

13. Denisov, E.T. Mehanizm zhidkofaznogo okislenija kislorodsoderzhashhih soedinenij / E.T. Denisov, N.I. Mickevich, V.E. Agabekov. – Minsk: Nauka i tehnika, 1975. – 334 s.
14. Jemanujel' N.M. Cepnye reakcii okislenija uglevodorofov v zhidkoj faze / N.M. Jemanujel', E.T. Denisov, Z.K. Majzus. – M.: Nauka, 1965. – 375 s.
15. Determination of equilibrium constants for the reaction between acetone and HO<sub>2</sub> using infrared kinetic spectroscopy / F.J. Grieman [and ets]. – J. Phys. Chem. A., 2011. – V. 115, № 38. – P. 10527–10538.
16. Benson S.W. Some observations on the kinetics and thermochemistry of the reactions of HO<sub>2</sub> radicals with aldehydes and ketones // International Journal of Chemical Kinetics. – 2001. – V. 33. – № 9. – P. 509–512.
17. Moskvitina, E.G. O ravnoesii peroksil'nyh radikalov v reakcii okislenija 2-propanola molekuljarnym kislorodom / E.G. Moskvitina, I.M. Borisov, S.V. Puchkov, A.L. Perkel' // Him. Fizi-ka. – 2013. – T.32. – №7. – S. 21–23.
18. Moskvitina, E.G. Kinetika okislenija 2-propanola molekuljarnym kislorodom v uslovijah selektivnogo ingibirovaniya / E.G. Moskvitina, S.V. Puchkov, I.M. Borisov, A.L. Perkel' // Him. Fizika – 2013. – T.32. – №6. – S.43–49.
19. Puchkov, S.V. Napravленnost' prevrashhenija ciklogeksanola v processe zhidkofaznogo okislenija / S.V. Puchkov, E.I. Buneeva, A.L. Perkel' // Zhurn. prikl. himii. – 2002. – T. 75. – № 2. – S. 256–262.
20. Puchkov, S.V. Reakcionnaja sposobnost' SN-svjazej ciklogeksanola po otnosheniju k tret-butilperoksiradikalu / S.V. Puchkov, E.I. Buneeva, A.L. Perkel' // Kinetika i kataliz. – 2002. – T.43. – №6. – S.813–820.
21. Denisov, E.T. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology / E.T. Denisov, I.B. Afanas'ev. – Boca Raton (FL): Taylor and Francis, 2005. – 981 p.
22. Nonhibel D. Himija svobodnyh radikalov / D. Nonhibel, Dzh. Uolton. – M.: Mir, 1977. – 606 s.
23. Landolt-Börnstein Zahl werte u. Funktionen aus Naturwissenschaften u. Technik. Neue Serie. Gruppe II. B. 13. Teilband d. Berlin: Springer-Verlag, 1984. – 431 s.

Поступило в редакцию 24.07.2016

Received 24 July 2016

УДК 662.73+547.992.2+631.811.98

**ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАТИВНЫХ И  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ БУРЫХ УГЛЕЙ  
ОТ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА**

**DEPENDENCE OF PHYSIOLOGICAL ACTIVITY OF NATIVE AND MODIFIED  
BROWN COAL HUMIC ACIDS FROM STRUCTURAL AND GROUP  
COMPOSITION**

Жеребцов Сергей Игоревич<sup>1</sup>,

канд. хим. наук, зав. лабораторией, e-mail: sizh@yandex.ru.

Zhrebtssov Sergey I.<sup>1</sup>,

C.Sc. (Chemical), head of laboratory

Малышенко Наталья Васильевна<sup>1</sup>,

канд. хим. наук, научный сотрудник, e-mail: profkemsc@yandex.ru

Malyshenko Natalia V.<sup>1</sup>,

Researcher, C.Sc. (Chemical)

Соколов Денис Александрович<sup>2</sup>,

канд. биол. наук, научный сотрудник, e-mail:sokolovdenis@mail.ru.

Sokolov Denis Alexandrovich<sup>2</sup>,

C.Sc. (Biology), Researcher.

Исмагилов Зинфер Ришатович<sup>1,3</sup>,

чл.-корр. РАН, профессор, директор института<sup>1</sup>, зав. кафедрой<sup>3</sup>, e-mail:

IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

Ismagilov Zinfer R.<sup>1,3</sup>,

Corresponding member of RAS, Professor,  
Director of Institute<sup>1</sup>, Head of the Department<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр. 18.

<sup>1</sup> Institute of coal chemistry and materials science FRC CCC SB RAS, 650000, Russia, Kemerovo, Soviet PR. 18.

<sup>2</sup> Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 8/2.

<sup>2</sup> Institute for Soil Science and Agricultural Chemistry of SB RAS, 630090, Novosibirsk, pr. Ak. Lavrent'ev, 8/2.

<sup>3</sup> Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г Кемерово, ул. Весенняя, 28

<sup>3</sup> T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

**Аннотация:** Представлены результаты исследования функционального состава гуминовых кислот (ГК) бурых углей, извлеченных из нативных и предварительно алкилированных и дебитуминированных бурых углей. Показана активность ГК в качестве стимуляторов роста сельскохозяйственных культур. Образцы углей и ГК охарактеризованы инструментальными методами: ЯМР-спектроскопией, элементным и техническим анализом. Определено, что физиологическая активность ГК прямо пропорциональна структурному параметру «степени ароматичности». Показано, что последовательное алкилирование и дебитуминирование гумусовых бурых углей приводит к увеличению содержания ароматических структур в получаемых из модифицированных источников гуминовых кислотах. Данные гуминовые кислоты близки по составу к высокоактивным природным гуминовым веществам естественно-окисленных углей бураугольной стадии зрелости и проявляют повышенную биологическую активность.

**Abstract:** The results of the study of the functional composition of humic acids (HA), brown coal, as well as HA samples extracted from the pre-alkylated and released bitumen from coals are presented. HA activity is shown as crop growth promoters. Samples of coal and HA characterized by instrumental methods: NMR-

*spectroscopy, elemental and technical analysis. It was determined that the physiological activity of the HA is directly proportional to structural parameter: the degree of aromaticity. It is shown that sequential alkylation and release bitumen from lignite leads to an increase in the content of aromatic structures in the HA from modified sources. These HA are similar in composition to highly active natural humic substances from naturally-oxidized lignite coal and exhibit enhanced biological activity.*

**Ключевые слова:** Бурый уголь, гуминовые кислоты, физиологическая активность.

**Keywords:** lignite, brown coal, humic acids, physiological activity.

## ВВЕДЕНИЕ

Теоретические и прикладные исследования по применению ГК и созданных на их основе комбинированных препаратов расширяются и углубляются. Применение гуминовых препаратов как биостимуляторов вызывает необходимость прогнозировать их биологическую активность, которая в свою очередь, связана с их структурно-групповым составом.

В работе [1] сообщается, что соотношение гидрофильных и гидрофобных фрагментов в структуре ГК является одним из определяющих факторов их физиологической активности для ряда культур, в том числе пшеницы по результатам полевых испытаний.

В работе [2] исследован ряд природных и модифицированных гуминовых веществ. В целях модификации были применены реакции гидролиза, восстановления, алкилирования метилом, отщепления алкильных фрагментов. Структурные и конформационные изменения этих гуминовых производных были оценены элементным анализом, эксклюзационной хроматографией, методом твердотельного  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (CPMAS). Биологическая активность была оценена по изменениям в строении корня на примере томата и кукурузы. Было определено, что окисленные перманганатом калия, а также алкилированные метилом гуминовые вещества являются самыми эффективными. Было предложено объяснить это тем, что гидрофобный домен гуминового вещества заключает внутри себя биологически активные молекулы, подобные ауксинам. При контакте с органическими кислотами, поступающими из корня, нарушается гидрофобная оболочка и высвобождаются биологически активные компоненты.

С другой стороны, существует точка зрения [1,3], что биологическая активность гуминовых веществ определяется способностью участвовать в окислительно-восстановительных реакциях в растительной клетке и зависит от содержания фенольных и хиноидных групп и в целом от структурного параметра «степень ароматичности  $\text{fa} = \text{C}_{\text{Ar}-\text{OH}} + \text{C}_{\text{Ar}}$ », определяемого по данным спектроскопии  $^{13}\text{C}$  ЯМР (CPMAS).

Деструктивное О-алкилирование твердых горючих ископаемых (ТГИ) спиртами деполимеризует ОМУ и, с одной стороны, увеличивает выход битумоидов преимущественно алифатического характера, с другой – приводит к повышению

ароматичности дебитуминированного объекта [4-7]. ГК, извлекаемые из такого объекта, соответственно более ароматичны, чем извлеченные из исходных ТГИ. Таким образом, существуют предпосылки, что эти ГК должны иметь повышенную биологическую активность.

Ранее было отмечено, что ГК, выделенные из алкилированных и дебитуминированных бурого угля и торфа, обладают повышенным содержанием ароматических и фенольных компонентов и проявляют повышенную биологическую активность к семенам пшеницы и овса [4-7].

Кроме того, было показано, что физиологическая активность ГК по отношению к испытанным зерновым культурам – овсу и пшенице зависит от функционального состава ГК и прямо пропорциональна следующим структурным параметрам: степени ароматичности  $\text{f}_a$ , гидрофильно-гидрофобному параметру  $f_{hh}$ , и параметру отражающему соотношение ароматических и алифатических фрагментов органической массы ГК (ароматичность/алифатичность)  $f_{ar/al}$  [9-14].

Целями работы являются определение структурно-группового состава, структурного параметра «степень ароматичности  $\text{fa}$ » ГК, выделенных из нативных и последовательно алкилированных и дебитуминированных ТГИ, и их связи с биологической активностью в качестве стимуляторов роста сельскохозяйственных культур.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования выбраны ряд гумусовых бурых углей, торф и гуминовые кислоты, полученные из нативных, а также последовательно алкилированных и дебитуминированных ТГИ, и их связи с биологической активностью в качестве стимуляторов роста сельскохозяйственных культур.

Групповой состав образцов исходных источников выделения ГК определен методом спектроскопии  $^{13}\text{C}$  ЯМР (CPMAS). Данные приведены в таблице 2.

Свободные ГК выделяли из проб угля и торфа 1% раствором натриевой или калиевой щелочи в воде при нагревании. Полученный раствор натриевых солей – гуматов подкисляли  $\text{HCl}$ , выпавший осадок ГК отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой, высушивали и направляли на аналитические исследования [15].

Проведена наработка опытных образцов ГК из бурых углей и торфа. Методика алкилирования и

Таблица 1. Данные технического и элементного анализа углей и торфа, % масс  
Table 1. Proximate and ultimate analysis of lignites and peat, % of weights.

Образец ТГИ, марка, группа, степень раз- ложения	W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	(O+N+S) <sup>daf</sup> по разности	H/C атомн.
Тисульский, 2Б	28,4	15,2	46,5	68,3	5,4	26,3	0,9
Тисульский 2Б естественно-окисленный	11,1	8,3	52,1	59,4	4,1	36,5	0,8
Александрийский, 2Б	15,5	18,2	40,9	67,0	6,1	26,9	1,1
Тюльганский, 1Б	6,5	23,5	67,3	66,2	7,0	26,8	1,3
Маячный, 1Б	5,3	20,0	63,6	58,6	6,8	34,6	1,4
Торф Крапивинский, R =25%	11,2	12,3	72,6	46,8	5,9	47,3	1,5

Таблица 2. Интегральные интенсивности спектральных областей <sup>13</sup>C ЯМР (CPMAS) образцов ТГИ  
Table 2. Integrated intensity of spectral areas on Solid-State <sup>13</sup>C NMR (CPMAS) spectrums  
of lignites and peat, (%).

Образец ТГИ	Спектральная область, м.д.					
	220-190 C=O	190-165 COOH(R)	165-150 C <sub>Ar-O</sub>	150-90 C <sub>Ar</sub>	90-48 C <sub>Alk-O</sub>	48-5 C <sub>Alk</sub>
Тисульский, 2Б	6,9	7,2	6,0	39,5	14,8	25,6
Тисульский 2Б естествен- но-окисленный	7,5	7,6	5,8	39,9	14,3	25,0
Александрийский, 2Б	4,1	6,0	5,2	26,8	12,7	45,3
Тюльганский, 1Б	4,2	5,8	3,6	25,1	19,6	41,6
Маячный, 1Б	4,7	4,9	3,7	26,1	19,6	41,1
Торф Крапивинский, R =25%	2,7	8,2	4,8	11,4	55,7	17,2

дебитуминирования ТГИ подробно описаны в работах [4-7]. ТГИ и ГК охарактеризованы элементным анализом и <sup>13</sup>C-ЯМР (CPMAS) - спектроскопией.

Спектры <sup>13</sup>C-ЯМР высокого разрешения в твердом теле регистрировались на частоте 75 МГц с использованием стандартной методики кросс-поляризации и вращением под магическим углом (CPMAS) [1,16,17]. Химический сдвиг отсчитывался от тетраметилсилана. Спектры регистрировались на приборе «Bruker AVANCE III 300 WB».

Были проведены сравнительные тесты по определению биологической активности гуминовых кислот в виде гуматов Na, полученных из исходных (ГК) и модифицированных (ГКА) последовательным алкилированием и дебитуминированием ТГИ.

В экспериментах использовали сортовую пшеницу «Ирень» и редис сорта «Смак». Опыты проводились в соответствии с ГОСТ 12038-84 «Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести» и по методикам [18-20]. Повторность в опытах 4-х кратная.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурно-групповой состав ГК и ГКА представлен в таблице 3. Данные таблицы 3 иллюстрируют увеличение степени ароматичности ГКА по сравнению с соответствующими ГК для всех изученных ТГИ гумусовой природы.

Так, для ГК, извлеченных из бурого угля Тисульского месторождения, **fa** составляет 23,3. ГКА, извлеченные из того же угля, но предварительно алкилированным бутанолом и затем дебитуминированного, имеют показатель **fa** равный 31,9.

Результаты экспериментов с семенами пшеницы и редиса иллюстрируются рисунками 1 и 2. Здесь  $\Delta_1$  – превышение длины корней семян пшеницы над контрольным опытом в %, а  $\Delta_2$  – индекс фитоактивности (для семян редиса) [19] – среднее от сумм значений (в % от контроля) энергии прорастания, длины корней и величины проростков, деленное на 100.

На графиках рис. 1 и 2 видно, что физиологическая активность ГК и ГКА по отношению к испытанным культурам – пшенице и редису прямо

пропорциональна структурному параметру «степень ароматичности  $f_a$ ». ГКА в этом отношении близки по составу к высокоактивным природным

углей (строка 7 таблицы 3) буроугольной стадии зрелости и сами проявляют повышенную биологическую активность по сравнению с соответствующими ГК из исходного объекта.

Таблица 3. Интегральные интенсивности спектральных областей в  $^{13}\text{C}$  ЯМР(CPMAS) спектрах образцов ГК и ГКА, (%).

Table 3. Integrated intensity of spectral areas on Solid-State  $^{13}\text{C}$  NMR spectrums (CPMAS) of HA and HAA humic acids, (%).

Образец ГК	Химический сдвиг, м.д.							Степень ароматич- ности $f_a$
	220-187 C=O	187-165 COOH(R)	165-145 C <sub>Ar-O</sub>	145-108 C <sub>Ar</sub>	108-90 C <sub>O-Alk-O</sub>	90-48 C <sub>Alk-O</sub>	48-5 C <sub>Alk</sub>	
<b>Бурый уголь Тисульского месторождения</b>								
ГК	4,4	7,3	5,4	17,9	3,6	10,8	50,7	23,3
ГКА	1,3	6,3	6,9	25,0	4,3	10,6	45,6	31,9
<b>Бурый уголь Тисульского месторождения, естественно-окисленный в пласте</b>								
ГК	3,5	7,4	8,2	32,7	6,3	14,8	26,8	40,9
ГКА	1,6	5,3	10,2	32,9	5,1	11,0	33,8	43,1
<b>Бурый уголь Тюльганского месторождения</b>								
ГК	4,3	7,9	6,8	22,5	4,9	16,3	36,5	29,3
ГКА	3,8	8,6	8,5	28,2	5,8	16,9	27,9	36,7
<b>Бурый уголь Маячного месторождения</b>								
ГК	4,7	4,9	3,7	26,1	5,9	13,7	41,1	29,8
ГКА	4,1	8,2	7,4	34,8	7,5	16,5	20,9	42,2
<b>Торф Крапивинский</b>								
ГК	3,4	7,9	6,7	15,9	8,6	35,4	22,2	22,6
ГКА	3,4	8,0	7,0	15,8	9,2	38,5	18,1	22,8

гуминовым веществам естественно-окисленных

ствующими ГК из исходного объекта.

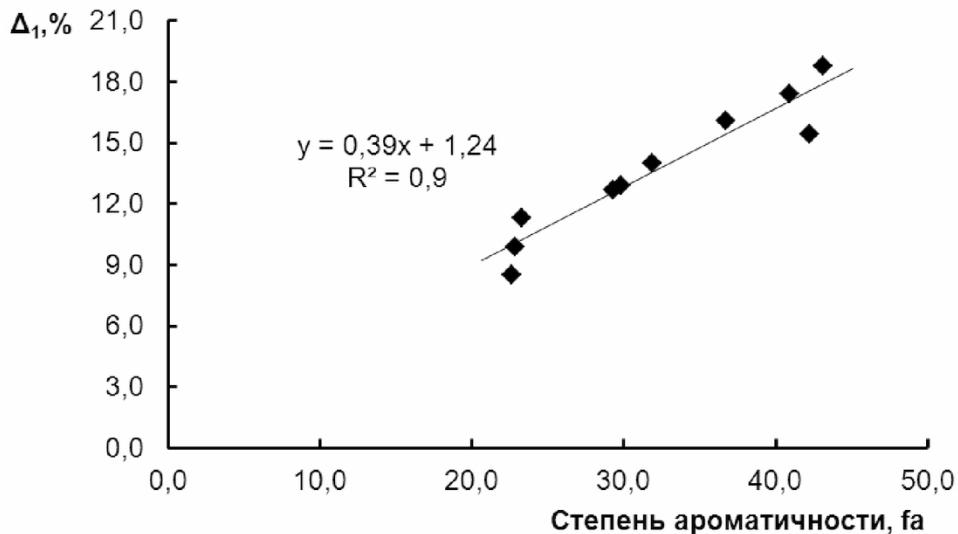


Рис.1. Зависимость длины корней пшеницы (превышение над контролем  $\Delta_1, \%$ ) от степени ароматичности  $fa$  образцов ГК

Fig.1. The dependence of the root length of wheat (the excess over the control of  $\Delta_1, \%$ ) the degree of aromaticity of HA samples  $fa$

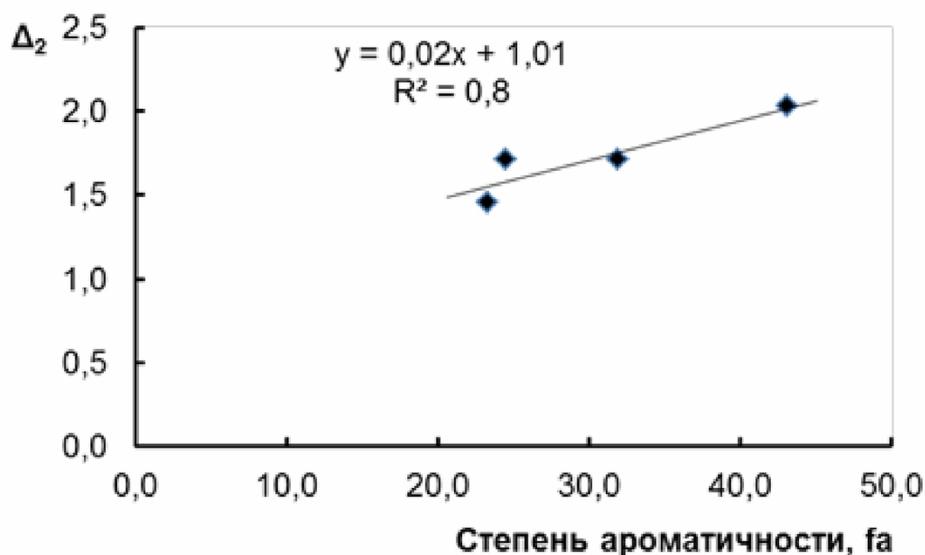


Рис.2. Зависимость индекса фитоактивности семян редиса  $\Delta_2$  от степени ароматичности  $fa$  образцов ГК

Fig.2. The dependence of the index of phytoactivity radish seeds  $\Delta_2$  on the degree of aromaticity of HA samples  $fa$

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что последовательное алкилирование и дебитуминирование гумусовых бурых углей приводит к увеличению содержания ароматических структур в получаемых из модифицированных источников гуминовых кислотах. Данные гуминовые кислоты близки по составу к высокоАктивным природным гуминовым веществам естественно-окисленных углей буроугольной стадии зрелости и проявляют повышенную биологическую активность.

Полученные результаты помогут планировать целенаправленное изменение функционального

состава гуминовых препаратов с помощью предварительного алкилирования и дебитуминирования первоисточника с целью получения субстанций с определенным структурно-групповым составом, в том числе по содержанию кислых групп, а также степени ароматичности, связанной с биологической активностью.

*В работе использовалось аналитическое оборудование Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
2. Dobbs L.B., Canellas L.P., Olivares F.L. at al. Bioactivity of Chemically Transformed Guminic Matter from Vermicompost on Plant Root Growth // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2010. Vol. 58. № 6. P.3681-3688.
3. Кухаренко Т.А. Структура гуминовых кислот, их биологическая активность и последействие гуминовых удобрений // Химия твердого топлива. 1976. № 2. С. 24-31.
4. Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. Влияние алкилирования бурого угля и торфа на состав извлекаемых из них гуминовых кислот // Химия твердого топлива. 2012. № 6. С. 7-19.
5. Сивакова Л.Г., Жеребцов С.И., Смотрина О.В. Влияние алкилирования торфа и бурого угля на состав кислых групп гуминовых кислот // XTT. - 2005.- №5.- С.24-30.
6. Жеребцов С.И., Моисеев А.И. Состав восковой фракции битумоидов метилированных бурых углей // Химия твердого топлива. 2009. №2. С. 12-21.
7. Жеребцов С.И., Мусин Ю.В., Моисеев А.И. Влияние алкилирования на состав и выход битумоидов торфа // Химия растительного сырья. 2009. №2. С. 125-130.
8. Zhrebtsvo S. I., Ismagilov Z.R. The results of advanced agricultural field test experiments of sodium and potassium Gumates derived from lignite // Turkey I. National Guminic Substance Congress. Turkey, Sakarya.

2012. P. 719-724.

9. Olga A. Isachkova, Boris L. Ganichev, Nikolay A. Lapshinov; Vera N. Pakul, Sergey I. Zherebtsov, Zinfer R. Ismagilov Forming Elements of Productivity Naked Oats for Treatment of Humic Preparations Seed // Eastern European Scientific Journal. № 3. 2014. P. 20- 27.
10. Соколов Д.А., Быкова С.Л., Нечаева Т.В., Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. Оценка эффективности применения гуматов Na и K в качестве стимуляторов роста сельскохозяйственных культур в условиях техногенных ландшафтов // Вестник НГАУ. 2012. №3 (24). С.25-30.
11. Быкова С.Л., Соколов Д.А., Нечаева Т.В., Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. Агроэкологическая оценка применения гуматов при мелиорации техногенно нарушенных ландшафтов // Вестник КузГТУ. 2013. №5. С.58-61.
12. Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Лырщикова С.Ю., Исмагилов З.Р., Неверова О. А., Соколов Д.А., Быкова С.Л., Исацкова О.А., Пакуль В.Н., Лапшинов Н.А. Состав и биологическая активность гуматов бурого угля как стимуляторов роста сельскохозяйственных культур // Вестн. КузГТУ. 2014. № 5. С. 102-106.
13. Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Смотрина О.В., Лырщикова С.Ю., Брюховецкая Л.В., Исмагилов З.Р. Структурно-групповой состав гуминовых кислот бурых углей и их физиологическая активность // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. № 23. С. 439-444.
14. Батуев Б.Ц., Золтоев Е.В., Бодоев Н.В. и др. Оценка физиологической активности гуминовых веществ окисленных углей (Бурятия) // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 501-505.
15. Тайц Е.М., Андреева И.А. Методы анализа и испытания углей. М.: Недра, 1983. 301 с.
16. Kalaitzidis S., Georgakopoulos A., Christianis K., Iordanidis A. Early coalification features as approached by solid state <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spectroscopy // Geochemical et Cosmochimica Acta. 2006. V. 70. P. 947-959.
17. Mao J.-D., SchimmelmannA., MastalerzM., HatcherP. G., LiY. Structural Features of a Bituminous Coal and Their Changes during Low-Temperature Oxidation and Loss of Volatiles Investigated by Advanced Solid-State NMR Spectroscopy // Energy and Fuels. 2010. V.24. P. 2536-2544.
18. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М.: Издательство стандартов, 1984. 30 с.
19. Воронина Л.П., Якименко О.С., Терехова В.А. Оценка биологической активности промышленных гуминовых препаратов // Агрохимия. 2012. № 6. С. 50-57.
20. Практикум по растениеводству. Под ред. П.П.Вавилова, В.В.Гриценко, В.С.Кузнецова. М.: Колос, 1983. 352 с.

## REFERENCES

1. Kalabin G.A., Kanickaya L.V., Kushnarev D.F. Kolichestvennaya spektroskopiya YAMR prirodnogo organicheskogo syr'ya i produktov ego pererabotki. M.: Himiya, 2000. 408 s.
2. Dobbs L.B., Canellas L.P., Olivares F.L. at al. Bioactivity of Chemically Transformed Gemic Matter from Vermicompost on Plant Root Growth // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2010. Vol. 58. № 6. P.3681-3688.
3. Kuharenko T.A. Struktura guminovyh kislot, ih biologicheskaya aktivnost' i posledejstvie guminovyh udobrenij // Himiya tverdogo topliva. 1976. № 2. S. 24-31.
4. Zherebtsov S.I., Ismagilov Z.R. Vliyanie alkilirovaniya burogo uglya i torfa na sostav izvlekaemyh iz nih guminovyh kislot // Himiya tverdogo topliva. 2012. № 6. S. 7-19.
5. Sivakova L.G., Zherebtsov S.I., Smotrina O.V. Vliyanie alkilirovaniya torfa i burogo uglya na sostav kislyh grupp guminovyh kislot // HTT. - 2005.- №5.- S.24-30.
6. Zherebtsov S.I., Moiseev A.I. Sostav voskovoj frakcii bitumoidov metiliro-vannyh buryh uglej // Himiya tverdogo topliva. 2009. №2. S. 12-21.
7. Zherebtsov S.I., Musin YU.V., Moiseev A.I. Vliyanie alkilirovaniya na sostav i vygod bitumoidov torfa // Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2009. №2. S. 125-130.
8. Zherebtsov S. I., Ismagilov Z.R. The results of advanced agricultural field test experiments of sodium and potassium Gumates derived from lignite // Turkey I. National Gemic Substance Congress. Turkey, Sakarya. 2012. P. 719-724.
9. Olga A. Isachkova, Boris L. Ganichev, Nikolay A. Lapshinov; Vera N. Pakul, Sergey I. Zherebtsov, Zinfer R. Ismagilov Forming Elements of Productivity Naked Oats for Treatment of Humic Preparations Seed // Eastern European Scientific Journal. № 3. 2014. P. 20- 27.
10. Sokolov D.A., Bykova S.L., Nechaeva T.V., Zherebtsov S.I., Ismagilov Z.R. Ocen-ka ehffektivnosti primeneniya gumatov Na i K v kachestve stimulyatorov rosta sel'skohozyajstvennyh kul'tur v usloviyah tekhnogennyh landshaftov // Vestnik NGAU. 2012. №3 (24). S.25-30.
11. Bykova S.L., Sokolov D.A., Nechaeva T.V., Zherebtsov S.I., Ismagilov Z.R. Agro-ehkologicheskaya