

06

## Влияние гуминовых кислот на генерацию напряжения в растительной биоэлектрохимической системе

© З.А. Гасиева, А.С. Галушко, Ю.В. Хомяков, Г.Г. Панова, Т.Э. Кулешова

Агрофизический научно-исследовательский институт,  
195220 Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: melkii844@gmail.com

Поступило в Редакцию 1 марта 2024 г.

В окончательной редакции 12 июля 2024 г.

Принято к публикации 15 июля 2024 г.

Рассмотрена возможность повышения электрогенных свойств корнеобитаемой среды за счет использования потенциальных переносчиков электронов — гуминовых кислот (ГК). На примере салата сорта Тайфун определено, что увеличение концентрации ГК в корнеобитаемой среде в два раза позволило повысить напряжение на 7–16% от контрольного варианта в зависимости от места их введения. Исследован ряд физико-химических показателей приэлектродных областей в растительных биоэлектрохимических системах: электропроводность, pH, концентрация ГК по окончании вегетационного периода растений. Выявлена потенциальная электроактивность микроорганизмов в корнеобитаемой среде салата. Показано, что способность ГК играть роль редокс-медиатора в биоэлектрохимической системе в значительной степени зависит от места их расположения.

**Ключевые слова:** растительно-микробный топливный элемент, редокс-медиатор, корнеобитаемая среда, приэлектродная область.

DOI: 10.61011/JTF.2024.09.58679.68-24

### Введение

Альтернативные возобновляемые природные ресурсы, такие, как солнце, ветер, вода, биологические объекты, рассматриваются как перспективные энергетические источники, способствующие устойчивому развитию и позволяющие получать экологически чистое электричество, снизить уровень выбросов парниковых газов в атмосферу и уменьшить последствия изменения климата. К таким энергоресурсам относятся активно развивающиеся в настоящее время биоэлектрохимические системы (БЭС) — устройства для получения электрической энергии за счет протекания химических реакций, сопутствующих жизнедеятельности живых организмов. БЭС включают микробные топливные элементы (МТЭ) [1], биофотоэлектрические системы или фотоМТЭ [2] и растительно-микробные топливные элементы (РМТЭ) [3].

Принцип работы растительных БЭС основан на электрогенных процессах, протекающих в корнеобитаемой среде — окислительно-восстановительных реакциях и диффузии ионов, сопутствующих развитию корневой системы, и окислению ризодепозитов микроорганизмами с образованием углекислого газа, протонов и электронов [4]. Эффективность БЭС зависит от совокупности ряда факторов, включающих как электроактивность растений и микроорганизмов, так и влияние внешних параметров — температуры, влажности, состава и структуры корнеобитаемой среды, характеристик световой среды, связанной с интенсивностью фотосинтеза [5].

Одной из наиболее значимых причин низкой производительности БЭС является высокое сопротивление корнеобитаемой среды (порядка сотен  $k\Omega$  [6]), выступающей аналогом электролита в электрохимических устройствах. К возможным путям решения данной проблемы относят:

- 1) подбор электродных систем с высокой удельной поверхностью (в качестве таких применяют углеродные материалы — графитовые войлок, ткань, гранулы, стержень, бумагу [7]);
- 2) изменение расстояния между электродами [8];
- 3) внесение химического посредника — редокс-медиатора, повышающего эффективность транспорта электронов [9].

Редокс-медиаторы уже показали свою эффективность в усилении переноса электронов от микроорганизмов к аноду — их применение, согласно разным исследованиям, позволило увеличить напряжение в 1.2–10 раз и удельную мощность в 1.2–38 раз по сравнению с вариантами БЭС без медиаторов [10,11]. В качестве посредников при транспорте электронов описаны нейтральный красный, антрахинон-2,6-дисульфонат, тионин, п-бензохинон, 2-гидрокси-1,4-нафтохинон, 2,6-дихлорфенол индофенол, ферроцин, феррицианид калия и виологеновый краситель [1]. Однако внесение внешних медиаторов, некоторые из которых являются токсичными соединениями, может сказываться на внешнем виде и пищевой ценности растений, а также повышает стоимость БЭС [12].

Органические вещества почв и почвенных субстратов, используемых для культивирования растений, имеют

способность как принимать, так и отдавать электроны [13–17], поэтому они также могут служить медиаторами в переносе электронов на электроды в РМТЭ. Такими свойствами обладают гуминовые кислоты (ГК) вследствие присутствия в них групп, проявляющих донорно-акцепторные электронные свойства хинонного типа [18,19]. Хиноидные соединения способны принимать электроны, отвечают за образование активных форм кислорода и могут восстанавливаться до полухинонов, которые стабилизируются ароматическими кольцами и далее восстанавливаются в более устойчивые гидрохиноны [20]. Показано, что ГК служат нетоксичным переносчиком электронов между анаэробными бактериями и Fe (III) или электродом [21]. Было показано, что наличие ГК может приводить к увеличению в МТЭ удельной мощности на 67.4% и кулоновского КПД на 92.6% [22]. При добавлении в МТЭ с аэрируемым катодом ГК концентрацией 5 г/л плотность мощности составила 77 мВт/м<sup>2</sup> [21], а внесение 2 г/л в двухкамерный МТЭ привело к генерации 52 мВт/м<sup>2</sup> [23].

Однако на данный момент возможность использования ГК в качестве медиаторов электронов в почвенных БЭС при выращивании растений остается до конца не изученной, что подчеркивает необходимость всесторонней оценки эффективности ГК в роли посредников при переносе электронов и изучения их применимости для производства энергии с помощью РМТЭ.

Цель настоящей работы заключалась в выявлении влияния ГК на формирование разности потенциалов в БЭС на основе электрогенных свойств корнеобитаемой среды при выращивании сельскохозяйственно значимой растительной продукции.

## 1. Экспериментальная БЭС и объект исследования

В качестве фитотест-объекта был выбран салат (*Lactuca sativa* L.) сорта Тайфун, имеющий развитую корневую систему стержневого типа с множеством боковых ответвлений. Растения выращивали в регулируемых условиях интенсивной светокультуры в вегетационно-облучательной установке с лампами ДНаТ-400 в качестве источников света. Облученность составляла 70–75 Вт/м<sup>2</sup> в области фотосинтетически активной радиации, световой период 14 часов в сутки, температура воздуха +20–22°C днем и +18–20°C ночью, относительная влажность воздуха 65–70%. В качестве корнеобитаемой среды использовали торфяной грунт (Агробалт С, ООО „Пиндструп“, Московская обл., Россия) на основе верхового торфа низкой степени разложения, содержащий не менее: N — 150 мг/л, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 150 мг/л, K<sub>2</sub>O — 250 мг/л, Mg — 30 мг/л, Ca — 120 мг/л. Влажность субстрата на уровне 60–70% от общей влагоемкости и количество микро- и макроэлементов, необходимых для получения качественной раститель-

ной продукции, поддерживали внесением раствора Кнопса [24].

Разработанная БЭС представляла собой емкость для выращивания растений объемом 90 × 70 × 70 мм. Измерение электрических характеристик осуществляли путем размещения в биоэлектрохимических ячейках электродов размером 60 × 60 мм в корнеобитаемой среде, что обеспечивало поверхностный электрический контакт с корневой системой и прикорневой зоной. Нижний электрод располагался на расстоянии 30 мм от дна емкости и был выполнен из графитового войлока толщиной 5 мм. Верхний электрод из сетки из нержавеющей стали с размером ячейки 8 × 8 мм размещался на расстоянии 30 мм от нижнего электрода и был электроотрицателен по отношению к нему. Электроды располагали таким образом, чтобы верхний электрод соприкасался с корневой шейкой, а нижний электрод располагался на расстоянии, измеряемом от корневой шейки растений и соответствующим экспериментально определяемой максимальной разности потенциалов. Электроды изготавливали из пористого биосовместимого коррозионностойкого материала для обеспечения возможности прорастания корневой системы сквозь них и обеспечения тем самым поверхностного электрического контакта. Мониторинг изменения разности потенциалов в БЭС проводился с помощью аппаратной платформы Arduino, регистрация значений производилась каждые 15 мин в течение вегетационного периода.

Измерение pH и электропроводности в приэлектродных областях проводили с помощью pH-метра ST20 (ОНАУС, Китай) и кондуктометра COM80 (HM Digital, Россия) в водных вытяжках путем разведения 5 г корнеобитаемой среды, отобранной с электродов, в 100 мл дистиллированной воды.

## 2. Определение содержания ГК в корнеобитаемой среде

Для определения содержания ГК в используемом для культивирования растений торфяном субстрате использовали стандартную методику выделения ГК [25]. Содержание углерода, гидроксильных и карбоксильных групп в выделенных ГК определяли общепринятыми методами [26].

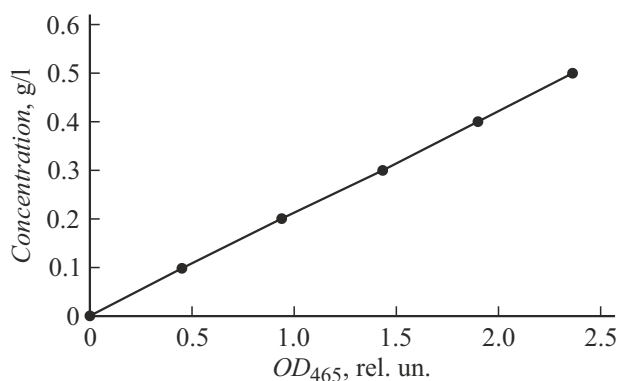
Оценку содержания ГК в используемом субстрате после проведения эксперимента производили по методу экспресс-определения с помощью спектрофотометрического анализа [27]. Калибровочную кривую строили в программе Excel 2010 на основе оптической плотности серии растворов гуминовых кислот с известной концентрацией (0–0.5 г/л) (рис. 1). На основании данных калибровочной кривой определяли содержание ГК в образцах и полученные значения пересчитывались на грамм сухой почвы.

Было определено, что в 1 г высушенного исходного использованного торфяного субстрата содержалось

**Таблица 1.** Содержание карбоксильных и фенольных гидроксильных групп в ГК разного происхождения

Источник ГК	Группы		Содержание углерода, (wt%)
	Карбоксильные, mmole(s)/g сухих ГК	Фенольные гидроксильные, mmole(s)/g сухих ГК	
Уголь [28,30]	3.00 ± 0.15	4.60 ± 0.23	61.37 ± 3.07
Горный торф [28,30]	2.80 ± 0.14	5.40 ± 0.27	55.09 ± 2.75
Чернозем [29,30]	5.70 ± 0.28	5.90 ± 0.30	54.28 ± 2.71
Торфяной грунт*	2.70 ± 0.13	8.20 ± 0.41	46.65 ± 2.33

Примечание. \* — настоящее исследование.



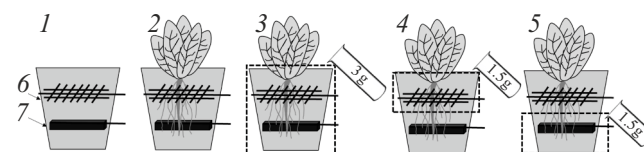
**Рис. 1.** Калибровочная кривая для определения содержания ГК в субстрате, где оптическая плотность OD при длине волны 465 nm — это среднее значение по двум измерениям.

67 ± 3 mg ГК. Содержание углерода, гидроксильных и фенольных групп показано в табл. 1. Сравнение этих количественных характеристик с литературными данными показало, что используемый нами для выращивания растений торфяной грунт содержал наименьшее количество углерода и карбоксильных групп по сравнению с гуминовыми кислотами, полученными из угля, горного торфа и чернозема. Однако количество фенольных гидроксильных групп было максимальным. Это могло свидетельствовать о повышенной способности этих ГК служить в качестве переносчиков электронов и протонов.

### 3. Исследуемые варианты БЭС с дополнительным внесением ГК

Для выявления роли ГК в формировании разности потенциалов в корнеобитаемой среде исследовали следующие варианты (рис. 2):

- 1) БЭС-К — контроль, содержащий только исходный субстрат в виде торфа без растений;
- 2) БЭС-Р — на основе растений салата;



**Рис. 2.** Исследуемые варианты БЭС: 1 — БЭС-К, контроль, содержащий только исходный торфяной субстрат без растений, 2 — БЭС-Р на основе торфяного субстрата и двух растений салата, 3 — БЭС-ГК с увеличением содержания ГК в два раза, 4 — БЭС-ГКв с увеличением содержания ГК в 0.5-объемной области верхнего электрода, 5 — БЭС-ГКн с увеличением содержания ГК в 0.5-объемной области нижнего электрода в два раза, 6 — верхний электрод, 7 — нижний электрод.

3) БЭС-ГК — с увеличенным содержанием ГК в объеме корнеобитаемой среды в 2 раза, общее количество внесенных ГК составляло 3 g;

4) БЭС-ГКв — с двукратным увеличением содержания ГК в 0.5 объемной области верхнего электрода;

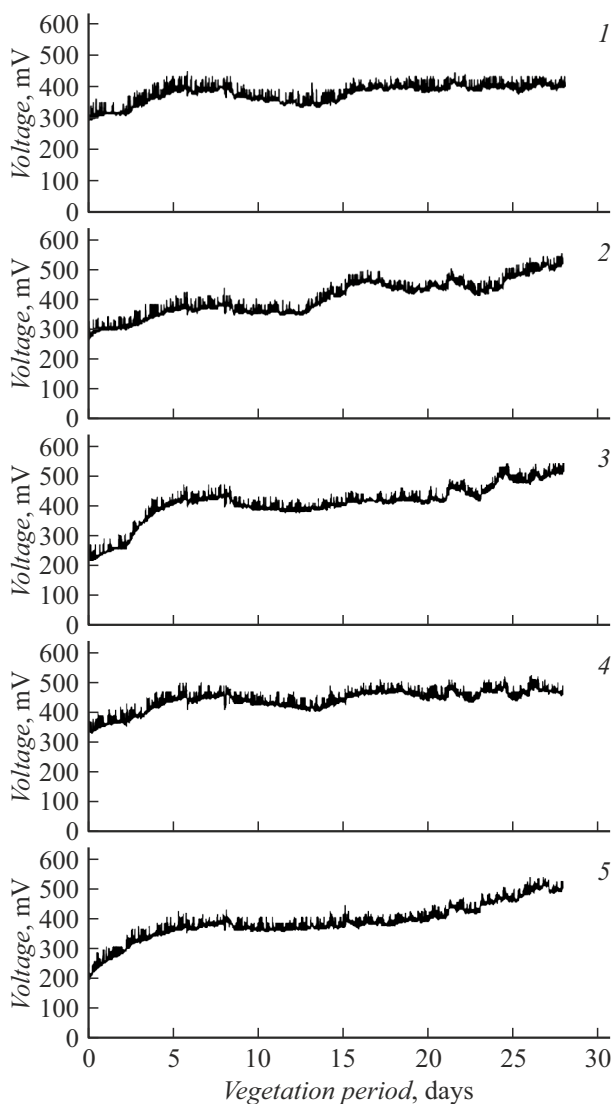
5) БЭС-ГКн — с двукратным увеличением содержания ГК в 0.5 объемной области нижнего электрода.

В соответствующие варианты субстрата вносили ГК фирмы Roth (Германия).

Вегетационные опыты проводили 30 дней с двукратной повторностью изучаемых вариантов. В каждой ячейке БЭС размещали по два растения салата. Статистическую обработку данных вели с применением программы Excel 2010, определяя средние значения изучаемых показателей и доверительные интервалы. Достоверность различий между вариантами оценивали методами параметрической (t-критерий Стьюдента) статистики. Различия между вариантами считали достоверными при  $p \leq 0.05$ .

### 4. Влияние ГК на генерацию разности потенциалов в БЭС

В ходе исследования влияния ГК на формирование разности потенциалов в корнеобитаемой среде получены следующие результаты (рис. 3): среднее значение



**Рис. 3.** Динамика разности потенциалов в корнеобитаемой среде в БЭС различного состава: 1 — БЭС-К контроль без растений, 2 — БЭС-Р с салатом сорта Тайфун, 3 — БЭС-ГК с внесенными в субстрат ГК, 4 — БЭС-ГКв с добавленными ГК в верхнюю приэлектродную область, 5 — БЭС-ГКн с внесенными ГК в область нижнего электрода.

напряжения составило  $360 \pm 19$  mV для контрольного варианта без растения БЭС-К,  $405 \pm 2$  mV для БЭС-Р при выращивании растений салата,  $395 \pm 14$  mV для БЭС-ГК с дополнительно внесенными ГК,  $418 \pm 29$  mV для БЭС-ГКв с добавленными ГК в область верхнего электрода,  $387 \pm 4$  mV для БЭС-ГКн с добавленными ГК в область нижнего электрода.

Динамика формирования разности потенциалов для исследованных вариантов в течение эксперимента также была схожей: стационарная генерация в первые три дня, плавный рост на четвертый–пятый дни и стабилизация на десятые–пятнадцатые сутки. Для контрольной БЭС-К без растений наблюдался плавный рост напряжения в те-

чение первых 5 дней с 300 до 385 mV, затем небольшое падение до 320 mV к тринадцатому дню и стабилизация на  $\sim 380$  mV. Наличие разности потенциалов в БЭС, не содержащей растительного организма, по-видимому, связано с протеканием множества других окислительно-восстановительных реакций в субстрате — от диффузии ионов при поливе до электроактивности микрофлоры. Для БЭС-Р было характерно увеличение напряжения в ячейке на протяжении всего вегетационного периода с 300 до 530 mV, вероятно, являющееся следствием повышения интенсивности процессов в корнеобитаемой среде, сопутствующих развитию растений. При удвоении концентрации ГК в корнеобитаемой среде, так же как и для БЭС-Р, наблюдается плавный рост с 230 до 510 mV, для БЭС-ГКв с 330 до 450 mV, для БЭС-ГКн с 200 до 510 mV.

Максимальное значение разности потенциалов — 530 mV — на двадцать восьмой день эксперимента было характерно для БЭС-Р, не содержащего дополнительно добавленного ГК. В то же время для этого варианта отмечен достаточно большой разброс значений — 60 mV в течение вегетационного периода, тогда как для варианта БЭС-ГКв с добавлением ГК в область верхнего электрода разброс БЭП не превышал 30 mV, что связано с более стабильной генерацией на протяжении всего эксперимента и, вероятно, с более равномерной диффузией ионов.

Наилучший результат — более стабильная генерация высокого напряжения уже с ранних периодов вегетации — была характерна для варианта БЭС-ГКв с дополнительным внесением ГК в область верхнего электрода. Можно предположить, что транспорт ГК сверху вниз в емкости для выращивания играет положительную роль в повышении электрических характеристик БЭС за счет создания условий для более интенсивного распределения ионов.

## 5. Физико-химические характеристики приэлектродных областей

Для определения особенностей процессов, протекающих в области верхнего и нижнего электродов в БЭС, в конце эксперимента были измерены показатели pH, электропроводности и содержания ГК в приэлектродных зонах (табл. 2).

По результатам оценки содержания ГК в верхних и нижних слоях субстрата в экспериментальных БЭС по окончании эксперимента получено, что верхний слой контрольного варианта БЭС-К содержит примерно такое же количество ГК, как и исходный торф. В то же время в нижнем слое концентрация ГК снизилась до 12 mg на 1 g субстрата. Схожая ситуация наблюдается для всех вариантов растительных БЭС с дополнительно внесенными ГК — содержание ГК в области верхнего электрода больше, чем для нижнего. Особенно интересно отметить эту тенденцию и для

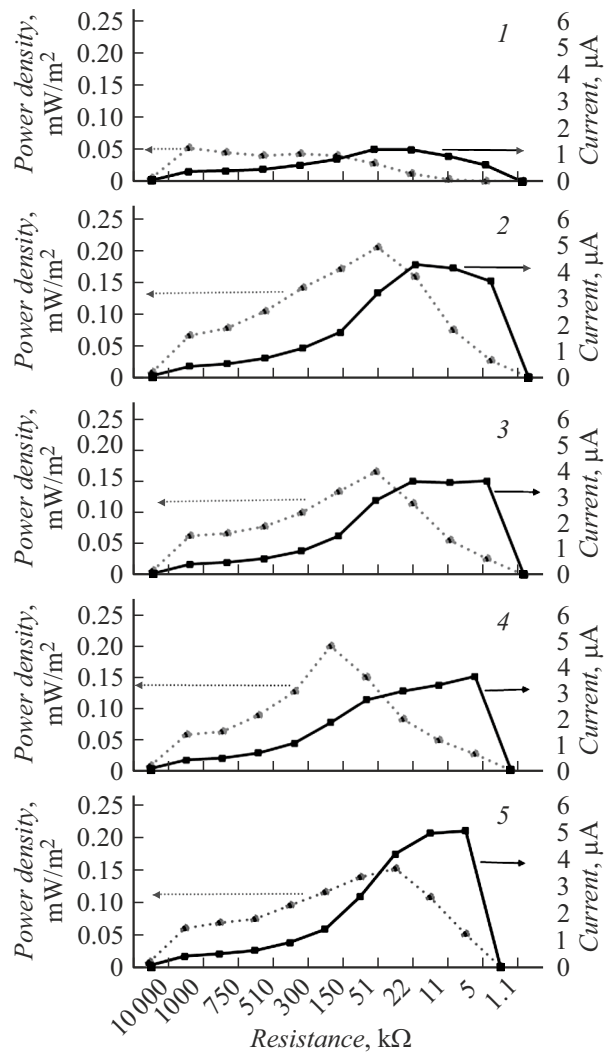
**Таблица 2.** Водородный показатель pH, электропроводность и содержание ГК в конце вегетационного периода в областях верхнего и нижнего электродов в БЭС-К без растений, БЭС-Р с растениями салата, с дополнительно внесенными ГК — БЭС-ГК во всю ячейку, БЭС-ГКв в область верхнего электрода, БЭС-ГКн в область нижнего электрода

Вариант БЭС	pH в верхней приэлектродной области	pH в нижней приэлектродной области	Электропроводность в верхней приэлектродной области, $\mu\text{Sm/cm}$	Электропроводность в нижней приэлектродной области, $\mu\text{Sm/cm}$	Содержание ГК в верхней приэлектродной области, mg/g сухого субстрата	Содержание ГК в нижней приэлектродной области, mg/g сухого субстрата
БЭС-К	$6.35 \pm 0.11$	$6.54 \pm 0.21$	$228 \pm 14$	$142 \pm 11$	$53 \pm 11$	$12 \pm 4$
БЭС-Р	$6.30 \pm 0.11$	$6.61 \pm 0.11$	$202 \pm 14$	$109 \pm 6$	$81 \pm 9$	$61 \pm 13$
БЭС-ГК	$7.31 \pm 0.10$	$6.87 \pm 0.17$	$265 \pm 10$	$126 \pm 8$	$138 \pm 21$	$86 \pm 19$
БЭС-ГКв	$6.93 \pm 0.08$	$7.31 \pm 0.10$	$185 \pm 11$	$103 \pm 14$	$195 \pm 17$	$152 \pm 18$
БЭС-ГКн	$6.95 \pm 0.10$	$7.01 \pm 0.10$	$257 \pm 21$	$130 \pm 13$	$216 \pm 14$	$148 \pm 23$

варианта БЭС-ГКн, где ГК были добавлены только в зону нижнего электрода. Вероятно, это связано со способом полива путем внесения воды снизу, так как ранее было определено, что это способствует стационарной генерации разности потенциалов за счет равномерной диффузии жидкости вследствие капиллярных эффектов [6]. Видимо, наряду с повышением концентрации в связи с отмиранием клеток растений, ГК диффундировали по профилю почвы вверх вместе с водой.

Показатели pH коррелируют с содержанием ГК — коэффициент корреляции составил 0.7 для верхнего электрода и 0.9 для нижнего. Большая концентрация ГК приводила к повышению водородного показателя вследствие подщелачивания субстрата.

Также наблюдается связь с электропроводностью в приэлектродных областях — чем больше разница в содержании ГК между слоями, тем больше различия в электропроводности, коэффициент корреляции между этими величинами составил 0.7. При этом концентрация заряженных частиц, т.е. интенсивность метаболических процессов, выше в области верхнего электрода. Наибольшие различия в концентрациях ГК между верхней и нижней приэлектродной областями были характерны для вариантов БЭС-ГК и БЭС-ГКн — 52 и 68 mg на грамм торфа соответственно. Для этих же ячеек наблюдалась большая разница в электропроводности —  $127 \mu\text{S/cm}$  для БЭС-ГКн и  $139 \mu\text{S/cm}$  для БЭС-ГК. Важно отметить, что разность потенциалов для этих вариантов также имела максимальный прирост — с начала эксперимента показатели выросли на 166 mV для обоих вариантов, тогда как для варианта БЭС-ГКв изменение составило 57 mV, т.е. вероятно, величина напряжения в БЭС связана с перемещением ГК в субстрате и различием их концентраций на электродах.



**Рис. 4.** Зависимость мощности БЭС от подключаемой нагрузки: 1 — БЭС-К, 2 — БЭС-Р, 3 — БЭС-ГК, 4 — БЭС-ГКв, 5 — БЭС-ГКн.

## 6. Нагрузочные способности БЭС

Для расчета электрических мощностей и нагрузочных способностей исследуемых БЭС было проведено измерение напряжения при параллельном подключении сопротивлений различного номинала — от 10 МΩ до 1.1 кΩ (рис. 4). Наибольшая полученная удельная мощность 0.2 мВт/м<sup>2</sup> была характерна для вариантов БЭС-Р и БЭС-ГКв, а наибольшее значение силы тока 5 мА было получено в ячейке БЭС-ГКн.

## 7. Морфофизиологические характеристик растений, выращенных в БЭС

Средняя масса надземной части салата (по 2 растения в ячейки) в БЭС составила 71 ± 9 г для БЭС-Р, 53 ± 7 г для БЭС-ГК, 77 ± 13 г для БЭС-ГКв, 82 ± 12 г для БЭС-ГКн. Видно, что удвоение количества ГК во всей области корнеобитаемой среды привело к некоторому угнетению растений, что может говорить об их переизбытке в торфяном субстрате и, как следствие, стрессовом влиянии.

## Заключение

В результате проведенных экспериментов установлено, что ГК способны участвовать как возможные окислительно-восстановительные медиаторы в процессах генерации электрического тока в РМТЭ — увеличение концентрации ГК в корнеобитаемой среде в два раза позволило повысить генерацию напряжения на 7–16% от контрольного в зависимости от места их введения.

Самый высокий начальный показатель разности потенциалов был характерен для варианта БЭС-ГКв, что естественным образом связано с тем, что на момент начала эксперимента в верхнем слое сосредоточено наибольшее количество ГК, соответственно электропроводность там выше. Такая система позволяет получать стабильную выработку электричества, однако имеет слабый потенциал увеличения разности потенциалов в ходе своего развития в дальнейшем. В то же время при добавлении ГК в нижнюю часть системы начальная точка является минимальной по сравнению со всеми другими вариантами. С течением времени водорастворимые вещества, включая ГК, вместе с током воды при поливе снизу поднимаются вверх, и увеличивается разность потенциалов в системе. К моменту окончания вегетации внесенные в нижний слой субстрата ГК дают максимальную прибавку к значению разности потенциалов среди всех исследованных вариантов.

Таким образом, ГК способны выступать как потенциальные медиаторы переноса электронов и протонов от

электроактивных микроорганизмов на электроды, и также могут вносить вклад в концентрационные эффекты и перемещение ионов в корнеобитаемой среде в РМТЭ.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] B.E. Logan. *Microbial Fuel Cells* (John Wiley & Sons, 2008)
- [2] A.J. McCormick, P. Bombelli, R.W. Bradley, R. Thorne, T. Wenzel, C.J. Howe. *Energy Environmental Sci.*, **8** (4), 1092 (2015). DOI: 10.1039/C4EE03875D
- [3] D.P. Strik, H.V.M. Hamelers, J.F. Snel, C.J. Buisman. *Intern. J. Energy Research*, **32** (9), 870 (2008). DOI: 10.1002/er.1397
- [4] F.T. Kabutey, Q. Zhao, L. Wei, J. Ding, P. Antwi, F.K. Quashie, W. Wang. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **110**, 402 (2019). DOI: 10.1016/j.rser.2019.05.016
- [5] Т.Э. Кулешова, А.С. Галушко, Г.Г. Панова, Е.Н. Волкова, W. Apollon, C. Shuang, S. Sevda. *Сельскохозяйственная биология*, **57** (3), 425 (2022).
- [6] Т.Э. Кулешова, Н.Р. Галль. *Почвоведение*, **3**, 338 (2021). DOI:10.31857/S0032180X21030084
- [7] S. Maddalwar, K.K. Nayak, M. Kumar, L. Singh. *Bioresource Technol.*, **341**, 125772 (2021). DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125772
- [8] Y. Ahn, B.E. Logan. *Energy Fuels*, **27** (1), 271 (2013). DOI: 10.1021/ef3015553
- [9] D.R. Bond, D.R. Lovley. *Appl. Environmental Microbiol.*, **71** (40), 2186 (2005). DOI: 10.1128/AEM.71.4.2186-2189.2005
- [10] C.M. Martinez, H.A. Luis. *Biotechnol. Adv.*, **36** (5), 1412 (2018). DOI: 10.1016/j.biotechadv.2018.05.005
- [11] S. Wilkinson, J. Klar, S. Applegarth. *Electroanalysis: An Intern. J. Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, **18** (19-20), 2001 (2006). DOI: 10.1002/elan.200603621
- [12] D.R. Lovley, J.L. Fraga, E.L. Blunt-Harris, L.A. Hayes, E.J.P. Phillips, J.D. Coates. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, **26** (3), 152 (1998). DOI: 10.1002/(SICI)1521-401X(199805)26:3<152::AID-AHEH152>3.0.CO;2-D
- [13] D. Lovley, J. Coates, E. Blunt-Harris, E. Philips, J. Woodward. *Nature*, **382** (6590), 445 (1996). DOI: 10.1038/382445a0
- [14] C. Zhang, A. Katayama. *Environmental Sci. Technol.*, **46** (12), 6575 (2012). DOI: 10.1021/es3002025
- [15] N. Stern, J. Mejia, S. He, Y. Yang, M. Ginder-Vogel, E.E. Roden. *Environ. Sci. Technol.*, **52** (10), 5691 (2018). DOI: 10.1021/acs.est.7b06574
- [16] D.M. Pham, T. Kasai, M. Yamaura, A. Katayama. *Chemosphere*, **269**, 128697 (2021). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128697
- [17] P. Yang, T. Jiang, Z. Cong, G. Liu, Y. Guo, Y. Liu, J. Shi, L. Hu, Y. Yin, Y. Cai, G. Jiang. *Environ. Sci. Technol.*, **56** (10), 6744 (2022). DOI: 10.1021/acs.est.1c08927
- [18] D.T. Scott, D.M. McKnight, E.L. Blunt-Harris, S.E. Kolesar, D.R. Lovley. *Environmental Sci. Technol.*, **32** (19), 2984 (1998). DOI: 10.1021/es980272q
- [19] N. Walpen, G.J. Getzinger, M.H. Schroth, M. Sander. *Environmental Sci. Technol.*, **52** (9), 5236 (2018). DOI: 10.1021/acs.est.8b00594

- [20] F.J. Stevenson. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions* (John Wiley & Sons, 1994)
- [21] J. Sun, W. Li, Y. Li, Y. Hu, Y. Zhang. *Bioresour. Technol.*, **142**, 407 (2013). DOI: 10.1016/j.biortech.2013.05.039
- [22] L. Huang, I. Angelidaki. *Biotechnol. Bioengineer.*, **100** (3), 413 (2008). DOI:10.1002/bit.21786
- [23] A. Thygesen, F.W. Poulsen, B. Min, I. Angelidaki, A.B. Thomsen. *Bioresour. Technol.*, **100** (3), 1186 (2009). DOI: 10.1016/j.biortech.2008.07.067
- [24] В.А. Чесноков, Е.Н. Базырина, Т.М. Бушуева, Н.Л. Ильинская. *Выращивание растений без почвы* (Изд-во Лен. унта, Л., 1960)
- [25] ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85) „Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот“
- [26] Д.С. Орлов, Л.А. Гришина. *Практикум по химии гумуса: Учебное пособие для студентов-почвоведов университетов и сельскохозяйственных институтов* (Изд-во Моск. унта, М., 1981)
- [27] Л.Т. Ширшова, Д.А. Гиличинский, Н.В. Остроумова, А.М. Ермолаев. *Криосфера Земли*, **19** (4), 107 (2015).
- [28] P. Janoš, S. Křížrenecká, L. Madronová. *Reactive Functional Polymers*, **68**, 242 (2008). DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2007.09.005
- [29] P.A. Campitelli, M.I. Velasco, S.B. Ceppi. *Talanta*, **69**, 1234 (2006). DOI: 10.1016/j.talanta.2005.12.048
- [30] J. Novak, J. Kozler, P. Janos, J. Cezikova, V. Tokarova, L. Madronova. *Reactive Functional Polymers*, **47**, 101 (2001). DOI: 10.1016/S1381-5148(00)00076-6