

УДК 543.8:543.544:543.51

## ВЫДЕЛЕНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПРЕСНЫХ ВОД НА ТВЕРДОФАЗНЫХ КАРТРИДЖАХ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ИОННО-ЦИКЛОТРОННОГО РЕЗОНАНСА С ПРЕОБРАЗОВАНИЕМ ФУРЬЕ

А. Я. Жеребкер\*, И. В. Перминова\*<sup>1</sup>, А. И. Константинов\*, А. Б. Воликов\*,  
Ю. И. Костюкевич\*\*, \*\*\*, А. С. Кононихин\*\*, \*\*\*, Е. Н. Николаев\*\*, \*\*\*

\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет  
119991 ГСП-1, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

\*\*Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля Российской академии наук  
119334 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*\*Институт энергетических проблем физической химии Российской академии наук  
119334 Москва, Ленинский просп., 38, к. 2.

<sup>1</sup>E-mail: iperm@med.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 17.08.2015 г.

После доработки 10.09.2015 г.

Гуминовые вещества (ГВ) выделены из пресных вод на макропористых сорбентах разного типа: на смоле Amberlite XAD-8 и твердофазном картридже Bond Elut PPL. Сравнительный анализ выделенных препаратов методом масс-спектрометрии ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье показал селективность выбранных сорбентов к компонентам молекулярного ансамбля ГВ: смола XAD-8 имеет сродство к более окисленным ароматическим соединениям, PPL – к более алифатическим и азотсодержащим соединениям. В связи с этим сравнение молекулярного состава препаратов ГВ, выделенных из различных источников, должно проводиться с учетом селективной сорбции: для корректной интерпретации необходимо сопоставлять препараты, выделенные с использованием одного и того же сорбента.

**Ключевые слова:** гуминовые вещества, пресная вода, выделение, твердофазный картридж Bond Elut PPL, XAD-8, селективная сорбция, масс-спектрометрия ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье.

DOI: 10.7868/S0044450216040113

Гуминовые вещества (ГВ) представляют собой матрицу органического вещества природных вод и почв, составляя от 50 до 90% растворенного органического вещества (РОВ) [1]. Молекулярный состав ГВ определяет качество воды и характер химических и биологических процессов, происходящих в водоемах: образование комплексов с микроэлементами и тяжелыми металлами, солюбилизацию пестицидов и углеводородов и т.п. [2–5]. Выделение и определение структурных характеристик ГВ является важной задачей при прогнозе экологического состояния водных сред.

В силу полиэлектролитных свойств ГВ, которые по химической природе представляют собой ароматические полиоксикислоты, наиболее эффективным методом их извлечения из природных вод является твердофазная экстракция на ионообменных и/или макропористых сорбентах. Достоинство метода заключается в том, что выделение ве-

дут без использования органических растворителей и можно работать с большими объемами воды. Для указанной цели в нашей стране активно используют ионообменные смолы. Большой цикл работ по сорбции ГВ на синтетических анионитах опубликован Славинской с сотр. из Воронежского государственного университета; показана предпочтительность использования макропористых ионитов [6–8]. Макропористые аниониты на основе целлюлозы интенсивно использовали Варшал с сотр. для извлечения и фракционирования растворенного органического вещества и ГВ [9–11]. Существенным вкладом в практическое применение метода фракционирования на целлюлозных сорбентах для изучения компонентного состава РОВ являются работы [12, 13]. Выполнены методические работы по извлечению фульвокислот пресных вод с помощью диэтиламиноэтилцеллюлозы (ДЭАЭ) и их последующей характеристике [14, 15]. Показано, что степень извлечения ГВ максимальна при исполь-

зовании макропористых анионитов, которые наряду с важным достоинством — высокой эффективностью, обладают и большим недостатком — существенной необратимостью сорбции, которая минимальна для целлюлозных сорбентов. Еще одним недостатком ионитов является резкое уменьшение эффективности извлечения ГВ и РОВ из морских вод из-за высокой конкуренции неорганических анионов — хлорида и сульфата.

В настоящее время для препаративного выделения ГВ наибольшее распространение получили неионогенные макроситовые сорбенты. К данному типу сорбентов относится Amberlite XAD-8, рекомендованный к применению Международным гуминовым обществом (МГО, International Humic Substances Society) и представляющий собой гидрофильный сшитый полимер на основе полиметакрилата [16]. Следует отметить решающий вклад Дж. Айкена (G.R. Aiken, USGS, USA), который выполнил целый ряд исследований по эффективности извлечения РОВ с помощью линейки макроситовых сорбентов Amberlite, различающихся по полярности, и продемонстрировал наиболее высокую степень извлечения РОВ (до 65%) на Amberlite XAD-8 [17–19]. В результате именно данная смола была рекомендована МГО как альтернатива XAD-2, который широко использовали ранее [20, 21]. В настоящее время данный сорбент снят компанией Rohm and Haas с производства, поэтому опять стала актуальной задача поиска оптимального сорбента для извлечения ГВ. Кроме того, появление методов магнитного резонанса высокого разрешения существенно повысило требования к чистоте выделяемого вещества, так как присутствие минерального остатка значительно ухудшает результаты структурных исследований.

Большой резонанс получил подход [22], основанный на использовании для извлечения РОВ картриджей для твердофазной экстракции (solid phase extraction, SPE) Bond Elut, производимых ранее фирмой Varian, ныне — Agilent Technologies. Эксперименты с серией различных SPE-картриджей позволили авторам [22] для выделения РОВ рекомендовать картридж PPL, который представляет собой поверхностно-активный модифицированный сополимер полистирола и дивинилбензола. Такой картридж позволяет достичь эффективности извлечения 75% из морских вод. Существенным отличием выделения РОВ на картридже по сравнению с XAD-8 является использование метанола для элюирования сорбированного вещества вместо 0.1 М NaOH. Это позволяет сразу получить кислотную форму РОВ, а не солевую, как в случае с XAD, что существенно упрощает выделение (исключается стадия обессоливания на катионитах) и исключает загрязнение образцов щелочными металлами. Указанные преимущества обеспечили данному подходу широкое признание [23, 24].

Следует отметить, что практически отсутствуют систематические исследования по влиянию выбора сорбента на молекулярный состав выделяемых препаратов РОВ и ГВ. Данная проблема является весьма серьезной, так как РОВ характеризуется существенной молекулярной гетерогенностью. Следовательно, сорбенты должны неизбежно проявлять предпочтительную сорбцию к различным классам соединений, входящим в молекулярный ансамбль этих сложных природных субстанций. Мы показали зависимость молекулярного состава препарата РОВ от типа сорбента в работе, посвященной исследованию РОВ арктических рек [25]. При сопоставлении изолятов, полученных на ДЭАЭ-целлюлозе, смоле Amberlite XAD-8 и SPE-картриджах PPL и C18, установлено, что применение картриджа PPL для извлечения РОВ из рек Колыма и Пантелеиха приводит к получению препаратов, обогащенных алифатическими компонентами по сравнению со смолой XAD-8.

Настоящая работа, в которой были выделены ГВ с применением SPE-картриджа PPL и смолы Amberlite XAD-8 из высокоцветного озера, расположенного в Приокско-Тerrasном государственном заповеднике, является продолжением данных экспериментов. Для исследования сорбционной селективности проведено сравнительное изучение молекулярного состава полученных препаратов методом масс-спектрометрии ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (МС ИЦР ПФ). Данный метод обладает сверхвысокой разрешающей способностью, что делает его незаменимым для исследования РОВ и ГВ на молекулярном уровне разрешения [26, 27].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реагенты и материалы.** Образцы воды для выделения ГВ отбирали из Сионского озера, расположенного в Приокско-Тerrasном государственном природном заповеднике. Было отобрано 5 л. Для элюирования и подкисления использовали NaOH и HCl х. ч. и метанол для ВЭЖХ марки Lab-Scan. Для извлечения ГВ использовали смолу Amberlite XAD-8 (Room&Naas), диаметр пор 250 Å, площадь пор 140 м<sup>2</sup>/г, которая является модифицированным полимером метилметакрилата, и картриджи Mega Bond Elut PPL объемом 60 мл (Agilent Technologies), который представляет собой модифицированный поверхностно-активный сополимер полистирола и дивинилбензола. В качестве катионообменной смолы использовали Amberlite IR 120 (H<sup>+</sup>) (Fluka), ионная емкость >1.8 экв/л.

**Аппаратура.** Дистиллированную воду высокой степени очистки готовили с использованием системы водоподготовки Millipore Simplicity 185.

Элементный анализ образцов проводили на CHNS-анализаторе Vario EL (Германия). Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Cary 50 Probe (Varian). Масс-спектрометрические исследования проводили на масс-спектрометре ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье LTQ-FT (Thermo Electron Corp., Bremen, Germany), оборудованном сверхпроводящим магнитом с напряженностью магнитного поля 7 Тл и электрораспылением Ion Max (Thermo Electron Corp., Bremen, Germany) (лаборатория проф. Е.Н. Николаева в Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН). Обработку данных МС ИЦР ПФ проводили на ПО Transhumus, разработанном А. Григорьевым.

**Методика выделения ГВ на смоле Amberlite XAD-8.** Выделение проводили по стандартной методике МГО [16]. Для этой цели 3 л отобранной воды пропускали через мембранный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм для удаления взвешенного органического вещества. Профильтрованную воду подкисляли 1 М HCl до pH 2; 200 г смолы Amberlite XAD 8 промывали 200 мл этанола и помещали в стеклянную колонку  $30 \times 3 \text{ см}^2$ . Затем смолу промывали 2 объемами воды, 3 объемами 0.1 М NaOH и 0.1 М HCl, и пропускали 3 л воды, подкисленной до pH 2, со скоростью 10 мл/мин. Эффективность экстракции контролировали измерением оптической плотности элюата при 254 нм. После этого через колонку пропускали 1 объем 0.01 М HCl и дистиллированной воды для удаления солей. Затем десорбировали ГВ 0.1 М раствором NaOH со скоростью 2 мл/мин. В результате получили 200 мл темно-коричневого элюата. Для обессоливания ГВ раствор пропускали через катионообменную смолу в H-форме. Затем обессоленный элюат упаривали на роторном испарителе при 40°C и доводили до постоянной массы в вакуумном шкафу при той же температуре. Выход конечного продукта 200 мг. Образец обозначали AHF-SSX-13.

**Методика выделения ГВ на SPE-картридже Bond Elut PPL.** Выделение проводили по адаптированной методике для РОВ морской воды [22]. Непосредственно перед экстракцией картридж активировали пропуская 30 мл метанола. Через подготовленный картридж пропускали 2 л воды, пропущенной через фильтр 0.45 мкм и подкисленной до pH 2, со скоростью 20 мл/мин. Затем картридж промывали 60 мл 0.01 М HCl для

полного удаления солей и высушивали в токе воздуха. ГВ элюировали сразу же после высушивания пропуская 80 мл метанола со скоростью 2 мл/мин. Собранный элюат темно-коричневого цвета упаривали на роторном испарителе. Твердый остаток высушивали в вакуумном шкафу при 40°C. Выход конечного продукта 160 мг. Образец обозначали AHF-SSP-13.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Выделение и первичное исследование образцов.** Эффективность извлечения ГВ в обоих случаях контролировали спектрофотометрически. Так как исходная вода была высокоцветной, спектры снимали после разбавления в 8 раз. Соотношение оптической плотности воды до и после пропускания через колонку и через картридж при 254 нм (характеристическая длина волны для ароматических фрагментов ГВ [28]) составило 20 : 7 : 1 соответственно. На этом основании сделан вывод о более эффективной экстракции в случае использования картриджа PPL.

Выделенные препараты характеризовали методом элементного анализа, результаты приведены в таблице. Как видно, оба образца характеризуются близкими значениями атомного соотношения Н/С, что указывает на отсутствие существенных отличий в содержании алифатических и ароматических фрагментов (в отличие от закономерностей, наблюдаемых для воды арктических рек [25]).

В то же время для образца, выделенного на XAD-8, наблюдалось существенно более высокое содержание кислорода, что говорит о большем вкладе окисленных молекул в его состав. Для образца AHF-SSP-13, напротив, отмечалось более высокое содержание азота, что указывает на вклад аминокислот и пептидных остатков. Аналогичная тенденция наблюдалась для образцов воды арктических рек, выделенных на XAD-8 и картриджах PPL [25]. Таким образом, элементный анализ образцов указывает, с одной стороны, на наличие общих структурных черт углеродного скелета (одинаковые соотношения Н/С) выделенных образцов, с другой стороны, демонстрирует существенные различия в периферических функциональных группах (содержание кислорода и азота). Для углубленной характеристики состава выделенных препаратов ГВ необходимо привлечение метода высокого разрешения, спо-

Элементный состав выделенных образцов ГВ

Образец ГВ	Содержание элементов, мас. %				Атомное соотношение		
	С	Н	О	N	Н/С	О/С	С/N
AHF-SSX-13	39.30	4.54	55.43	0.73	1.39	1.06	62.8
AHF-SSP-13	48.70	5.67	44.27	1.36	1.40	0.68	41.8

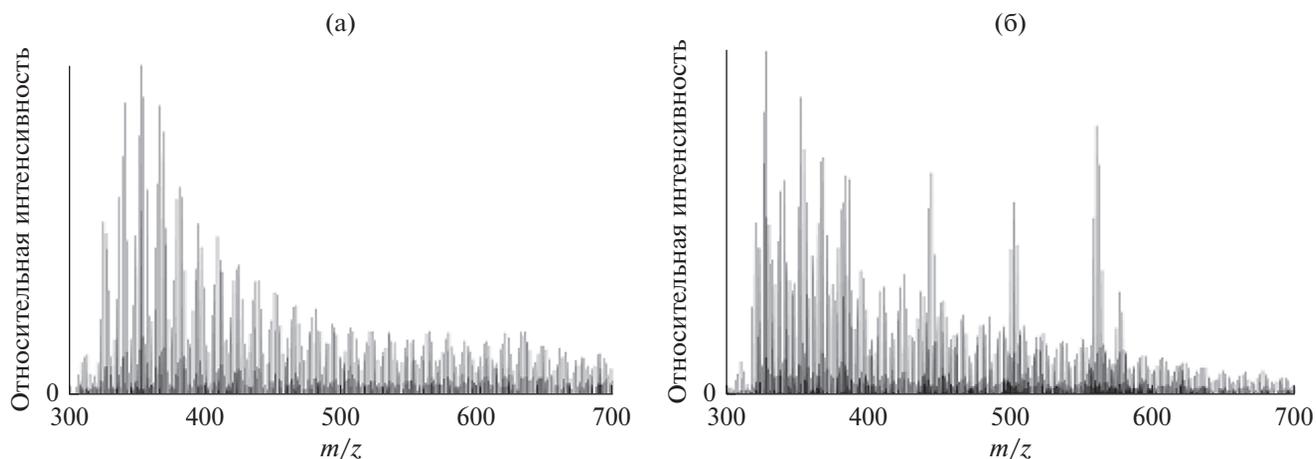


Рис. 1. Масс-спектры ИЦР ПФ образцов, выделенных на твердофазном картридже PPL (АНФ-SSP-13) (а) и на смоле Amberlite XAD-8 (АНФ-SSX-13) (б).

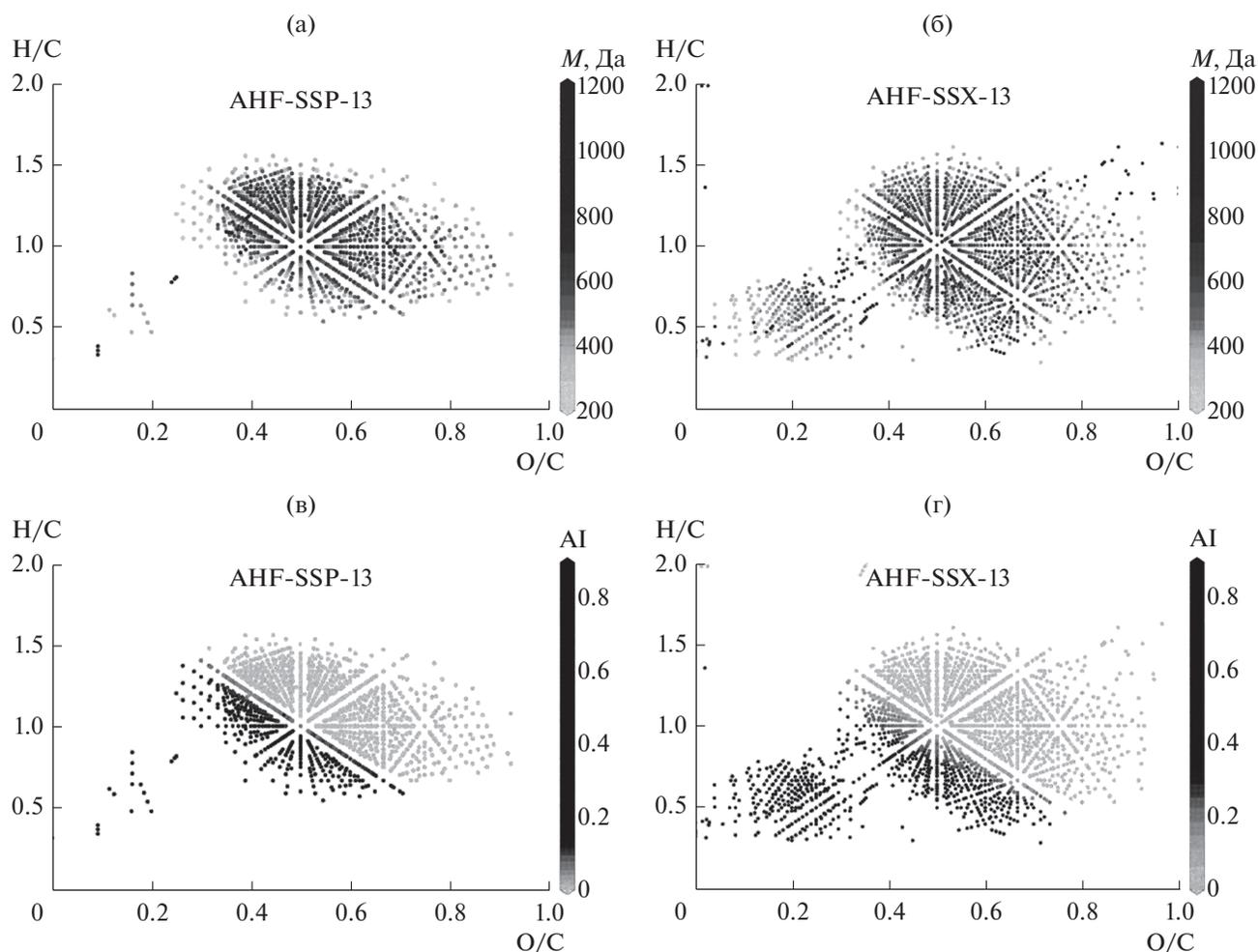
собного дать информацию об их молекулярном составе.

**Масс-спектрометрия ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье** характеризуется сверхвысоким разрешением, которое позволяет идентифицировать индивидуальные молекулы в сложной многокомпонентной системе [27, 29, 30]. В то же время, мягкий метод ионизации электрораспылением позволяет избежать фрагментации, в результате чего полученные спектры содержат только молекулярные ионы. На рис. 1 показаны масс-спектры образцов АНФ-SSP-13 и АНФ-SSX-13. Распределение молекулярных ионов для обоих образцов аналогично и характеризуется наличием максимума в районе 360  $m/z$ . Масс-спектр образца АНФ-SSP-13 состоит из 5540 пиков, которые соответствуют, в основном однозарядным ионам. Для препарата АНФ-SSX-13 зарегистрировано 11923 пика, причем число двухзарядных ионов велико, что отразилось при подсчете молекулярных формул. Наличие одно- и двухзарядных ионов типично для РОВ [31].

Полученные масс-спектры ИЦР ПФ использованы для идентификации молекулярных формул с помощью ПО Transhumus, основанного на алгоритме расчета статистики разности масс [32]. В результате для выделенных препаратов АНФ-SSP-13 и АНФ-SSX-13 идентифицировано 1677 и 2845 формул соответственно. Из полученных брутто-формул рассчитывали атомные соотношения Н/С и О/С для каждого молекулярного компонента и наносили на диаграмму Ван Кревелена, которая представляет собой двумерное поле с координатами Н/С (ось ординат) и О/С (ось абсцисс). Указанная диаграмма впервые предложена для графической интерпретации данных по генезису углей [33]. В 2003 г. предложено использовать ее для визуализации данных МС ИЦР ПФ [34], и с тех пор она являет-

ся общепринятым способом графического представления данных МС ИЦР ПФ. Достоинством диаграмм Ван Кревелена является возможность разбиения всего поля на области, которые соответствуют основным прекурсорам ГВ, таким как лигнин, таннины, терпеноиды, пептиды, карбогидраты и т.п. [35, 36]. Это позволяет сравнивать препараты по их компонентному составу. В последнее время получило распространение трехмерное изображение диаграмм Ван Кревелена, где интенсивность третьего параметра иллюстрируют интенсивностью цвета. Пример трехмерных диаграмм Ван Кревелена приведен на рис. 2.

Диаграммы Ван Кревелена можно рассматривать как молекулярное пространство, занимаемое компонентами сложных смесей. Для молекулярного пространства двух исследуемых образцов ГВ, выделенных на разных сорбентах, наблюдается целый ряд отличий. Так, для образца АНФ-SSX-13, выделенного на смоле XAD-8, отчетливо виден кластер молекул, принадлежащих к классу конденсированных слабоокисленных ароматических соединений (типа флавоноидов или других конденсированных таннинов), расположенных в области значений Н/С от 0.2 до 0.8 и О/С — от 0 до 0.3 (указанный кластер практически отсутствует на диаграмме для АНФ-SSP-13). Для этого образца характерна и высокая заселенность области гидролизующих таннинов (Н/С от 0.3 до 1.3 и О/С > 0.5). В то же время, для образца АНФ-SSP-13 наблюдается высокая заселенность области протеинов и аминокислот [35]. Подобная тенденция отмечалась для образцов ГВ из реки Колыма [25]. Данные МС ИЦР ПФ подтверждают и другую тенденцию — преобладание ароматических фрагментов в составе препарата, выделенного с использованием XAD-8, которая не была зафиксирована по данным элементного анализа. Следует отметить, что образцы имеют 1400 общих молеку-



**Рис. 2.** 3D диаграммы Ван Кревелена для препаратов ГВ, выделенных на твердофазном картридже PPL (АНФ-SSP-13) и на смоле Amberlite XAD-8 (АНФ-SSX-13), где третье измерение показано интенсивностью окраски точки, которая пропорциональна молекулярной массе  $M$  (а, б) и индексу ароматичности AI (в, г).

лярных формул. Следовательно, по качественному составу образцы характеризуется значительной степенью сходства, но при этом число компонентов весьма различно.

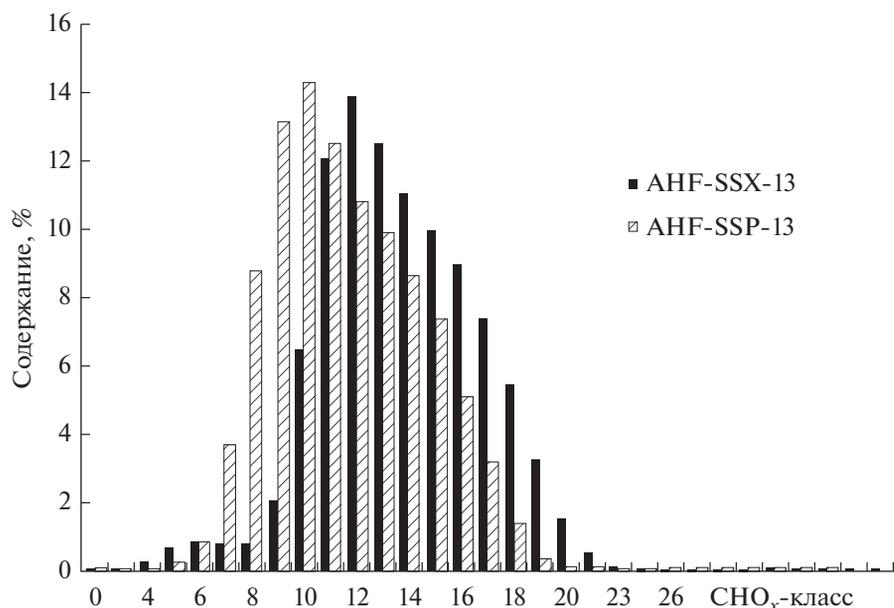
Более глубокий сравнительный анализ особенностей выделенных ГВ на молекулярном уровне позволяет рассматривать распределение молекулярных масс и индекса ароматичности (AI) образцов. Индекс ароматичности отражает число двойных C=C-связей в молекуле и учитывает вклад гетероатомов в образование  $\pi$ -связей [37]. AI рассчитывают из молекулярных формул, содержащих C, H, O, N, S и P, используя следующее уравнение:

$$AI = \frac{1 + C - O - S - 0.5H}{C - O - S - N - P}$$

Индекс ароматичности меняется в диапазоне от 0 до 1. Если число гетероатомов превышает количество  $\pi$ -связей в молекуле, вычисленный AI может стать отрицательным. Например, вещество

с формулой  $C_{23}H_{36}O_{12}$  должно иметь  $AI = -0.54$  из-за большого числа атомов кислорода. Однако, так как AI характеризует плотность двойных C=C-связей, то в этом случае значение AI принимается равным нулю [37].

Распределение молекулярных масс по компонентам ансамбля ГВ (рис. 2а, 2б) указывает на наличие низко- и высокомолекулярных ароматических и конденсированных соединений в образце АНФ-SSX-13, выделенном на XAD-8. На большое содержание подобных соединений в этом образце также указывает распределение индекса ароматичности AI, которое позволяет однозначно продемонстрировать присутствие ароматических и конденсированных структур, а также сравнить ароматичность образцов [37]. Так, из рис. 2в, 2г можно сделать вывод о незначительном присутствии конденсированных соединений ( $AI \geq 0.67$ ) в обоих образцах. Однако ароматические структуры с  $AI > 0.5$  определяются в обоих препаратах,



**Рис. 3.** Распределение кислородсодержащих соединений (CHO<sub>x</sub>-индекс) в исследуемых препаратах ГВ, выделенных на разных сорбентах. Черным цветом показан препарат, выделенный на смоле Amberlite XAD-8 (АНФ-SSX-13); штриховкой – препарат, выделенный на SPE картридже PPL (АНФ-SSP-13).

причем в образце АНФ-SSX-13 их количество значительно, в то время как образец АНФ-SSP-13, в основном, состоит из соединений с AI < 0.5. Указанный сдвиг в AI можно объяснить молекулярной селективностью использованных в работе сорбентов: XAD-8 предпочтительно сорбирует ароматические компоненты, тогда как картридж PPL извлекает соединения с более крупными алифатическими фрагментами, обогащенные азотом.

Для сопоставления функционального состава выделенных образцов ГВ рассчитывали распределение кислородсодержащих соединений (рис. 3). Данное распределение демонстрирует отношение интенсивностей пиков молекул с разным количеством кислорода (CHO<sub>x</sub>-класс) к суммарной интенсивности CHO-молекул [38, 39].

Оказалось, что в образце АНФ-SSX-13 больше всего молекул с 12 атомами кислорода (CHO<sub>12</sub>-класс), в то время как в образце АНФ-SSP-13 доминирует CHO<sub>10</sub>-класс. Более того, наблюдается гораздо большая интенсивность для молекул с содержанием кислорода > 12 в образце, выделенном на XAD-8, по сравнению с образцом, полученным на PPL. Полученные данные согласуются с результатами элементного анализа, свидетельствующими о более высокой степени окисленности образца, выделенного на смоле Amberlite XAD-8.

\*\*\*

Анализ полученных образцов ГВ методом МС ИЦР ПФ показывает, с одной стороны, что оба типа сорбентов позволяют выделить большой пул

одинаковых компонентов, присутствующих в составе молекулярного комплекса пресноводных ГВ, но, с другой стороны, свидетельствует о наличии существенной селективности сорбентов. В связи с этим препарат, выделенный на смоле XAD-8 (АНФ-SSX-13), имеет более ароматический и окисленный характер, в то время как препарат, полученный с использованием картриджа PPL (АНФ-SSP-13), характеризуется более высоким содержанием алифатических и азотсодержащих компонентов. Указанные сорбенты нельзя считать полностью взаимозаменяемыми: замена сорбента будет приводить к выделению образцов ГВ с различными молекулярным составом и, следовательно, свойствами. Как следствие, при использовании нового сорбента – SPE-картриджа PPL – необходимо сопоставление с образцами, выделенными этим же сорбентом, иначе можно сделать ошибочные заключения. Очевидно, что необходимы систематические исследования по сравнению молекулярного пространства ГВ, выделенных не только из разных источников, но и с применением разных сорбентов. Такие исследования позволят создать библиотеки данных, необходимые для сравнительного анализа и классификации выделяемых образцов ГВ.

*Авторы выражают признательность РФФИ за финансовую поддержку работ по выделению ГВ (проект 13-04-01853) и Российскому научному фонду за поддержку работ по анализу методом МС ИЦР ПФ (проект 14-24-00114). Авторы благодарят администрацию Приокско-Тerrasного*

заповедника и лично в.н.с. Заблоцкую М.М, и с.н.с. Аблееву В.А. за помощь в отборе образцов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thurman E.M.* Organic Geochemistry of Natural Waters. Netherlands, 1985. 497 p.
2. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометео, 1986. С. 273.
3. *Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я.* / Гуминовые вещества в биосфере / Под ред. Орлова Д.А. М.: Наука, 1993. С. 97.
4. *Perminova I.V., Hatfield K.* / Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice / Eds. Perminova I.V., Hatfield K., Hertkorn N. Netherlands, 2005. P. 3.
5. *Vackhus D.A., Golini C., Castellanos E.* // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. № 20. P. 4717.
6. *Грановская Г.Л., Мазо А.А., Славинская Г. В.* // Теория и практика сорбц. процессов. 1971. Т. 5. № 1. С. 46.
7. *Славинская Г.В., Кузнецова Н.С., Зеленова О.А.* // Теория и практика сорбц. процессов. 1982. Т. 15. № 1. С. 39.
8. *Славинская Г.В., Селеменев В.Ф.* Фульвокислоты природных вод. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 2001. С. 165.
9. *Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Сироткина И.С.* // Геохимия. 1970. Т. 12. № 1. С. 113.
10. *Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Сироткина М.С., Ярцева Р.* // Гидрохимические материалы. 1973. Т. 59. С. 136.
11. *Сироткина И.С., Варшал Г.М., Лурье Ю.Ю., Степанова Н.П.* // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29. № 14. С. 1626.
12. *Линник П.Н., Васильчук Р.П., Линник Р.П.* // Гидробиологический журнал. 2004. Т. 40. № 1. С. 81.
13. *Васильчук Т.А., Клоченко П.Д.* // Гидробиологический журнал. 2003. Т. 39. № 1. С. 101.
14. *Першина И.В., Иванова Е.К., Поленова Т.В., Черняк С.М.* // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 12. С. 1256.
15. *Першина И.В., Вермул В.М., Поленова Т.В., Иванова Е.К.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1989. Т. 30. № 3. С. 176.
16. *Aiken G.R.* / Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry and isolation / Eds. Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., MacCarthy P. NY.: Wiley-Interscience, 1985. P. 363.
17. *Aiken G.R., Thurman E.M., Malcolm R.L., Walton H.F.* // Anal. Chem. 1979. V. 51. № 11. P. 1799.
18. *Thurman E.M., Malcolm R.L., Aiken G.R.* // Anal. Chem. 1978. V. 50. № 6. P. 775.
19. *Weber J., Wilson S.* // Water Res. 1975. V. 9. № 12. P. 1079.
20. *Mantoura R.F.C., Riley J.P.* // Anal. Chim. Acta. 1975. V. 76. № 1. P. 97.
21. *Thurman E.M., Malcolm R.L.* // Environ. Sci. Technol. 1981. V. 15. № 4. P. 463.
22. *Dittmar T., Koch B., Hertkorn N., Kattner G.* // Limnol. Ocean. Methods. 2008. V. 6. № 6. P. 230.
23. *Tfaily M.M., Hodgkins S., Podgorski D.C., Chanton J.P., Cooper W.T.* // Anal. Bioanal. Chem. 2012. V. 404. № 2. P. 447.
24. *Green N.W., Perdue E.M., Aiken G.R., Butler K.D., Chen H., Dittmar T., Niggemann J., Stubbins A.* // Mar. Chem. 2014. V. 161. № 1. P. 1.
25. *Perminova I.V., Dubinenkov I.V., Kononikhin A.S., Konstantinov A.I., Zherebker A.Y., Andzhushev M.A., Lebedev V.A., Bulygina E., Holmes R.M., Kostyukevich Y.I., Popov I.A., Nikolaev E.N.* // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. № 13. P. 7461.
26. *Hertkorn N., Ruecker C., Meringer M., Gugisch R., Frommberger M., Perdue E.M., Witt M., Schmitt-Kopplin P.* // Anal. Bioanal. Chem. 2007. V. 389. № 5. P. 1311.
27. *Stenson A.C., Marshall A.G., Cooper W.T.* // Anal. Chem. 2003. V. 75. № 6. P. 1275.
28. *Traina S.J., Novak J., Smeck N.E.* // J. Environ. Qual. 1990. V. 19. № 1. P. 151.
29. *Marshall A.G., Hendrickson C.L., Jackson G.S.* // Mass Spectrom. Rev. 1998. V. 17. № 1. P. 1.
30. *Zherebker A.Y., Airapetyan D., Konstantinov A.I., Kostyukevich Y.I., Kononikhin A.S., Popov I.A., Zaitsev K.V., Nikolaev E.N., Perminova I.V.* // Analyst. 2015. V. 140. № 13. P. 4708.
31. *Gaspar A., Kunenkov E.V., Lock R., Desor M., Perminova I., Schmitt-Kopplin P.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2009. V. 23. № 5. P. 683.
32. *Kunenkov E.V., Kononikhin A.S., Perminova I.V., Hertkorn N., Gaspar A., Schmitt-Kopplin P., Popov I.A., Garmash A.V., Nikolaev E.N.* // Anal. Chem. 2009. V. 81. № 24. P. 10106.
33. *van Krevelen D.W.* // Fuel. 1950. V. 29. P. 269.
34. *Kim S., Kramer R.W., Hatcher P.G.* // Anal. Chem. 2003. V. 75. № 20. P. 5336.
35. *Kujawinski E.B., Behn M.D.* // Anal. Chem. 2006. V. 78. № 13. P. 4363.
36. *Hockaday W.C., Purcell J.M., Marshall A.G., Baldock J.A., Hatcher P.G.* // Limnol. Oceanogr. 2009. V. 7. № 1. P. 81.
37. *Koch B.P., Dittmar T.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2006. V. 20. № 5. P. 926.
38. *Kovács K., Gáspár A., Sajgó C., Schmitt-Kopplin P., Tombácz E.* // Eur. J. Mass Spectrom. 2010. V. 16. № 5. P. 625.
39. *Kovács K., Gaspar A., Sajgo C., Schmitt-Kopplin P., Tombacz E.* // Geochem. J. 2012. V. 46. № 3. P. 211.