединениями металлов и органических соединений может привести к увеличению концентрации этих соединений в природных объектах до уровня, который намного превышает бы таковой, но обусловленный растворимостью только самих ксенобиотических веществ [94]. Кроме высокой подвижности, металло-органические

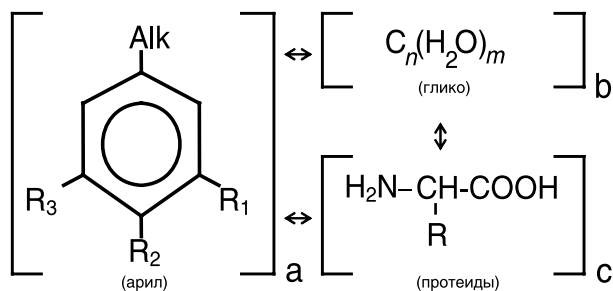


Рис. 2.

Гуминовые вещества – ариалгликопротеидные гетерополимеры: Alk – алкилы, R₁, R₂, R₃ – заместители; a, b, c – коэффициенты пропорции гетерогенных мономеров

А. И. ПОПОВ,
В. Н. ЗЕЛЕНКОВ, Т. В. ТЕПЛЯКОВА
БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
И БИОХИМИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ.
ЧАСТЬ I. БИОХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ
(ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

образования характеризуются более высокой растворимостью в липидах, т. е. эти соединения могут обогащать нежелательными элементами кормовые и пищевые продукты [81].

Таким образом, ГВ – природные высокомолекулярные амфифильные амфотерные органические азотсодержащие рандомизованные редокс-гетерополимеры ариалгликопротеидной природы, характеризующиеся коллоидными свойствами и отсутствием строгого постоянства химического состава и разной молекулярной массой. Эти соединения – полифункциональные полиамфолиты, представляющие собой кислотно-основной комплекс с выраженными восстановительными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. АЛЕКИН О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоиздат, 1970. 444 с.
2. АЛЕКСАНДРОВА Л.Н. О природе перегноя // Записки Ленингр. с.-х. ин-та. 1955. Вып. 9. С. 88–89.
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. 1970. Т. 142. С. 26–82.
4. АЛЕКСАНДРОВА Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. 287 с.
5. АЛИЕВ С.А. Экология и энергетика биохимических процессов превращения органического вещества почв. Баку: ЭЛМ, 1978. 253 с.
6. АНТИПОВ-КАРАТАЕВ И.Н., КЕЛЛЕРМАН В.В., ГОРБУНОВ Н.И. О коллоидно-химической природе почвенного агрегата // Труды Третьей Всесоюз. конф. по коллоидной химии. М., 1956. С. 171–181.
7. БРАКШ Н.А. Сапропелевые отложения и пути их использования. Рига: Зинатне, 1971. 286 с.
8. БРЭДФИЛЬД Р. Новейшие исследования в области почвенных коллоидов и значение их для классификации почв // Почвоведение. 1936. № 3. С. 382–390.
9. ВАКСМАН С.А. Гумус. Происхождение, химический состав и значение его в природе. М.: Сельхозгиз, 1937. 471 с.
10. ВЕРНАДСКИЙ В.И. Биогеохимические очерки. 1922–1932. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 250 с.
11. ВОЗБУЦКАЯ А.Е. Химия почв/ Изд-ние 3-е, испр. и доп. / Под ред. Д. Л. Аскинази / Учебное пособие. М.: Высшая школа, 1968. 427 с.
12. ГЕДРОЙЦ К.К. Коллоидная химия в вопросах почвоведения. I. Коллоидные вещества в почвенном растворе. Образование соды в почве. Щелочные солонцы и солончаки // Журнал опытной агрономии. 1912. Т. 13. Кн. 3. С. 363–420.
13. ГЕЛЬЦЕР Ф.Ю. Значение микроорганизмов в образовании перегноя и прочности структуры почв. М.: Сельхозгиз, 1940. 190 с.

14. ГЕММЕРЛИНГ В.В. Опыт характеристики гумусовых веществ почвы на основании их коллоидно-химических свойств // Учен. записки Моск. ун-та. 1952. Вып. 141. С. 15–36.
15. ГОРБУНОВ Н.И. Почвенные коллоиды и их значение для плодородия. М.: Наука, 1967. 160 с.
16. ДАНИЛЬЧИК Н.И. Изучение условий образования, химических свойств и биологической активности меланинового пигмента *Azotobacter chroococcum*. Автореф. дисс... канд. биол. наук. Вильнюс: Вильнюсский гос. ун-т, 1972. 18 с.
17. ЕГОРОВ А.Е. Исследование новых направлений переработки гидролизного лигнина окислением азотной кислотой. Автореф. дисс. ... канд. с.-х. наук. Л., 1979. 24 с.
18. ЕРМАКОВ Е.И., ПОПОВ А.И. Аспекты управления круговоротом органического вещества в системе почва-растение // Вестник Россельхозакадемии. 2001. № 1. С. 58–62.
19. ЗАВГОРОДНЯЯ Ю.А. Сравнительная характеристика физико-химических свойств грибных меланинов // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов – 98. Тезисы докладов. Почвоведение. М., 1998. С. 24.
20. ЗАВГОРОДНЯЯ Ю.А. Сравнительная характеристика гуминовых кислот и грибных меланинов. Автореф. дисс. ... канд. биол. наук. М.: МГУ, 2000. 22 с.
21. ЗАПРОМЕТОВА К.М., МИРЧИНК Т.Г. Пигменты темноокрашенных грибов и их экологическая роль // Микробные метаболиты. М.: МГУ, 1979, С. 193–209.
22. ЗВЯГИНЦЕВ Д.Г., МИРЧИНК Т.Г. О природе гуминовых кислот почв // Почвоведение. 1986. № 5. С. 68–75.
23. КАЗАРНОВСКИЙ А.М. Исследование процесса окислительного аммонолиза гидролизного лигнина. Автореф. дисс. ... д-ра с.-х. наук. Л., 1974. 24 с.
24. КОМИССАРОВ И.Д. Введение // Гуминовые препараты. Науч. труды Тюмен. с.-х. ин-та. Т. 14. Тюмень, 1971. С. 4–9.
25. КОМИССАРОВ И. Д., ЛОГИНОВ Л. Ф. Электронный парамагнитный резонанс в гуминовых кислотах // Гуминовые препараты. Науч. труды Тюменского с.-х. ин-та. Т. 14. Тюмень, 1971. С. 99–115.
26. КОНОНОВА М.М. Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 391 с.
27. КОНОНОВА М.М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 314 с.
28. КОРОЛЬКОВ И.И., ЛИХОНОС Е.Ф., ПАРАМОНОВА Г.Д. Определение количества лигногуминовых веществ в гидролизатах // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1967. № 1. С. 8–10.
29. КРУПСКИЙ Н.К., ЛАКТИОНОВ Н.И. К вопросу о коллоидно-химических исследованиях гумуса чернотема как дисперсной системы // Труды Укр. НИИ почвоведения. 1959. Т. 4. С. 109–119.
30. КУЗНЕЦОВА Г.А. Химия пигментов чаги // Чага и ее лечебное применение при раке IV стадии. Л.: МЕДГИЗ, 1959. С. 85–89.
31. КУХАРЕНКО Т.А. Химия и генезис ископаемых углей. М.: Госгортехиздат, 1960. 328 с.
32. ЛАКТИОНОВ Н.И. Гуматная часть почвенного поглощающего комплекса: Лекция. Харьков: Изд-во Харьковск. с.-х. ин-та им. В. В. Докучаева, 1980. 27 с.
33. ЛИШТВАН И.И., КРУГЛИЦКИЙ Н.Н., ТРЕТИННИК В.Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. Минск: Наука и техника, 1976. 262 с.
34. ЛОВЯГИНА Е.В., ШИВРИНА А.Н., ПЛАТОНОВА Е.Г. Изучение кислотного состава чаги методом распределительной хроматографии на бумаге // Чага и ее лечебное применение при раке IV стадии. Л.: МЕДГИЗ, 1959. С. 62–71.
35. ЛОПОТКО М.З. Озера и сапропель / Под ред. чл.-корр. АН БССР И.И. Лиштвана. Минск: Наука и техника, 1978. 88 с.
36. ЛЯХ С.П. Микробный меланиногенез и его функции. М.: Наука, 1981. 274 с.
37. МАЛАМА А.А., ХРАМЕНКО Г.Б., ОРЛОВ Д.С., ЮХНИН А.А. Элементный состав и инфракрасные спектры меланиновых пигментов некоторых микроорганизмов // Изв. АН СССР. Сер. биол. 1975. № 5. С. 766–768.
38. МАТТСОН С.Э. Почвенные коллоиды. Сборник главнейших работ С. Маттсона / Пер. с англ. М.: ОГИЗ Сельхозгиз, 1938. 432 с.
39. МИРЧИНК Т.Г. Почвенная микология. М.: Изд-во МГУ. 1976. 206 с.
40. МИШУСТИН Е.Н., ДРАГУНОВ С.С., ПУШИНСКАЯ О.И. Роль микроорганизмов в синтезе перегнойных соединений // Изв. АН СССР. 1956. Сер. биол. № 6. С. 83–94.
41. МУРЗАКОВ Б.Г. Роль микроорганизмов в формировании гумусовых веществ // Успехи микробиологии. Т. 8. М.: Наука, 1972. С. 208–223.
42. ОРЛОВ Д. С., БИРЮКОВА О. Н., СУХАНОВА Н. И. Органическое вещество почв Российской Федерации. М.: Наука, 1996. 254 с.
43. ОРЛОВ Д.С., ДЕМИН В.В., ЗАВГОРОДНЯЯ Ю.А. Влияние молекулярных параметров гуминовых кислот на их физиологическую активность // Докл. АН, 1997. Т. 354, № 6. С. 843–845.
44. ОРЛОВ Д.С. Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1974. 333 с.
45. ОРЛОВ Д.С. Теоретические и прикладные проблемы химии гумусовых веществ // Итоги науки и техники. Почвоведение и агрохимия. Вып. 10. М., 1979. С. 58–132.
46. ОРЛОВ Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.

47. ПАРФЕНОВ В.В., САЛМИНА З.А. Продукт окислительно-щелочной деструкции органических отходов биогенного происхождения – оксидат. Технология получения. Токсиколого-гигиеническая характеристика // Медицина труда и промышленная экология. 1994. № 3. С. 43–45.
48. ПЕРМИНОВА И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М., 2000. 50 с.
49. ПОПОВ А.И., ПАНИНА Е.П., ВЕРЛОВА Т.А., СОЛДАТОВА Л.А., ХРАПОВА Е.П. // Вестник РАЕН, 2014. № 6. Т. 14. С. 39–45.
50. ПОПОВ А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. 248 с.
51. РАСКИН М.Н., ВИЛЕНЧУК С.Ф., КУЗНЕЦОВА Н.Н. Гуминовые вещества из гидролизного лигнина // Проблемы использования древесного сырья. Рига, 1984. С. 253–254.
52. РЕМЕЗОВ Н.П. Почвенные коллоиды и поглощательная способность почв. М.: Сельхозгиз, 1957. 224 с.
53. РЕХИНА Н.И., ТЕРЕНТЬЕВ В.А., НОВИКОВА М.В. и др. Меланоидиносодержащий препарат МИГИ-К из мидий и некоторые его характеристики // Гуминовые вещества в биосфере // Научн. докл. высш. школы. Биологические науки. 1991. № 10 (334). С. 47–51.
54. САИЗ-ГИМЕНЕЗ С., МАРТИН Ф. Химическая структура гумусоподобного пигмента // Изв. АН СССР. 1979. Серия биол. № 1. С. 59–64.
55. СЕКУНОВА В.Н., ГОНЧАРОВА Г.И. Выделение коллоидных и красящих веществ из гидролизата и влияние их на дрожжи // Гидролиз. и лесохим. промышленность. 1963. № 8. С. 4–6.
56. СИБАРОВА М.Н., КОМАРОВ А.А. Гумусоподобные вещества из гидролизного лигнина // Химия твердого топлива. 1991. № 3. С. 44–50.
57. СОКОЛОВСКИЙ А.Н. Из области явлений, связанных с коллоидной частью почвы // Изв. Петровск. с.-х. акад. 1919. Вып. 1–4. С. 85–225.
58. СТРИГУЦКИЙ В.П., НАВОША Ю.Ю., СМЫЧНИК Т.П., БАМБАЛОВ Н.Н. Исследование структуры гуминовых кислот методом нелинейной ЭПР-спектроскопии // Почвоведение. 1992. № 1. С. 147–151.
59. СУХИХ А.С. Эпоксिमодифицированные полисахаридные гели в химии гуминовых, гумусоподобных веществ и препаратов на их основе. Автореф. дис. ... канд. фармацевтич. наук. Тюмень, 2007. 22 с.
60. ТАРАСОВ Б.П., ЮРЛОВА Н.А., ЕЛИНОВ Н.П. Меланины, продуцируемые культурой *Aurebasidium (Pullularia) pullulans* Amaud (De Vary), 1910 // Химия природных соединений. 1977. № 2. С. 254–261.
61. ТРУСОВ Л.Г. Материалы к изучению почвенного гумуса. Часть I. Процессы образования «гуминовой кислоты» // Матер. по изучению русских почв. Петроград: Типография М. М. Стасюлевича, 1917. 210 с.
62. ТЮРИН И.В. Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии. Учение о почвенном гумусе. М.: Сельхозгиз, 1937. 314 с.
63. УЛАШКЕВИЧ Ю.В., ТРОФИМОВ В.А., ПЕЛЕВИН Л.А., ШАПОВАЛОВ О.И. Исследование физико-химических свойств продуктов окислительной деструкции осадков сточных вод // Журнал прикладной химии. 1995. Т. 68, вып. 9. С. 1555–1562.
64. ФЛАЙГ В. О влиянии гумусовых веществ на обмен веществ растений // Междунар. конгресс по торфу. СССР. Л., 1963. 48 с.
65. ХАН Д.В. Органо-минеральные соединения и структура почвы. М.: Наука, 1969. 142 с.
66. ХРУЛЕВА И.М. Исследование структуры и свойств меланина и его синтетических аналогов. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т химической физики АН СССР, 1973. 16 с.
67. ЧУДАКОВ М.И., СУХАНОВСКИЙ С.И., АКИМОВА М.П. О бензоидной структуре гидролизного лигнина // Журнал прикладной химии. 1959. Т. 32, вып. 3. С. 608–613.
68. ШИВРИНА А.Н., ЛОВЯГИНА Е.В., ПЛАТОНОВА Е.Г. О химическом составе чаги // Чага и ее лечебное применение. Л., Изд-во мед. лит., 1959. С. 55–61.
69. ШИВРИНА А.Н., МАСЛОВА Р.А. Аминокислотный состав гуминоподобных веществ, образуемых некоторыми дереворазрушающими грибами // Почвоведение. 1963. № 11. С. 63–67.
70. ШИВРИНА А.Н. Химическая характеристика действующих начал чаги // Продукты биосинтеза высших грибов и их использование. М.-Л.: Наука, 1966. С. 49–57.
71. ЯКИМОВ П.А. Общая биологическая и химическая характеристика чаги как исходного сырья для получения препаратов // Чага и ее лечебное применение. Л., Изд-во мед. лит. 1959. С. 36–49.
72. ЯКИМОВ П.А., СТУПАК М.Ф. Зольные элементы чаги и препараты из нее // Чага и ее лечебное применение. Л., Изд-во мед. лит., 1959. С. 50–54.
73. ADHIKARI M., MANDAL B. Soil organic matter — humus // Sci. and Cult. 1979. V. 45, N 4. P. 133–139.
74. BAILLY J.-B. Sur la production de substances para-humiques par des micro-organismes du sol lors de l'utilisation de divers composés phénoliques // Agrochimica. 1979. V. 23, N 1. P. 1–10.
75. BRADY N.C., WEIL R.R. The Nature and Properties of Soils. 13th ed. New Jersey 07458: Upper Saddle River, 2002. 960 p.
76. ČERVENÁ M. Formation of humus substances in the course of wood decomposition by fungi // Dřev. výsk. 1988. N 118. P. 1–14.
77. COOK R.L., LANGFORD C.H. A Biogeopolymeric view of hs with application to paramagnetic metal eff-

- ects on ^{13}C NMR // Understanding HS. Advanced Methods, Properties and Applications / Eds. E.A. Ghabbour and G. Davies. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999. P. 31–48.
78. **FLAIG W., BEUTELSPACHER H., RIETZ E.** Chemical composition and physical properties of humic substances // Soil Components. In two volumes. V. 1. Organic Components. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1975. P. 1–111.
 79. **GHABBOUR E.A., KHAIRY A.H., CHENEY D.P. ET AL.** Isolation of humic acid from the brown alga *Pilayella littoralis* // J. Appl. Phycol. 1994. V. 6. P. 459–468.
 80. **HAIDER K., MARTIN J.P.** Humic acid-type phenolic polymers from *Aspergillus sydowi* culture medium, *Stachyboirys* spp. cells and autoxidized phenol mixtures // Soil Biol. Biochem. 1970. V. 2. P. 145–156.
 81. **HIRNER A.V.** Metall(oid)organic Geochemistry // 18th Int. Meeting on Organic Geochemistry. Maastricht, The Netherlands, 22–26 September 1997 / Abstracts. Part I./Forschungszentrum Jülich. 1997. P. 435–436.
 82. **KANG K.S., FELBECK G.T.** A comparison of the alkaline extract of tissues of *Aspergillus niger* with humic acids from three soils // Soil Science. 1965. V. 99. P. 175–181.
 83. **KOSINKIEWICZ B.** Humic-like substances of bacterial origin. I. Some aspects of the formation and nature of humic-like substances produced by *Pseudomonas* // Acta microbial. pol. 1977. T. 26, N 4. P. 377–386.
 84. **KOSINKIEWICZ B.** Humic-like substances of bacterial origin. II. Fractionation of the bacterial humic-like substances by gel filtration on sephadex gels // Acta microbial. pol. 1977. T. 26, N 4. P. 387–392.
 85. **KOSINKIEWICZ B.** Humic-like substances of bacterial origin. III. Production of humic-like substances by *Pseudomonas acidovorans* in media containing certain benzene derivatives // Acta microbial. pol. 1977. T. 26, N 4. P. 393–401.
 86. **MARTIN J. P., HAIDER K.** Microbial activity in relation to soil humus formation // Soil Sci. 1971. V. 111, N 1. P. 54–63.
 87. **MINDERMAN G.A.** Experimentative approach to the molecular structure of humic acids: The spectral evidence for a derivation of humic acids from plant-borne esters. 1. The electron paramagnetic resonance (EPR) spectra // Meth. J. Agr. Sci. 1979. V. 27, N 1. P. 79–91.
 88. **PERMINOVA I.V., KOVALEVSKY D.V., YASHCHENKO N.YU. ET AL.** Humic substenses as natural detoxicants // Humic substenses and organic matter in soil and water environments: characterization, transformation and interactions / Eds.: C.E. Clapp, M.H.B. Hayes, N. Senesi, S.M. Griffith. St. Paul, MN, USA, 1996. P. 399–406.
 89. **PICCOLO A.** Interaction between organic pollutants and HS in the environment // HS in the Global Environment and Implications on Human Health / Eds. N. Senesi and T.M. Miano. Amsterdam: Elsevier, 1994. P. 661–679.
 90. **REX R.W.** Electron paramagnetic resonance studies of stable free radicals in lignins and soil humic acids // Nature. 1960. V. 188. P. 1185–1186.
 91. **RIFFALDI R., SCHNITZER M.** Electron spin resonance spectrometry of HS // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1972. V. 36, N 2. P. 301–305.
 92. **ROBERT-GÉRO M., VIDAL G., HARDISSON C. ET AL.** Etude biogénétique des polymères humiques. Relations entre polymères humiques naturels, d'origine microbienne et lignine // Ann. Inst. Pasteur. 1967. V. 113, N 6. P. 911–921.
 93. **SCHNITZER M., DE SERRA M.I.O., IVARSON K.** The chemistry of fungal humic acid-like polymers and of soil humic acids // Soil Sc. Soc. Amer. Proc. 1973. V. 37, N 2. P. 229–236.
 94. **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.
 95. **SCHULTEN H.-R.** The three-dimensional structure of HS and soil organic matter studied by computational analytical chemistry // Fresenius J. Anal. Chem. 1995. V. 351. P. 62–73.
 96. **SENESI N., SCHNITZER M.** Free radicals in HS // Environ. Biogeochem. and Geomicrobiol. Proc. 3rd Int. Symp., Wolfenbüttel. V. 2. Ann Arbor, Mich., 1978. P. 467–481.
 97. **SORGE C., SCHNITZER M., LEINWEBER P., SCHULTEN H.-R.** Molecular-chemical characterization of organic matter in whole soils and particle-size fractions of Spodosols by pyrolysis-field ionization mass spectrometry // Soil Sci. 1994. V. 158. P. 189–203.
 98. **STEELINK C.** What is Humic Acid? A Perspective of the Past Forty Years // Understanding HS. Advanced Methods, Properties and Applications: Edit. E.A. Ghabbour and G. Davies. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999. P. 1–8.
 99. **STEELINK C., TOLLIN G.** Free radicals in soil // Soil Biochemistry. Eds. A.D. McLaren and G.H. Peterson. — New York, 1967. P. 147–169.
 100. **STEELINK C., TOLLIN G.** Stable free radicals in soil humic acid // Biochim. Biophys. Acta. 1962. V. 59. P. 25–33.
 101. **STEVENSON F.J.** Humus Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1982. 443 p.
 102. **SWIFT R.S.** Organic matter characterization // Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods. SSSA Book Series no. 5. Madison, Segoe Rd: SSSA and ASA, 1996. P. 1011–1069.
 103. **TCHAN Y.T.** L'oxydation de l'acide benzoïque et la formation du « corps noir » dans le sol // Ann. Inst. Pasteur. 1946. V. 72, N 7–8. P. 699–700.

104. THURMAN E.M. Organic geochemistry of natural water. Wageningen: Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, 1985. 234 p.
105. TOMBÁCZ E., RICE J.A. Changes of colloidal state in aqueous systems of humic acids // Understanding HS. Advanced Methods, Properties and Applications. Edit. by E.A. Ghabbour and G. Davies. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999. P. 69–78.
106. WEBER J.H. Binding and transport of metals by humic materials // HS and Their Role in the Environment / S. Bernhard. Dahlem Konferenzen. Eds. F.H. Frimmel and R.F. Christman. John Wiley & Sons Limited, 1988. P. 165–178.
107. ZIECHMANN W. Molekulkomplexe bei Huminstoffen durch e-Donator und Akzeptor-Strukturen // Z. Pflanz. Boden. 1977. Bd. 140. S. 133–150.
108. ZIECHMANN W. Evolution of structural models from consideration of physical and chemical properties // HS 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.

А. И. ПОПОВ,
В. Н. ЗЕЛЕНКОВ, Т. В. ТЕПЛЯКОВА
БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
И БИОХИМИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ.
ЧАСТЬ 1. БИОХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ
(ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

Попов Александр Иванович,

д.с.-х.н., профессор, профессор кафедры почвоведения и экологии почв Института наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета

☎ 199178, г. Санкт-Петербург, 16-я линия, д. 29
тел.: +7 (921) 409-30-87, e-mail: paihumic@gmail.com

Зеленков Валерий Николаевич,

д.с.-х.н., профессор, г.н.с. Всероссийского научно-исследовательского института овощеводства

☎ 140153, Московская обл., Раменский район, д. Верея,
стр. 500,
тел.: +7 (910) 451-37-45, e-mail: zelenkov-raen@mail.ru

Теплякова Тамара Владимировна,

д.б.н., профессор, зав. лабораторией Государственного научного центра вирусологии и биотехнологии «Вектор»

☎ 630659, Новосибирская обл., р.п.Кольцово, ГНЦ ВБ «Вектор»
тел.: +7(903) 902-10-95, e-mail: teplyakova@vector.nsc.ru