

УДК 662.73 547.992.2 631.811.98

## СОСТАВ И СВОЙСТВА ЭКСТРАКЦИОННЫХ СМОЛ БИТУМОВ И ФУЛЬВОКИСЛОТ БУРЫХ УГЛЕЙ

© 2023 г. К. М. Шпакодраев<sup>1,\*</sup>, С. И. Жеребцов<sup>1,\*\*</sup>, Н. В. Малышенко<sup>1,\*\*\*</sup>,  
К. С. Вотопин<sup>1,\*\*\*\*</sup>, З. Р. Исмаилов<sup>1,\*\*\*\*\*</sup>, Су Синтай<sup>2,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>ФИЦ угля и углехимии СО РАН, 650000 Кемерово, Россия

<sup>2</sup>Школа окружающей среды и энергетики, Центральная лаборатория контроля загрязнения и переработки  
твердых отходов провинции Гуандун, Южно-Китайский технологический университет,  
Гуанчжоу, Гуандун 510006, Китай

\*e-mail: shpakodraevkm@mail.ru

\*\*e-mail: sizh@yandex.ru

\*\*\*e-mail: profkems@yandex.ru

\*\*\*\* e-mail: kostvot@mail.ru

\*\*\*\*\*e-mail: zinfer1@mail.ru

\*\*\*\*\*e-mail: suxintai@scut.edu.cn

Поступила в редакцию 22.02.2023 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Методами технического и элементного анализа, <sup>13</sup>С ЯМР-, ИК-спектроскопии охарактеризованы образцы бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна (БУТ), и естественно-окисленной в пласте формы бурого угля Тисульского месторождения (БУТСО) Канско-Ачинского бассейна и полученные из него фульвокислоты. Компонентный состав битумов исследован с привлечением метода хромато-масс-спектрометрии (ХМС). Приведены данные исследования фитостимулирующей активности фульвокислот и их смеси с омыляемой составляющей смолы экстракционных битумов по отношению к семенам пшеницы сорта “Ирень”. Показано, что применение омыляемой составляющей смол битумов способствует увеличению фитостимулирующей активности.

Ключевые слова: бурый уголь, буроугольные битумы, экстракционные смолы, фульвокислоты, фитостимулирующая активность

DOI: 10.31857/S0023117723050067, EDN: GZLBVC

### ВВЕДЕНИЕ

Твердые горючие ископаемые (ТГИ) являются важнейшим источником энергии. Способ переработки ТГИ для использования в сфере энергетики не способен раскрыть заложенный в них огромный потенциал. Химическая переработка ТГИ отвечает современным требованиям рационального и безопасного использования природных ресурсов и открывает возможности получения ряда экологически чистых, эффективных и недорогих продуктов. Особое место среди способов химической переработки занимает экстракция. Применение экстракционного метода переработки позволяет получить такие ценные продукты, как битумы и гуминовые вещества (ГВ). При этом максимальный выход этих продуктов достигается при использовании в качестве сырья углей бурого угольной стадии образования.

В экстракционных битумах выделяют восковую и смоляную составляющие. Групповой состав воска представлен углеводородами (алканы, алкены), спиртами, кислотами, сложными эфирами [1]. Воск — ценный продукт, применяющийся в литейном производстве, бумажной промышленности, бытовой химии, косметике, медицине и т.д. Экстрагированные смолы обеднены длинными алкильными цепями и включают больше алициклических непредельных и ароматических соединений. В смолах присутствуют карбоновые кислоты, сложные алифатические и ароматические эфиры, спирты, в том числе с ненасыщенными связями [2, 3]. Экстракционные смолы, на данный момент, являются отходом производства воска. При этом в битумах как в восковой, так и в смоляной составляющей установлено присутствие различных биологически активных веществ (БАВ) растительного происхождения — терпены,

**Таблица 1.** Технический и элементный анализ образцов углей и фульвокислот

| Образец           | $W^a$  | $A^d$ | $V^{daf}$ | $C^{daf}$ | $H^{daf}$ | $(O + N + S)^{daf}$<br>по разности |
|-------------------|--------|-------|-----------|-----------|-----------|------------------------------------|
|                   | мас. % |       |           |           |           |                                    |
| Бурый уголь БУТ   | 9.1    | 21.5  | 65.9      | 57.3      | 6.3       | 36.4                               |
| Бурый уголь БУТСО | 10.0   | 43.5  | —         | 69.3      | 6.0       | 24.7                               |
| ФК из Гум К       | 1.1    | 13.2  | —         | 41.1      | 7.0       | 52.0                               |

*Примечание.* Показатель  $W^a$  — влага аналитическая;  $A^d$  — зольность на сухую пробу;  $V^{daf}$  — выход летучих; C, H, — содержание углерода, водорода, (O+N+S) — содержание кислорода, азота и серы по разности; *daf* — сухое беззольное состояние образца.

стерины, жирные карбоновые кислоты и др. [1, 4, 5]. БАВ в чистом виде или в виде узких фракций могут найти свое применение в ветеринарии, фармацевтике, медицине и сельском хозяйстве. Обнаружено, что омыляемая составляющая смол битумов проявляют фитостимулирующую активность по отношению к семенам пшеницы [6].

Создание препаратов для повышения эффективности продукционного процесса сельскохозяйственных культур — актуальная задача. Одними из перспективных природных источников таких препаратов являются гуминовые вещества. Фульвокислоты (ФК) как компонент ГВ представляют собой гетерогенные макромолекулы, образовавшиеся в результате микробиологического разложения органических веществ. Согласно спектроскопическим исследованиям, в структуре ФК присутствуют ароматические кольца, фенольные гидроксилы, хиноидные, карбонильные, карбоксильные и алкоксильные группы [7]. Среди гуминовых веществ ФК растворимы в щелочных и кислых средах, характеризуются более высоким содержанием карбоксильных групп и являются наиболее биологически активными [8, 9]. Ряд авторов предполагают [8–14], что ФК при меньших молекулярных размерах и молекулярной массе (несколько сот Дальтон) способны транспортировать вещества из почвы через поверхность органов растений в клетки, улучшая усвоение растениями питательных веществ. По физиологическому воздействию на растения они аналогичны антитранспирантам и ауксинам [10]. Использование ФК при замачивании или протравливании семян значительно улучшает всхожесть, увеличивает площадь листьев и надземную массу проростков, снижает их повреждаемость [11, 12]. Установлено, что применение ФК уменьшает средние сроки прорастания семян ряда сельскохозяйственных культур (сахарная свекла, яровая пшеница, яровой ячмень) и снижает вероятность поражения их фузариозом [11]. Однако обработка семян раствором фульвокислот при высоких концентрациях негативно сказыва-

ется на вегетации растений [13]. ФК способствуют стабилизации pH почвы и снижению выщелачивания удобрений. Биологическая активность ФК в почвах может оставаться на высоком уровне даже при высокой концентрации солей в широком диапазоне pH. Наиболее ярко их положительное действие проявляется при засухах [14].

Цель работы — исследование фитостимулирующей активности фульвокислот по отношению к семенам пшеницы сорта “Ирень”, а также возможного эффекта синергизма совместного применения ФК с определенной фракцией экстракционных смол бурого углей.

## МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для получения битумов был выбран бурый уголь Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна (БУТ), который характеризуется высокой битуминозностью (содержание битумов до 16%) и поэтому является одним из наиболее перспективных видов сырья для комплексной экстракционной переработки с получением восков, смол и гуминовых веществ. Фульвокислоты извлекали из водного раствора гумата калия, полученного из естественно-окисленной формы бурого угля Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна (БУТСО). Степень извлечения гуминовых и фульвокислот (60–68% и 7–9% соответственно) из этого угля значительно превышает выход из других бурых углей [15]. Данные технического и элементного анализа исходных углей и фульвокислот приведены в табл. 1. Исследование совместного применения фракций битумов и фракций гуминовых веществ разных образцов углей, возможно, даст ответ на наличие синергизма в их биоактивности.

Выделение восков и смол (См) из БУТ проводили в соответствии со схемой на рис. 1. Экстракции битумов предшествовала стадия О-алкилирования бурого угля БУТ под воздействием ультразвука частотой 22 kHz [4, 16]. Воздействие ультразвуком значительно снижает продолжи-

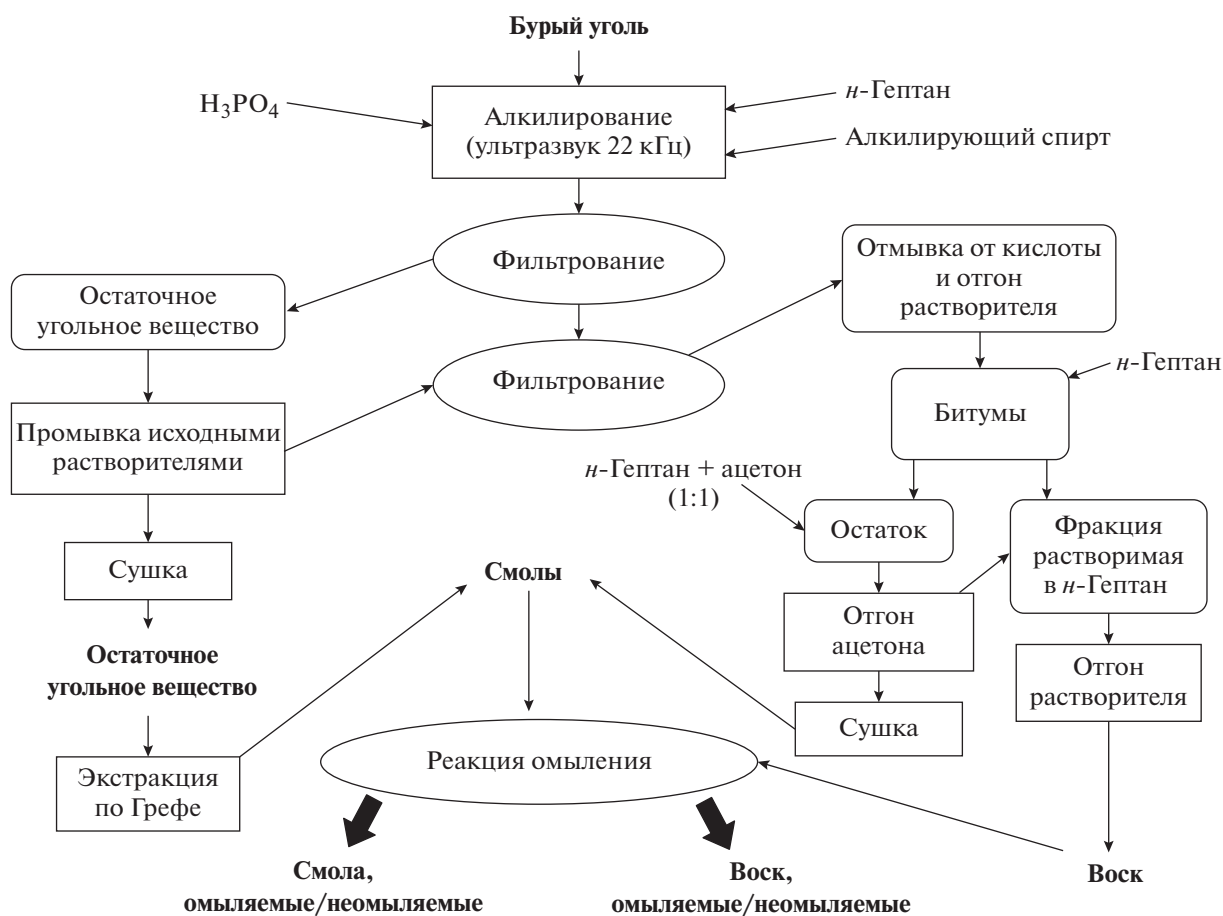


Рис. 1. Схема процесса алкилирования угля и получения восков и смол с последующим фракционированием их на омыляемые и неомыляемые составляющие.

тельность процесса алкилирования и увеличивает выход битумов (в условиях эксперимента [16, 17], с 39.1 до 56.4%). В качестве алкилирующего агента использовали *n*-бутанол, в качестве растворителя — *n*-гептан, в качестве катализатора — ортофосфорную кислоту. Полученные фракции битумов (воск и смола) дополнительно фракционировались в условиях реакции омыления (рис. 1).

Фульвокислоты извлекали из солянокислых растворов, полученных при осаждении ГК из водных растворов гумата калия по методике [15]. Схема процесса извлечения ФК представлена на рис. 2.

Групповой и компонентный состав исследуемых, предварительно высушенных до постоянной массы, образцов битумов и ФК изучали с привлечением методов ИК (FTIR)- и  $^{13}\text{C}$  ЯМР (CPMAS)-спектроскопии. Образцы битумов также исследовались методом хромато-масс-спектрометрии.

Запись ИК-спектров проводилась на ИК-Фурье-спектрофотометре “Инфралюм-ФТ 801” при

разрешении  $4\text{ см}^{-1}$  с накоплением 16 сканов в диапазоне  $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$  в сухом KBr. Интерпретация спектров проводилась согласно работам [18, 19].

Спектры ЯМР высокого разрешения в твердом теле регистрировали на приборе *Avance III 300* фирмы *Bruker* на частоте 75 МГц с использованием стандартной методики кросс-поляризации с подавлением сигналов протонов и вращением под магическим углом (CPMAS).

Хромато-масс-спектрометрия (ХМС) проводилась на хроматографе *Agilent 6890N* с масс-селективным детектором *Agilent 5973* при условиях: капиллярная колонка *HP-5ms*; температура испарителя  $290^\circ\text{C}$ ; удаление растворителя 4 мин; деление потока 50:1; скорость газа-носителя гелия 1 мл/мин; объем пробы для анализа 5.0 мкл; программируемое повышение температуры колонки от  $50^\circ\text{C}$  с выдержкой 3 мин до  $280^\circ\text{C}$  со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ; выдержка при  $280^\circ\text{C}$  — 60 мин. Содержание индивидуальных соединений регистрировалось по полному ионному току. Идентификация компонентного состава исследуемых образцов

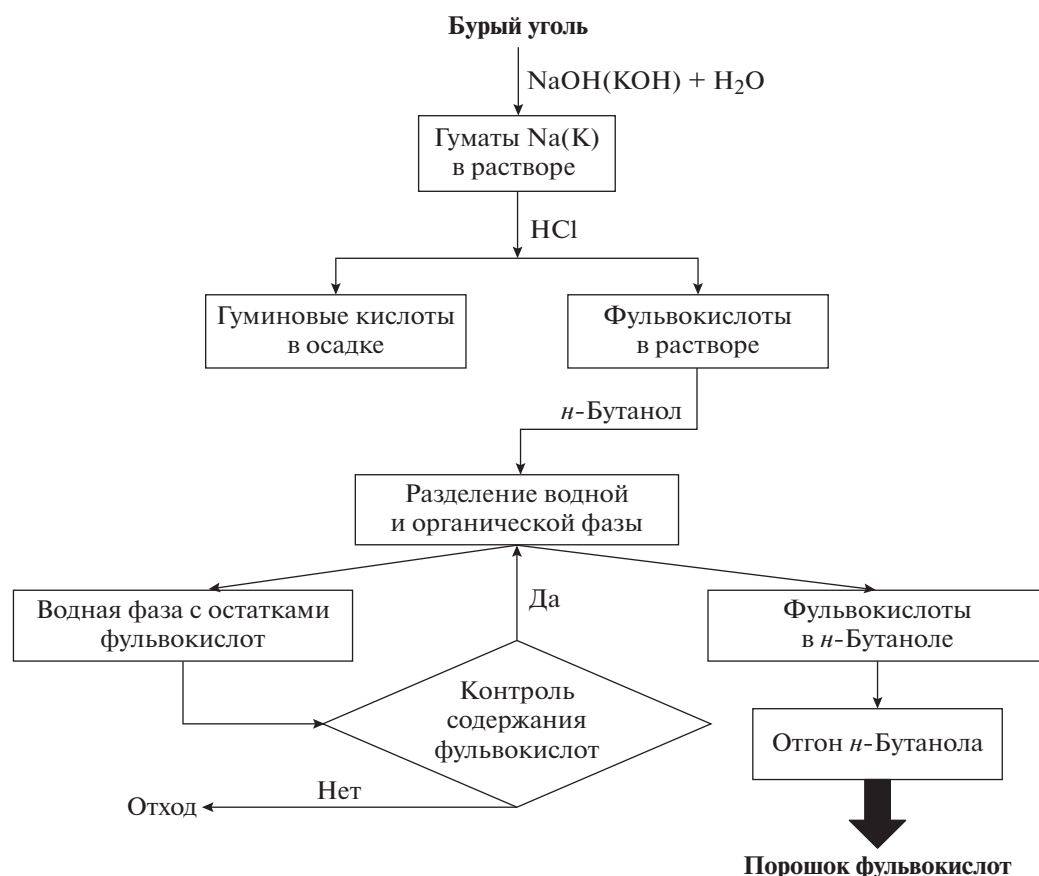


Рис. 2. Схема выделения фульвокислот.

осуществлялась с использованием библиотеки спектров *NIST-11* и *Wiley*.

Для исследования фитостимулирующей активности использовали полученные ФК и фракцию омыляемой составляющей смолы битумов (ОСм), так как данная фракция полностью растворима в воде. Для обработки семян пшеницы готовили водные растворы ФК (концентрации 0.00025% и 0.00038%); ФК (0.00025%) + ОСм (0.0005%); ФК (0.00038%) + ОСм (0.0005%). Выбор концентраций обусловлен результатами предварительных опытов.

Биологическую активность ФК, смеси ФК и ОСм определяли по величине индекса фитоактивности (ИФ) с учетом энергии прорастания семян (ЭП), длины корня (ДК) и высоты проростка (ВП). ИФ – обобщающий индекс, вычисляется как средняя величина суммы показателей ДК, ВП и ЭП, выраженная в долях единицы:

$$\text{ИФ} = \frac{(\text{ДК} + \text{ВП} + \text{ЭП})}{3 \cdot 100},$$

где ДК, ВП и ЭП – средние величины по трем лоткам (% к контролю) [20].

Для контрольного опыта семена обрабатывались дистиллированной водой (ИФ = 1.0). Величина рН растворов составляла 7–8.2 и находилась в допустимых пределах для использованной культуры. Семена проращивали в специальных растительных-лотках между слоями увлажненной фильтровальной бумаги. Повторность эксперимента трехкратная: по 50 семян в лотке для каждой концентрации используемых растворов и столько же для контроля. ЭП, ВП и ДК замеряли на 5 сут [21–23].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для ИК-спектров поглощения выделенных ФК (рис. 3) характерно наличие интенсивных полос поглощения в интервале частот 3500–3400  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания водородосвязанных О–Н-групп; 2960 и 2870  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания С–Н в  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -группах; 1730  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания С=О-кислот; 1620  $\text{см}^{-1}$  – колебаниям С=C-связей; в области 1460–1380  $\text{см}^{-1}$  – деформационные колебания связи С–Н в  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -группах; 1240  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания С–О-связи карбоновых кислот, сложных эфиров

и О–Н-связи фенолов. Менее интенсивные полосы поглощения в области  $1100\text{--}1040\text{ см}^{-1}$  – колебания С–О-спиртов, эфиров, а также могут относиться к оксидам кремния (Si–O) минеральной части фульвокислот [17, 18]. Интенсивные полосы в спектрах фульвокислот в области  $2920$ ,  $2870$ ,  $1730$  и  $1240\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о преобладании в структуре ФК алифатических фрагментов, карбоновых кислот, спиртов и эфиров.

На ИК-спектрах выделенных смол (см. рис. 3) присутствуют наиболее интенсивные полосы поглощения в области  $3650\text{--}3200\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания О–Н-групп спиртов и фенолов. Полосы поглощения в области  $2920$ ,  $2850\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп. Поглощение в области  $1720\text{ см}^{-1}$  характерны для валентных колебаний С=О-групп карбоновых кислот, эфиров. Полосу при  $1560\text{ см}^{-1}$  можно отнести к колебаниям С=C-связи моноароматических структур. Полосы поглощения в области  $1475\text{--}1450\text{ см}^{-1}$  характерны для деформационных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп, в области  $1440\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  – деформационные колебания группы  $\text{CH}_2$  в  $-\text{CH}_2-\text{CO}$  алкановых цепочек, в области  $1210\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания группы С–О в спиртах и фенолах. Интенсивный пик в области  $\approx 1002\text{ см}^{-1}$  характерен для валентных колебаний группы С–О в первичных и вторичных спиртах.

Данные  $^{13}\text{C}$  ЯМР (CPMAS)- исследования приведены в табл. 2. Для ФК (рис. 4) свойственно более высокое содержание углерода карбонильных групп С=О ( $220\text{--}187$  м.д.), карбоксильных и сложноэфирных групп  $\text{COOH(R)}$  ( $187\text{--}165$  м.д.),

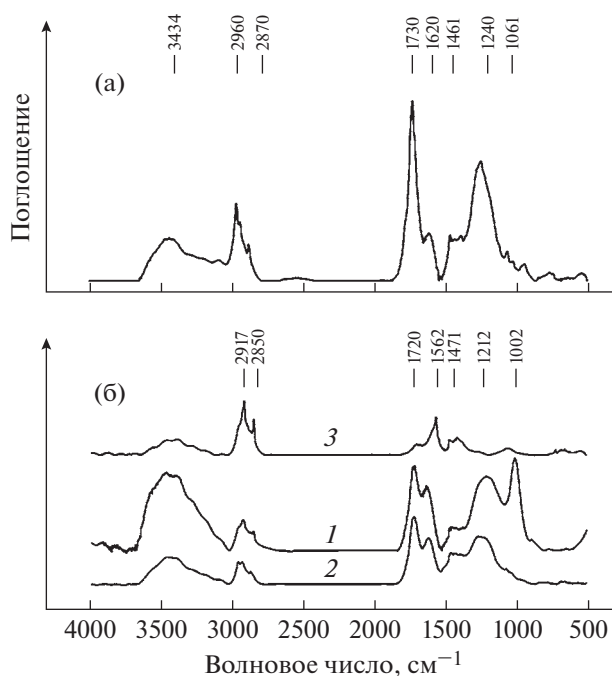


Рис. 3. ИК-спектры: (а) – фульвокислот; (б) – смолы (1), ее омыляемой (2) и неомыляемой (3) составляющей.

алифатического углерода  $C_{alk}$  ( $48\text{--}5$  м.д.) и более низкое содержание ароматического углерода  $C_{ar}$  ( $145\text{--}108$  м.д.) и  $C_{ar-O}$  ( $165\text{--}145$  м.д.) по сравнению с исходным углем. О преобладании в структуре ФК алифатических фрагментов свидетельствует низкий параметр  $f_{ar/al} = 0.34$  (табл. 2). Структур-

Таблица 2. Интегральные интенсивности (%) спектральных областей спектров  $^{13}\text{C}$  ЯМР (CPMAS) исследуемых образцов

| Образец     | 220-187 | 187-165 | 165-145           | 145-108         | 108-90               | 90-48              | 48-5             | $f_{ar/al}$ |
|-------------|---------|---------|-------------------|-----------------|----------------------|--------------------|------------------|-------------|
|             | C=O     | COOH(R) | C <sub>ar-O</sub> | C <sub>ar</sub> | C <sub>O-alk-O</sub> | C <sub>alk-O</sub> | C <sub>alk</sub> |             |
| БУТСО       |         |         |                   |                 |                      |                    |                  |             |
| Уголь       | 2.6     | 6       | 8.9               | 31.9            | 5.4                  | 12.7               | 30.3             | 0.84        |
| ФК Гум К    | 5.0     | 8.6     | 5.6               | 16.6            | 3.5                  | 18.7               | 42.0             | 0.34        |
| БУТ         |         |         |                   |                 |                      |                    |                  |             |
| Уголь       | 1.2     | 3.4     | 6.6               | 24.6            | 5.5                  | 20.4               | 38.3             | 0.48        |
| Битум       | 3.1     | 4.0     | 2.9               | 9.2             | 3.2                  | 13.8               | 61.8             | 0.15        |
| Смолы       | 6.5     | 7.3     | 7.8               | 23.6            | 4.7                  | 16.3               | 31.1             | 0.60        |
| Фракция ОСм | 5.6     | 7.4     | 6.7               | 20.5            | 4.4                  | 17.4               | 35.8             | 0.47        |

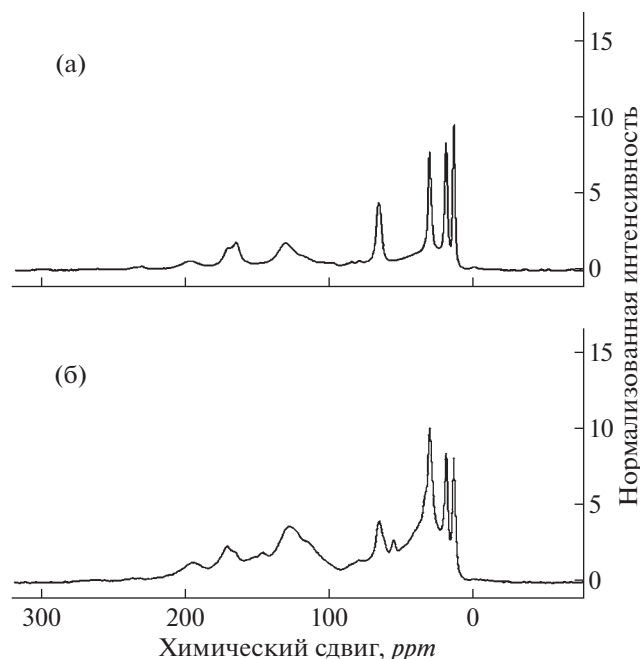


Рис. 4.  $^{13}\text{C}$  ЯМР- спектры: (а) — фульвокислот; (б) — омыляемой составляющей смолы битума.

но-групповые параметры рассчитывались по формулам [24]:

степень ароматичности  $f_{ar}$ , где

$$f_{ar} = C_{ar-O} + C_{ar};$$

степень алифатичности  $f_{al}$ , где

$$f_{al} = C_{O-alk-O} + C_{alk-O} + C_{alk};$$

Таблица 3. Биологически активные вещества в составе битума

| Название вещества                                               | Совпадение с NIST 11, % |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Ferruginol                                                      | 94                      |
| Podocarpa-8,11,13-trien-7-one, 12-hydroxy-13-isopropyl (Sugiol) | 94                      |
| Docosanoic acid                                                 | 91                      |
| Tricosanoic acid                                                | 90                      |
| Podocarpa-8,11,13-triene-7 $\beta$ ,13-diol, 14-isopropyl       | 83                      |
| n-Tetracosanol-1                                                | 95                      |
| 1-Heptacosanol                                                  | 95                      |
| Behenic alcohol                                                 | 95                      |
| Betulin                                                         | 82                      |

ароматичность/алифатичность  $f_{ar}/f_{al}$ , где

$$f_{ar}/f_{al} = (C_{ar-O} + C_{ar}) / (C_{O-alk-O} + C_{alk-O} + C_{alk}).$$

По данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР (CPMAS) исследования, полученные битумы представлены преимущественно веществами алифатического характера, на что указывает низкий параметр  $f_{ar}/f_{al} = 0.15$  (см. табл. 2). Вещества ароматического характера концентрируются в смоляной составляющей битумов, и при фракционировании в условиях реакции омыления значительная их часть переходит в омыляемую составляющую смол (см. рис. 4) [16, 25].

При исследовании состава битумов бурого угля БУТ методом хромато-масс спектрометрии был идентифицирован ряд индивидуальных соединений [16, 25] (совпадение с NIST 11 более 90%): *Tetradecanoic acid*, *Pentadecanoic acid*, *Hexadecanoic acid*, *Oleic acid*, *Octadecanoic acid*, *1-Heneicosanol*, *Octacosanol* и др. [25]. Среди идентифицированных соединений обнаружены биологически активные вещества (БАВ) [25, 26], некоторые из них (совпадение с NIST 11 более 80%) представлены в табл. 3. В последнее время в мировой фармакологии наблюдается рост интереса к применению этих веществ, однако, в литературе очень малое число систематических работ по изучению их свойств и механизма воздействия на клетки живых организмов и растений. Известно, что БАВ проявляют противовирусную, антибактериальную, антиоксидантную активность, а также обладают противогрибковыми свойствами.

Результаты лабораторных испытаний фитостимулирующего действия растворов ФК и ФК+ОСм приведены в табл. 4. Видно, что обработка семян пшеницы растворами ФК (0.00025 и 0.00038%) положительно влияет на все ростовые показатели, ИФ равен 1.24 и 1.27 соответственно. При концентрации ФК 0.00025% энергия прорастания составляет 31% к контролю, при концентрации 0.00038% — всего 10%. Добавление к растворам фульвокислот ОСм практически не изменяет этот показатель (32 и 11% соответственно). Также обработка семян раствором ФК (0.00025%) и ОСм (0.0005%) не оказывает существенного влияния на рост ДК и ВП и, как следствие, на ИФ (1.24). Высокие показатели ДК и ВП при обработке семян пшеницы раствором ФК (0.00038%) и ОСм (60 и 80% к контролю) обуславливает более высокий ИФ (1.50). Вероятно, присутствие биологически активных веществ в составе экстракционных смол битумов усиливает фитостимулирующее действие фульвокислот.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным ИК- и ЯМР-спектроскопии, выделенные из естественно-окисленного тисульского бурого угля фульвокислоты преимущественно состоят из алифатических фрагментов, карбоновых

**Таблица 4.** Величины тест-функций фитоактивности препаратов на основе фульвокислот и экстракционных смол

| Образец  | Концентрация раствора,% |        | ДК           | ВП    | ЭП    | ИФ   |
|----------|-------------------------|--------|--------------|-------|-------|------|
|          | ФК                      | ОСм    | % к контролю |       |       |      |
| ФК Гум К | 0.00025                 | —      | 119.8        | 123.3 | 131.5 | 1.24 |
|          | 0.00025                 | 0.0005 | 117.0        | 124.2 | 132.6 | 1.24 |
|          | 0.00038                 | —      | 129.5        | 144.2 | 110.2 | 1.27 |
|          | 0.00038                 | 0.0005 | 160.0        | 179.7 | 111.0 | 1.50 |

кислот, спиртов и эфиров. В составе битумов Тюльганского бурого угля идентифицированы биологически активные вещества (*Ferruginol*, *Sugiol*, *Betulin* и т.д.). Обработка семян растворами фульвокислот и фульвокислот с добавлением омыляемой смолянистой части битумов оказывает стимулирующее действие на прорастание семян пшеницы. Лабораторные испытания показали, что максимальную биологическую активность проявляют препараты, содержащие ФК (0.00038%) и ОСм (0.0005%). Дальнейшие исследования зависимости фитостимулирующей активности от концентрации ФК и ОСм будут способствовать созданию наиболее эффективных препаратов для сельскохозяйственных культур.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект № 121031500124-2).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белькевич П.И. Битумы торфа и бурого угля. Минск: Наука и техника, 1989. 125 с.
2. Белькевич П.И., Голованов Н.И. Воск и его технические аналоги. Минск: Наука и техника, 1980. 176 с.
3. Karabon B. // Fette-Seifen-Anstrichmittel. 1981. Bd. 3. P. 113.
4. Жеребцов С.И. Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углефикации: Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 2017. 317 с.
5. Жеребцов С.И., Моисеев А.И. // ХТТ. 2009. № 2. С. 12. [Solid Fuel Chemistry, 2009, vol. 43, no. 2. p. 71. <https://doi.org/10.3103/S0361521909020037>]
6. Шпакодраев К.М., Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С., Исмаилов З.Р. // ХТТ. 2022. № 4. С. 11. [Solid Fuel Chemistry, 2022, vol. 56, no. 4, p. 244. <https://doi.org/10.3103/S0361521922040085>]  
<https://doi.org/10.31857/S0023117722040089>
7. Stevenson F.J. Humus Chemistry. Second Edition. N. Y.: John Wiley&Sons, Inc. 1994. 496 p.
8. Кошелев А.В., Деревягина И.Д., Головкин В.Ф., Каабак Л.В., Епифанова О.А., Мамонтов С.П., Елев Ю.А., Глухан Е.Н. // Химия и технология органических веществ. 2019. Т. 9. № 1. С. 25.
9. Zanin L., Tomasi N., Cesco S., Varanini Z., Pinton R. // Frontiers in plant science. 2019. vol. 10. Article number 675.
10. Canellas L.P., Olivares F.L., Aguiar N.O., Jones D.L., Nebbioso A., Mazzei P., Piccolo A. // Sci. Hortic. 2015. vol. 196. p. 15.
11. Braziene Z., Paltanavicius V., Avizienyte D. // Environmental Research. 2021. vol. 195. Article number 110824.
12. Kamel S.M., Afifi M.M.I., El-shoraky F., El-Sawy M.M. // International Journal of Phytopathology. 2014. vol. 3. no. 2. p. 101.
13. Qin Y., Zhu H., Zhang M., Zhang H., Xiang C., Li B. // Molecules. 2016. vol. 21. no 10. p. 1363.
14. Anjum S.A., Wang L., Farooq M., Xue L., Ali S. // J. Agron. Crop Sci. 2011. vol. 197. p. 409.
15. Малышенко Н.В., Жеребцов С.И., Вотолин К.С., Захаров Н.С., Шпакодраев К.М., Исмаилов З.Р. // Химия в интересах устойчивого развития. 2022. Т. 30. № 5. С. 526.
16. Шпакодраев К.М., Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С., Исмаилов З.Р. // ХТТ. 2021. № 5. С. 45. [Solid Fuel Chemistry, 2021, vol. 55, no. 5, p. 312. <https://doi.org/10.3103/S0361521921050050>]  
<https://doi.org/10.31857/S0023117721050054>
17. Шпакодраев К.М. Выделение и идентификация компонентного состава фракций буроугольных битумов Тюльганского бурого угля: Дис. ... канд. хим. наук. Красноярск: ИХТ СО РАН, 2022. 155 с.
18. Беллами Л.Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Пентина. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 592 с.
19. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Пер. с англ. под ред. А.А. Мальцева. М.: Мир, 1965. 216 с.
20. Воронина Л.П., Якименко О.С., Терехова В.А. // Агрохимия. 2012. № 6. С. 50.
21. Вавилов П.П., Гриценко В.В., Кузнецов В.С. Практикум по растениеводству. М.: Колос, 1983. 352 с.
22. ГОСТ 12038–84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М.: Изд-во стандартов, 1984. 30 с.
23. ГОСТ Р 54221–2010. Гуминовые препараты из бурых и окисленных каменных углей. Методы испытания. М.: Стандартинформ, 2012. 10 с.
24. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
25. PubChem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>)
26. PubMed (<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov>)