

**О ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТАХ
ABOUT HUMIC PREPARATIONS**



УДК 631.4(207)(063)

DOI 10.24411/2588-0209-2020-10210

Григорьева Е., кандидат биологических наук, доцент факультета мировой политики, Государственный академический университет гуманитарных наук (121069 Россия, Москва, Хлебный пер., 2/3), ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1470-7034>, grigelena@hotmail.com

Grigorieva Elena E., Cand. Sci. (Biology), Assistant Professor, State Academic University for Humanities, World Politics Faculty (2/3 Khlebny per., Moscow 121069, Russian Federation), ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1470-7034>, grigelena@hotmail.com

Аннотация. В работе рассматриваются вопросы, связанные с развитием в России рынка гуминовых препаратов. Подчеркивается необходимость стандартизации методов исследования гуминовых препаратов, идентификации и унификации требований к товарной продукции. Предлагается создание специальной отраслевой ассоциация из представителей отрасли по производству гуминовых препаратов и ученых, изучающих особенности гуминовых веществ.

Summary. The article describes the issues related to the development of the Russian market of humic preparations. It is emphasized that there is a need to standardize research methods for humic preparations, identify and unify requirements for commercial products. It is proposed to create a special industry association of representatives of humic preparations production industry and scientists studying the characteristics of humic substances.

Ключевые слова: гуминовые вещества, гуминовые препараты, гуминовые кислоты, фульвокислоты, оценка качества, сертификация, стандарты.

Keywords: humic substances, humic preparations, humic acids, fulvic acids, quality assessment, certification, standards.

Гуминовые вещества (ГВ) - наиболее распространенные продукты биосинтеза на поверхности Земли. Эти природные высокомолекулярные полимеры нерегулярного строения входят в состав органического вещества почв, природных вод и органогенного ископаемого сырья (бурый уголь, торф, сапропель, горючие сланцы). По оценкам, ГВ составляют в целом около 80% органического вещества наземных систем и до 60% органического вещества водных сред [1].

Гуминовые вещества, являясь важнейшей составляющей почвенного органического вещества, определяют основу плодородия почв. В ряде случаев для поддержки эффективного гумусного состояния почв требуется присутствие дополнительного количества ГВ. Эта задача решается путем использования в сельскохозяйственном производстве промышленных аналогов природных гуминовых веществ — гуминовых препаратов (ГП), получаемых из биолитогенных пород. Помимо использования в качестве почвенных кондиционеров, ГП применяются как стимуляторы роста растений, а также детоксиканты загрязненных почв.

Опыт применения ГП в сельском хозяйстве насчитывает несколько десятилетий. Среди зарубежных источников знаковой публикацией по данной тематике признается напечатанная в 1965 г. статья химика Эверетта Бурдика (*Everette M. Burdick*), в которой поставлен вопрос о необходимости расширения производства ГП на основе органогенных осадочных пород, обнаруженных в ряде штатов США [2]. [Ранее в 1961 г. этим автором был получен патент на получение подобных гуминовых препаратов](#) [3]. Значительный вклад в изучение гуминовых веществ и возможностей использования полученных на их основе ГП внесли российские и советские ученые: М.М. Кононова, Л.А. Христева, Л.Н. Александрова, Т.А. Кухаренко, Д.С. Орлов и др. [При этом следует отметить, что исследования](#)

проводились преимущественно в рамках почвоведения и химии горючих ископаемых.

Гуминовые вещества по степени растворимости подразделяют на три составляющие: гуминовые кислоты — фракция, растворимая при $pH > 2$; фульвокислоты — фракция, растворимая во всём диапазоне pH ; гумин — неизвлекаемый остаток, нерастворимый во всём диапазоне pH . Комплекс гуминовых и фульвокислот образует гумусовые кислоты — наиболее подвижную и реакционноспособную часть ГВ, активно участвующую в природных химических процессах. Гумусовые кислоты представляют собой специальную группу смеси алкиларил-циклоалкильных соединений, в которых до 80% атомов углерода находятся в состоянии sp^2 –гибридизации, что указывает на наличие ненасыщенных связей и определяет химическую активность этих соединений [4]. Главными свойствами гумусовых кислот являются их полидисперсность, нерегулярность строения и полифункциональность, возникающая вследствие сочетания в их молекулярной структуре гидрофобного ароматического ядра с большим количеством разнообразных функциональных групп, среди которых преобладают карбоксильные и гидроксильные группы, и гидрофильной периферии, состоящей в основном из алифатических, олигосахаридных и олигопептидных фрагментов [5].

Наиболее распространенным методом производства промышленных гуминовых препаратов является щелочная экстракция гумусовых кислот из природного сырья, а полученные соли этих кислот называются гуматами. Гуматы калия, натрия и аммония составляют основную долю коммерчески доступных гуминовых препаратов. Следует отметить, что, наравне с термином «гуминовые препараты», в мировой практике также используются термины «гуминовые продукты» (*humic products*), «коммерческие гуматы» (*commercial humates*), «промышленные гуматы» (*industrial humates*) или просто «гуматы» (*humates*). С научной точки

зрения «гуматы» — наиболее подходящее название, так как получаемые продукты, по сути, являются солями гуминовых или фульвокислот. **Однако в нашей работе мы будем придерживаться термина «Гуминовые препараты».**

Состав и свойства ГП определяются, прежде всего, генезисом органического сырья. Наиболее распространенным источником для получения ГП является окисленные низкокалорийные *бурые угли*, и, прежде всего, высокогуминовая разновидность - *леонардит*, запасы которого распространены в США (штаты Северная Дакота, Нью-Мексико, Техас, Вайоминг, Айдахо), в Канаде (месторождение гумолита в провинции Альберта), в Австралии (штат Виктория), в Европе (Германия, Испания), Китае. Месторождения леонардита в России встречаются в Сибири и на Дальнем Востоке. Использование *торфа* для ГП распространено в странах, богатых торфяными месторождениями. В меньшей степени для производства ГП применяется *сапропель* (донные органические отложения пресноводных водоемов), поскольку его добыча и технология переработки отличаются большей сложностью, что связывается с повышенным содержанием минеральных примесей и многообразием химического состава по сравнению с другими природными источниками. В качестве сырья для получения ГП могут использоваться отходы целлюлозно-бумажного производства (*лигносульфонат*), компосты (в основном – *вермикомпосты*, являющиеся продуктами переработки дождевых червей). Гуминовые вещества из углей содержат большее количество фрагментов ароматического строения по сравнению с более молодыми гуминовыми веществами торфов, сохраняющими фрагменты липидных и лигниновых структур растительных тканей и значительное количество фульвокислот. Поскольку гуминовые вещества компостов самые молодые, их структура насыщена полисахаридами и в целом сильно зависит от природы компостируемого материала.

Качество и химические свойства препаратов в значительной степени зависят от технологических особенностей производства. Как указывалось выше,

стандартным способом получения ГП из природного сырья является щелочной гидролиз при различных вариациях температурного режима и давления. Для повышения эффективности препаратов в последнее время стали использоваться новые технологии производства, такие, как метод кавитации (активация с помощью ультразвука), введение в состав ГП минеральных и органических добавок, микроэлементов, штаммов микроорганизмов. Перспективным представляется модификация выпускаемых препаратов путем изменения в них соотношения амфифильных (гидрофобно-гидрофильных) фракций гуминовых веществ с целью избавления от балластных компонентов и увеличения доли биохимически и физиологически-активных гуминовых и фульвокислот [5, 6].

Именно амфифильная природа гуминовых веществ обеспечивает их ремедиационный потенциал. Гуминовые молекулы имеют как полярные гидрофильные группы, так и неполярные гидрофобные группы. Полярные функциональные группы, особенно карбоксильные и фенольные, ответственны за ионный обмен и реакции комплексообразования/хелатирования с тяжелыми металлами. Неполярные гидрофобные сегменты гуминовых молекул способны взаимодействовать с органическими соединениями, такими как пестициды [7].

Кроме использования в сельском хозяйстве и природоохранных технологиях, имеется опыт применения гуминовых препаратов в медицине, косметологии, в промышленности. К примеру, еще в 1920-30-е годы было показано, что препараты, содержащие гуминовые вещества, улучшают электрические свойства свинцовых аккумуляторов в качестве расширителей отрицательных электродов [8, 9].

В последнее время интерес к полученным на основе природных полимеров гуминовым препаратам постоянно растет, поскольку их использование не наносит ущерба окружающей среде, что соответствует экологической парадигме современного развития общества. По оценкам экспертов, в 2019 г. мировой рынок ГП оценивался в 980 млн. долл. США, а к 2025 году его размер может достичь

1,38 млрд. долл. США. Основная доля ГП – до 80% – производится для использования в сельском хозяйстве [10]. Прогнозируется дальнейший рост спроса аграрной отрасли на гуминовые препараты в связи с развитием органического земледелия.

Несмотря на положительный рост рынка ГП, имеются причины, препятствующие его развитию. Прежде всего, это имеющиеся примеры несоответствия качества гуминовых препаратов, выпускаемых под различными торговыми марками и реализуемых на нерегулируемом рынке без каких-либо требований к стандартизации этих коммерческих продуктов. Вопросы необходимости стандартизации рынка ГП остаются актуальными для многих стран. В то же время, в некоторых странах, к примеру, в Испании, в соответствии с национальным законодательством ГП, получаемые при переработке торфа, бурого угля или Leonardita, должны содержать в своем составе: не менее 15% экстрагируемых щелочью гумусовых кислот (гуминовые и фульвокислоты) (*total humic extract* - общий гумусовый экстракт); не менее 7% гуминовых кислот. На этикетке обозначается содержание экстрагируемых щелочью гумусовых кислот (гуминовые и фульвокислоты), указывается количество гуминовых кислот, фульвокислот, а также содержание общего азота и калия (растворимый в воде K_2O) в случае превышения их значений более, чем 1% [11,12]. При этом следует отметить, что на законодательном уровне закреплена методика экстракции гумусовых кислот и определение содержания в растворе гуминовых кислот [13].

Для России остается открытым вопрос стандартизации методов исследования гуминовых препаратов, идентификации и унификации требований к товарной продукции. Существующие национальные стандарты, имеющие отношение к гуминовым препаратам, вызывают ряд вопросов. К примеру, ГОСТ Р 54221-2010 «Гуминовые препараты из бурых и окисленных каменных углей. Методы испытаний» устанавливает стандарт на следующие методы испытаний ГП: опре-

деление содержания влаги; определение зольности; определение содержания углерода и водорода; определение содержания азота; определение содержания щелочи; определение растворимости в воде; определение выхода свободных гуминовых кислот; пример определения биологической активности (пример тестирования на семенах огурцов) [14]. При определении основного показателя - выхода свободных гуминовых кислот – дается ссылка на действующий ГОСТ 9517-94 «Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот» [15]. Однако в соответствии с ГОСТ 9517 свободные гуминовые кислоты извлекаются из топлива (под топливом подразумевают бурые, окисленные каменные угли и лигниты) *однократной экстракцией 1%-ным раствором гидроксида натрия*, а ГОСТ Р 54221-2010 предусматривает для получения свободных гуминовых кислот *растворение* аналитической пробы препарата *в воде* (Таблица 1).

Таблица 1. Определение выхода свободных гуминовых кислот в соответствии с разными ГОСТами

ГОСТ	Определение выхода свободных гуминовых кислот
ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85) Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот <i>Дата введения 1997-01-01</i>	«Сущность метода заключается в однократной экстракции гуминовых кислот из аналитической пробы угля после удаления битумов 1%-ным раствором гидроксида натрия при нагревании , последующем осаждении гуминовых кислот избытком соляной кислоты и определении массы полученного осадка» [14]. ПРИЛОЖЕНИЕ (справочное) ТЕРМИНЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В СТАНДАРТЕ, И ПОЯСНЕНИЯ К НИМ: «Свободные гуминовые кислоты - гуминовые кислоты, извлекаемые из топлива однократной экстракцией 1%-ным раствором гидроксида натрия с последующим осаждением их минеральной кислотой» [14].
ГОСТ Р 54221-2010 Гуминовые препараты из бурых и окисленных каменных углей. Методы	«Сущность метода определения выхода свободных гуминовых кислот, в соответствии с <u>ГОСТ 9517</u> , заключается: для твердых и пастообразных ГП - в растворении в воде аналитической пробы ГП при нагревании , последующем осаждении гуминовых кислот избытком соляной кислоты

испытаний. Дата введения 2012-07-01	и определении массы полученного осадка, для жидких ГП - в осаждении гуминовых кислот избытком соляной кислоты и определении массы полученного осадка» [15].
--	---

Источник: Составлено на основе данных [14], [15].

Требует корректировки и ГОСТ Р 54249-2010 «Удобрения жидкие гуминовые на основе торфа. Технические условия» [16]. Обязательные требования к качеству продукции изложены в пункте 4 этого ГОСТа и должны соответствовать требованиям, указанным в таблице 1 данного документа. Копия этой таблицы приведена ниже (Таблица 2).

Таблица 2. Требования по показателям качества жидких гуминовых удобрений на основе торфа (копия таблицы 1 из ГОСТ Р 54249-2010)

Наименование показателя	Норма марок удобрений			Методы испытаний
	Марка А	Марка В	Марка С	
1. Внешний вид, цвет	Жидкость желтого, коричневого, черного цвета или их оттенков			
2 Запах	Без запаха или со слабым запахом			
3 Содержание водорастворимых гуминовых кислот, г/л	Менее 10,0	От 10 до 30	Более 30	ГОСТ 9517
4 Кислотность pH	В зависимости от назначения удобрения			ГОСТ 11623
5 Содержание микроэлементов: - аммиачного азота; - подвижных форм фосфора; - подвижных форм калия	В зависимости от назначения удобрения			ГОСТ 27894.3 ГОСТ 27894.5 ГОСТ 27894.6

Источник: ГОСТ Р 54249-2010 Удобрения жидкие гуминовые на основе торфа. Технические условия [16].

Как видно из таблицы, при определении содержания *водорастворимых гуминовых кислот* дана ссылка на ГОСТ 9517. Однако этот ГОСТ, как указано выше, устанавливает методы определения не водорастворимых гуминовых кислот, а выхода *свободных гуминовых кислот*, извлекаемых из топлива при экстракции гидроксидом натрия, а также *общего выхода гуминовых кислот*, получаемых при экстракции топлива щелочным раствором пиррофосфата натрия с

последующей экстракцией раствором гидроксида натрия [15]. Вызывает также сомнение представленный в таблице показатель «Содержание *микроэлементов*: аммиачного азота, подвижных форм фосфора, подвижных форм калия», поскольку азот, фосфор и калий являются не микро-, а макроэлементами.

Для совершенствования и развития рынка гуминовых препаратов в России целесообразно в ближайшее время определиться со *стандартизацией параметров качества* предлагаемой коммерческой продукции, а также со *стандартными методами количественного и качественного анализа для оценки этих параметров*. Это будет способствовать обеспечению потребителей надежной информацией для принятия решений об оптимальных технологиях применения соответствующих ГП.

В настоящее время большинство компаний предоставляют ограниченный анализ своей продукции на основе гуминовых веществ. Показатели качества оговариваются в ТУ (Технических Условиях) предприятия и в основном включают: цвет и внешний вид; влажность; зольность, содержание азота, фосфора, калия; содержание гуминовых кислот; иногда содержание микроэлементов. Однако имеются положительно зарекомендовавшие себя на рынке компании, производящие оценку качества своих препаратов в специализирующихся на исследовании гумусовых веществ научных лабораториях (к примеру, в лаборатории гуминовых веществ и минеральных соединений кафедры химии почв факультета почвоведения МГУ ими. М.В. Ломоносова). При этом производится комплексное изучение препаратов традиционными и современными инструментальными методами: определяется состав, свойства гуминовых веществ; особенности их химического строения; молекулярно-массовое распределение ГВ; состав и соотношение амфифильных (гидрофобных и гидрофильных) фракций; характер ИК, КР и ЯМР-спектров; физиологическая активность и др. Подобный опыт можно было бы учесть при создании профильных стандартов ГОСТ Р для оценки производимых в России гуминовых препаратов.

Этим вопросом могла бы заняться *специальная отраслевая ассоциация из представителей отрасли по производству ГП и ученых, изучающих особенности гуминовых веществ. Можно было бы ее назвать «Российская ассоциация производителей гуминовых препаратов»*. О необходимости создания подобной организации говорилось еще в 1990 г. в ходе проведения первой Всесоюзной конференции «Гуминовые вещества в биосфере. Народнохозяйственное значение и экологическая роль», организованной Московский университетом и Научным советом по проблемам почвоведения АН СССР: «...для успешного внедрения гуминовых препаратов в практику было бы целесообразно уже теперь приступить к формированию научно-производственной ассоциации практиков и ученых в области биогеохимии, экологии и физиологии гуминовых веществ» [17, с.4].

Примером деятельности аналогичной организации является созданная в США в 2010 году Ассоциация по торговле гуминовыми продуктами (АТГП) (The Humic Products Trade Association - НРТА). Цель АТГП – коммерческое продвижение продукции, получаемой на основе гумусовых кислот. Это достигается путем установления профессиональных стандартов для членов ассоциации, а также стандартов сертификации гуминовых препаратов. АТГП оказывает поддержку своим членам по вопросам нормативного и научного характера путем проведения различных тренингов, конференций, создания научно-исследовательских партнерств, передачи знаний, предоставления методических рекомендаций и активного участия в дальнейшей разработке продуктов, содержащих гуминовые вещества, их производстве и применении [18]. Важным достижением АТГП является разработка совместно с учеными стандартной процедуры анализа содержания гуминовых кислот и гидрофобных фульвокислот в коммерческих гуминовых препаратах, который в настоящее время используется членами ассоциации. В 2018 г. этот метод был принят Международной организацией по стандартизации (ИСО) в качестве международного стандарта

[19, 20].

Создание Российской ассоциации производителей гуминовых препаратов актуально в настоящее время. Разрабатывая совместно с научным сообществом документы национальной системы стандартизации в области производства и оборота гуминовых препаратов, оказывая содействие своим членам в расширении рынков сбыта продукции, эта ассоциация смогла бы взять на себя ответственность за будущее развитие гуминовой отрасли в целом.

Литература

1. Peña-Méndez E. M., Havel J. and Patočka J. Humic substances-compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine// Journal of Applied Biomedicine 3(1). January 2004, pp.13-24..
doi: 10.32725/jab.2005.002
2. Burdick Everette M. Commercial Humates for Agriculture and the Fertilizer Industry// Economic Botany. 1965. Vol. 19. No. 2. P. 152-156.
3. Burdick Everette M. 1961. Process for treating humus materials. U. S. Pat. 2,992,093. Режим доступа:
<https://patentimages.storage.googleapis.com/90/e0/5c/d9bf48266554d1/US2992093.pdf>).
4. Григорьева Е.Е. Реакционная способность гумусовых веществ // Вестник ЛГУ. 1980. № 9. Вып. 2. С. 117-118.
5. Степанов А.А., Шульга П.С., Госсе Д.Д., Смирнова М.Е. Применение природных гуматов для ремедиации загрязненных городских почв и стимулирования роста растений // Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение. 2018. № 2. С. 30-34.
6. Степанов А.А. Амфифильные фракции гуминовых веществ из препарата «Флексом» как стимуляторы роста растений// Сборник трудов V Всероссийской конференции «Гуминовые вещества в биосфере». Санкт-Петербург, 2010. С.451-

454.

7. Billingham K. Humic Products–Potential or Presumption for Agriculture; New South Wales Department of Primary Industries: Orange, NSW, Australia. 2012. Режим доступа: https://www.tocal.nsw.edu.au/__data/assets/pdf_file/0006/681675/humic-products.pdf.

8. Reinhardt W. L. 1931. Storage Battery. U.S. Pat. 1, 817, 846. Режим доступа: <https://patentimages.storage.googleapis.com/0a/26/b6/e906dfe1effd94/US1817846.pdf>.

9. Waksman S.A. Humus: origin, chemical composition, and importance in nature. Baltimore: The Williams & Wilkins company, 1938. 526 p.

10. Global Humic Acid Market Insights, Forecast to 2025. Mar 15, 2019 (The Express-wire via COMTEX). Режим доступа: <https://www.marketwatch.com/press-release/global-humic-acid-market-2019-with-top-countries-data-key-vendors-current-trends-challenges-drivers-opportunities-forecast-to-2025-2019-03-15>.

11. Real Decreto 999/2017, de 24 de noviembre, por el que se modifica el Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes. Режим доступа: <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2017-14332>.

12. Interview with D. Gregorio Murillo by the communications department of ACEA (Spanish Association of Manufacturers of Agronutrients). Режим доступа: <https://www.acidoshumicos.com/en/humic-acids-and-fulvic-acids/>.

13. Real Decreto 1110/1991, de 12 de julio, por el que se aprueban los métodos oficiales de análisis de productos orgánicos fertilizantes. 4. EXTRACTO HÚMICO TOTAL Y ÁCIDOS HÚMICOS (BOE n.º 170 de 17 de julio de 1991). Режим доступа: <https://www.boe.es/eli/es/rd/1991/07/12/1110>.

14. ГОСТ Р 54221-2010 Гуминовые препараты из бурых и окисленных каменных углей. Методы испытаний. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200084825>.

15. ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85) Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200024122>.
16. ГОСТ Р 54249-2010 Удобрения жидкие гуминовые на основе торфа. Технические условия. [Fertilizers liquid humin on the basis of peat. Specifications]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200084957>.
17. Гуминовые вещества в биосфере. М., Наука, 1993. 237 с.
18. The Humic Products Trade Association. Режим доступа: <https://www.humictrade.org/about-hpta/>.
19. ISO Approves HPTA Test Method as an International Standard. HPTA Association News. July 17, 2018. Режим доступа: <https://www.humictrade.org/wp-content/uploads/2018/07/ISO-Report-July-2018.pdf>.
20. ISO 19822:2018(en) Fertilizers and soil conditioners.— Determination of humic and hydrophobic fulvic acids concentrations in fertilizer materials. Режим доступа: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:19822:ed-1:v1:en>.

References

1. Peña-Méndez E. M., Havel J. and Patočka J. (2004). Humic substances-compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. Journal of Applied Biomedicine, vol. 3, pp.13-24.
doi: 10.32725/jab.2005.002
2. Burdick E. M. (1965). Commercial Humates for Agriculture and the Fertilizer Industry. Economic Botany, vol. 19, no 2, pp. 152-156.
3. Burdick E. M. (1961). Process for treating humus materials. U. S. Pat. 2,992,093. Access mode:
<https://patentimages.storage.googleapis.com/90/e0/5c/d9bf48266554d1/US2992093.pdf>.
4. Grigorieva, E. E. (1980). Reakcionnaya sposobnost gumusovykh veshestv [Reactive Ability of Humic Substances]. Vestnik LGU, no 9, issue 2, pp. 117-118.
5. Stepanov, A. A., Shulga, P.S., Gosse, D.D. and Smirnova, M.E. (2018). Primenenie

prirodnikh gumatov dlya remediatsii zagriaznennykh gorodskikh pochv y stimulirovaniya rosta rasteniy [Application of Natural Humates for Remediating Contaminated Urban Soils and Stimulating Plant Growth]. Vestnik Moskovskogo Universiteta, Series 17: Soil Science., no 2, pp. 30-34.

6. Stepanov, A. A. (2010). Amphiphilnye frakcii guminovykh veshestv iz preparata «Phleksom» kak stimulyatory rosta rasteniy [Amphiphilic Fractions of Humic Substances from the "Flexom" Preparation as Plant Growth Stimulators]. Proceedings of the Humic Substances in the Biosphere: 5th All-Russian Conference (Saint Petersburg, Russia, 2010), pp.451-454.

7. Billingham K. (2012). Humic Products–Potential or Presumption for Agriculture. New South Wales Department of Primary Industries: Orange, NSW, Australia. Access mode:

https://www.tocal.nsw.edu.au/__data/assets/pdf_file/0006/681675/humic-products.pdf.

8. Reinhardt W. L. (1931). Storage Battery. U.S. Pat. 1, 817, 846. Access mode: <https://patentimages.storage.googleapis.com/0a/26/b6/e906dfe1effd94/US1817846.pdf>.

9. Waksman S.A. (1938). Humus: origin, chemical composition, and importance in nature. Baltimore: The Williams & Wilkins company, 526 p.

10. Global Humic Acid Market Insights, Forecast to 2025. Mar 15, 2019 (The Expresswire via COMTEX). Access mode: <https://www.marketwatch.com/press-release/global-humic-acid-market-2019-with-top-countries-data-key-vendors-current-trends-challenges-drivers-opportunities-forecast-to-2025-2019-03-15>.

11. Real Decreto 999/2017, de 24 de noviembre, por el que se modifica el Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes. Access mode: <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2017-14332>.

12. Interview with D. Gregorio Murillo by the communications department of ACEA (Spanish Association of Manufacturers of Agronutrients). Access mode: <https://www.acidoshumicos.com/en/humic-acids-and-fulvic-acids/>.
13. Real Decreto 1110/1991, de 12 de julio, por el que se aprueban los métodos oficiales de análisis de productos orgánicos fertilizantes. 4. EXTRACTO HÚMICO TOTAL Y ÁCIDOS HÚMICOS (BOE n.º 170 de 17 de julio de 1991). Access mode: <https://www.boe.es/eli/es/rd/1991/07/12/1110>.
14. GOST R 54221-2010 Guminovye preparaty iz burykh y okislennykh kamennykh ugley. Metody ispytaniy [Humic Preparations from Brown and Oxidized Coal. Test Method]. Access mode: <http://docs.cntd.ru/document/1200084825/>.
15. GOST 9517-94 (ISO 5073-85) Toplivo tverdoe. Metody opredelenia vykhoda guminovykh kisloy [Solid Fuel. Methods for Determining the Yield of Humic Acids]. Access mode: <http://docs.cntd.ru/document/1200024122>.
16. GOST R 54249-2010 Udobrenia zhidkie guminovye na osnove torpha. Technicheskie uslovia [Liquid Humin Fertilizers on the Basis of Peat. Specifications]. Access mode: <http://docs.cntd.ru/document/1200084957>.
17. Huminovye vechestva v biosphere. (1993). [Humic Substances in the Biosphere]. M., Nauka, 237p.
18. The Humic Products Trade Association. Access mode: <https://www.humictrade.org/about-hpta/>.
19. ISO Approves HPTA Test Method as an International Standard. HPTA Association News. July 17, 2018. Access mode: <https://www.humictrade.org/wp-content/uploads/2018/07/ISO-Report-July-2018.pdf>.
20. ISO 19822:2018(en) Fertilizers and soil conditioners.— Determination of humic and hydrophobic fulvic acids concentrations in fertilizer materials. Access mode: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:19822:ed-1:v1:en>.