

УДК 543.641

DOI 10.17223/24135542/4/3

**Г.В. Ларина¹, Е.Б. Дайбова^{1,2},
Е.В. Кайгородов¹, Н.И. Косова^{2,3}, О.С. Андриенко³**

*¹Горно-Алтайский государственный университет
(г. Горно-Алтайск, Республика Алтай, Россия)*

*²ФАНО Сибирский научно-исследовательский институт
сельского хозяйства и торфа – филиал СФНЦА РАН (г. Томск, Россия)*

³Томский государственный университет (г. Томск, Россия)

Химический состав препаратов гуминовых кислот торфа Алтайской горной области

Работа выполнена в Проблемной лаборатории биогеоресурсов естественно-географического факультета Горно-Алтайского государственного университета при финансовой поддержке Минобрнауки РФ. Гос. задание № 01201458966.

Исследован групповой состав органического вещества торфа Горного Алтая, сформированного в разных климатических условиях. В работе впервые представлены результаты исследования состава и структурных фрагментов гуминовых кислот (ГК) горного торфа. Установлены снижение выхода гумусовых кислот и увеличение количества негидролизующего остатка в составе органического вещества низкогорного и высокогорного торфа. Элементный состав препаратов ГК низинного осокового и древесно-осокового торфа характеризуется соотношениями Н/С, большими единицы. Исследуемые препараты ГК имеют схожие спектры ЯМР ядер ¹³С ГК. Характерным признаком является наличие развитой алифатической части макромолекулы и ароматических фрагментов в составе ГК. Проведенное исследование показывает, что препараты гуминовых кислот торфа Алтайской горной области могут быть использованы в качестве перспективного материала для получения натуральных лекарственных препаратов для бальнеологических, медицинских и ветеринарных целей.

Ключевые слова: торф; органическое вещество; гуминовые кислоты; биологически активные гуминовые материалы.

Введение

При химической переработке торфа можно получать разнообразный спектр продукции для промышленности, сельского хозяйства и охраны окружающей среды. В настоящее время интенсивно развиваются химическая переработка и модификация торфяного сырья для медицины, бальнеологии и ветеринарии [1–5]. Ценность торфа как сырья для химической переработки во многом определяется его органической частью. Особенно торфа как органического сырья для химической переработки является зависимость его состава и свойств от природных условий его формирования. Исходной стадией исследования торфа в качестве сырьевого источни-

ка является количественное определение в нем содержания основных органических компонентов – группового состава органического вещества торфа [6].

Получение гуминовых материалов на основе переработки торфа требует детального изучения химического состава и молекулярной структуры различных органических компонентов торфа, в частности гуминовых кислот. Знание состава и структурных особенностей препаратов гуминовых кислот торфа является актуальным, так как позволяет управлять их свойствами в технологических процессах и целенаправленно использовать региональную торфяную базу. Гуминовые препараты, получаемые на основе переработки торфа, могут являться натуральными ингредиентами для ветеринарных, медицинских препаратов, продуктов функционального питания и биологически активных добавок. Гуминовые кислоты, представляющие собой природные высокомолекулярные системы нерегулярного строения, являются носителями биологической активности препаратов, получаемых из торфа [7–9]. Согласно исследованиям [10, 11], гуминовые препараты, полученные из торфа Северо-Восточной Алтайской провинции (Республика Алтай, Россия), проявили четко выраженную биологическую активность.

Целью работы являлось исследование группового состава органического вещества представительных видов торфа горного региона, выявление особенностей элементного и фрагментного состава препаратов гуминовых кислот осокового торфа близкой степени разложения и различных условий формирования в пределах Алтайской горной области, различающихся по абсолютной высоте над уровнем моря, геоморфологии, местным мезо- и микроклиматическим характеристикам [12].

Экспериментальная часть

Отбор проб. Пункты отбора торфяных проб выбирали в генетических центрах типовых участков. Образцы торфа отбирали торфяным буром ТБГ-1 через каждые 0,25 м на всю глубину торфяного профиля, до подстилающих пород. Каждый торфяной образец был составлен из 5 индивидуальных образцов. Индивидуальные пробы отбирали с участка площадью 5 м² с определенной глубины залегания. Из объединенного образца методом квартования был получен средний образец торфа для каждой из провинций № 1–3. Предварительно в результате проведенных экспедиционных исследований торфяно-болотных экосистем Баланака, Айгулакской и Южно-Чуйской было проведено послойное обследование торфяных профилей, установлены ботанический состав торфов и степень разложения. Отбор проб торфа проводился торфяным буром ТБГ-1. Ботанический состав торфа Восточной и Юго-Восточной Алтайских провинций определен канд. биол. наук И.И. Волковой, зав. лабораторией биогеоценологии НИИ ББ Томского государственного университета.

Аппаратура и материалы. Групповой анализ органического вещества торфа определен по методу Инсторфа [6].

Регистрацию спектров ГК торфа проводили на ИК-Фурье спектрометре «Nikolet 5700» с Raman модулем (Thermo Electron, США) в таблетках с KBr при соотношении 1:300 соответственно в интервале значений частоты от 400 до 4 000 см⁻¹ с компенсацией сигналов адсорбированной воды.

Элементный состав ГК определяли методом сжигания С, Н, N на анализаторе «Carlo Erba Strumentazione», модель 1106 (Италия).

Количественная характеристика фрагментного состава ГК определена методом ядерного магнитного резонанса ¹³C спектроскопии [9, 13]. Регистрацию спектров осуществляли на ЯМР-спектрометре DRX-500 фирмы Bruker с использованием Фурье-преобразования с накоплением. Статистическую обработку данных проводили согласно методике [14].

Результаты и их обсуждение

В качестве объектов исследования выбраны образцы представительного вида регионального торфа – осокового – разных физико-географических провинций Алтайской горной области с близкой степенью разложения (табл. 1).

Таблица 1
Ботанический состав и общетехнические характеристики торфа Алтайской горной области

№	Ботанический состав образцов торфа	Глубина залегания, см	Степень разложения R, %	Зольность А, %	pH
Северо-Восточная Алтайская провинция					
1	Торфяно-болотная экосистема (ТБЭС) Баланак. Низинный осоковый торф: Осока – 65%; Древесина – 10%; Хвощ – 15%; Вахта – 10%	225–250	40	44,8	5,8±0,1
Восточная Алтайская провинция					
2	Айгулакская ТБЭС. Низинный осоковый торф: Осока – 60%; Зеленые мхи – 15%; Древесина – 10%; Остатки трав – 10%	125–150	35	7,5	5,5±0,1
Юго-Восточная Алтайская провинция					
3	Южно-Чуйская ТБЭС. Низинный древесно-осоковый торф: Осока – 55%; Древесные остатки – 20%; Кустарнички – 15%; Остатки трав – 10%	80–105	35	6,2	4,3±0,1

Установленный ботанический состав исследуемых образцов торфа и их общетехнические характеристики представлены в табл. 1.

Установлено, что на химический состав и свойства торфа оказывают влияние подстилающие породы, рельеф, химический состав болотных вод, гидротермический режим и другие факторы [15]. Воздействие местных природных факторов оказывает влияние на интенсивность и направленность процессов гумификации, что проявляется в изменении группового состава органического вещества торфа исследуемых провинций (табл. 2). С изменением вертикальной поясности горного региона проявляется четкое снижение количества гуминовых кислот в составе органического вещества торфа – от 37,0% Северо-Восточной Алтайской провинции до 17,3% в торфе Юго-Восточной Алтайской провинции (Республика Алтай, Россия). В указанном направлении в составе торфа снижается содержание трудногидролизуемых веществ (преимущественно целлюлозы) и резко возрастает количество негидролизуемого остатка (в основном лигнина).

В этом же направлении наблюдаются уменьшение коэффициента увлажнения, при значительном положительном тренде наблюдаемых изменений температуры приземного воздуха, а также увеличение степени аридизации экосистем [12, 16].

Таблица 2

Групповой состав торфа Алтайской горной области

Образцы торфа	Процентное соотношение на органическое вещество торфа					
	Битумы	Водорастворимые вещества, легкогидролизуемые вещества	Гуминовые кислоты	Фульвовые кислоты	Трудногидролизуемые вещества	Негидролизуемый остаток
Северо-Восточная Алтайская провинция (низкогорная)						
ТБЭС Баланак	1,0	28,0	37,0	12,0	8,0	14,0
Восточная Алтайская провинция						
Ай-гулакская ТБЭС	3,0	33,9	35,6	11,3	3,5	12,7
Юго-Восточная Алтайская провинция						
Южно-Чуйская ТБЭС	3,4	29,8	17,3	8,3	1,4	39,8

Установлен элементный состав препаратов ГК, выделенных из торфа (табл. 3). Процентное содержание С, Н и N укладывается в пределы, определенные для гуминовых веществ [16, 17]. Повышенная насыщенность азотом проявляется для ГК высокогорного торфа (Юго-Восточной Алтайской провинции), что, возможно, связано с замедленным процес-

сом гумификации растений-торфообразователей в условиях Юго-Восточного Алтая [12].

Препараты ГК имеют отношение Н/С больше единицы (указанное также справедливо для других исследованных ГК горного торфа, $n = 30$), что свидетельствует о развитой алифатической части макромолекул ГК [9, 18]. Указанное подтверждается данными ЯМР-спектров ядер ^{13}C исследуемых ГК.

Таблица 3

Элементный состав препаратов ГК торфа Алтайской горной области

ГК торфа, №	Элементный состав, % на беззольную, безводную пробу				Отношение	
	С	Н	N	O	Н/С	С/N
1 (n=3)	48,91	5,34	2,85	42,27	1,30	20,41
2 (n=3)	54,08	5,43	2,88	36,88	1,20	21,28
3 (n=3)	54,41	6,64	3,89	34,66	1,45	16,13

Согласно данным ИК-спектроскопии ГК торфа Северо-Восточной Алтайской провинции, в препаратах ГК осокового торфа ТБЭС Баланак проявляются наиболее интенсивные полосы $1\ 150\text{--}1\ 000\ \text{см}^{-1}$ (C–O валентные и –ОН деформационные колебания спиртовых групп, алифатических простых эфирных группировок), полоса при $3\ 420\ \text{см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям групп –ОН, связанных межмолекулярными связями, полосы валентных колебаний алифатических групп при $2\ 920\ \text{см}^{-1}$ (группы –CH₃) и $2\ 850\ \text{см}^{-1}$ (группы –CH₂–). Наличие этих же групп подтверждается полосами деформационных колебаний при $1\ 454$ и $1\ 385\ \text{см}^{-1}$.

Несколько меньшей интенсивности проявляется полоса при $1\ 630\ \text{см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям C=C сопряженных групп в ароматических структурах. В качестве плеча выделена полоса при $1\ 700\text{--}1\ 725\ \text{см}^{-1}$ (валентные колебания группы C=O в ГК торфа, преимущественно –COOH групп). Относительные количества функциональных групп в составе ГК характеризуют спектральные коэффициенты, определяемые по отношению оптических плотностей полос поглощения [18, 19]. В структуре ГК осокового торфа Северо-Восточной Алтайской провинции преобладают спиртовые, эфирные группировки: $A_{1030}/A_{2920} = 1,69$ и гидроксильные группы: $A_{3400}/A_{2920} = 1,47$ относительно алифатических фрагментов.

Спиртовым и эфирным группировкам в ЯМР ядер ^{13}C ГК соответствует интервал (90–65 м.д.), который в ГК верхового торфа представлен, № согласно литературным данным, как правило, углеводными фрагментами [9, 13]. В исследуемых препаратах ГК низинного осокового торфа (ТБЭС Баланак) из данных ИК-спектроскопии и ЯМР ^{13}C спектроскопии следует, что в составе ГК доминируют спиртовые и эфирные группировки. С использованием методов одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C в работе [9] было установлено, что отсутствие «углеводных» корреляций в COSY-спектре ГК низинного тростниково-

осокового торфа согласуется с видом HSQC-спектра, в котором в «карбогидратной» области химических сдвигов наблюдаются только корреляции метиловых спиртов. Поэтому большая часть спектральной интенсивности, наблюдаемая в 1D ^{13}C ЯМР спектрах ГК низинных торфов в диапазоне, относимом к НСО группам, обусловлена присутствием большого количества метиловых эфиров [9].

Алифатические и ароматические фрагменты в составе макромолекул ГК представлены фактически в одинаковой степени: $A_{1630}/A_{2920} = 1,05$; в меньшем количестве присутствуют карбоксильные группы относительно алифатических фрагментов – $A_{1710}/A_{2920} = 0,86$. Указанные особенности состава препаратов ГК Северо-Восточной Алтайской провинции находят подтверждение в спектрах ЯМР ядер ^{13}C ГК (табл. 4). Спектроскопия ЯМР в жидкой фазе является информативным методом структурного исследования гуминовых веществ. Метод ЯМР-спектроскопии ядер ^{13}C позволяет количественно оценить содержание различных ароматических и алифатических структурных фрагментов ГК [20, 21].

Таблица 4

Относительное содержание атомов углерода в структурных фрагментах препаратов гуминовых кислот по данным ЯМР ^{13}C (% от С общ.)

Образцы препаратов ГК	С карбоксильный (180–160 ppm)	С ароматический (160–90 ppm)	С спиртовых и эфирных фрагментов, «углеводный» (90–65 ppm)	С алифатический (65–0 ppm)
Северо-Восточная Алтайская провинция				
№ 1	17	35	10	38
Восточная Алтайская провинция				
№ 2	13	40	14	34
Юго-Восточная Алтайская провинция				
№ 3	13	41	14	32

Фрагментный состав исследуемых препаратов ГК горных торфов характеризуется хорошо развитыми алкильными группировками – химический сдвиг (ХС) при 24–31 ppm, и концевыми метильными группами – ХС при 18–20 ppm. Содержание ароматического углерода и алифатического углерода приблизительно одинаково в ГК осокового низкогорного торфа (Северо-Восточная Алтайская провинция) – 35 и 38%. В препаратах ГК высокогорного осокового торфа наблюдается заметное снижение алифатических фрагментов до 34–32% при увеличении ароматических фрагментов до 40–41%.

В структуре всех трех представителей ГК хорошо выражен ароматический фрагментный состав: алкилзамещенные ароматические структуры и протонированные ароматические кольца, которым соответствует широкая полоса с двумя максимумами: 130 и 115 ppm. Область сигналов 170–187 ppm характеризует наличие в структуре препаратов ГК осокового тор-

фа –СООН групп, связанных с ароматическими кольцами ядра макромолекул гуминовых кислот C_{COOH} , и наличие арилэфирных группировок C_{COO-R} . Фактически остается неизменной доля спиртовых и эфирных фрагментов в области 90–65 ppm и доля карбоксильного углерода $C_{COO-H,R}$ (180–160 ppm) в структурных фрагментах препаратов ГК торфа.

Для гуминовых кислот торфа одного ботанического вида – осокового – в спектрах ЯМР ядер ^{13}C проявляются сигналы при одинаковых химических сдвигах. Имеется некоторое различие в интенсивности выделенных сигналов фрагментного состава ГК низкогорного и высокогорного торфа.

Таким образом, увеличение высотной поясности, переход от гумидных условий почвообразования к аридным, изменение биоклиматических показателей указанных физико-географических провинций Алтайской горной области находит определенное отражение в особенностях фрагментной структуры препаратов ГК исследуемых осокового и древесно-осокового торфа.

Заключение

Исследован состав органического вещества низинного осокового и древесно-осокового торфа различных физико-географических провинций Алтайской горной области. Установлены снижение выхода гумусовых и фульвовых кислот и увеличение количества негидролизуемого остатка в составе органического вещества низкогорного и высокогорного торфа. Элементный состав препаратов ГК низинного осокового и древесно-осокового торфа характеризуется соотношениями Н/С, большими единицы, что свидетельствует о наличии в указанных представителях хорошо развитых алифатических структур. Исследуемые препараты ГК имеют в целом схожие спектры ЯМР ядер ^{13}C ГК. Характерным признаком является наличие развитой алифатической части макромолекулы и ароматических фрагментов в составе ГК. В значительно меньшем количестве присутствуют карбоксильные группы, спиртовые и эфирные («углеводные») фрагменты.

Выражаем благодарность канд. хим. наук Т.В. Петренко (НИИ химии нефти СО РАН, г. Томск) за оказанную помощь в определении элементного состава исследуемых образцов гуминовых кислот; канд. хим. наук В.Д. Огородникову (НИИ химии нефти СО РАН, г. Томск) за помощь в определении фрагментного состава гуминовых кислот по данным ЯМР-спектроскопии ядер ^{13}C .

Литература

1. Бузлама А.В., Чернов Ю.Н., Сливкин А.И. Доклиническая оценка безопасности и репродуктивной токсичности солей гуминовых кислот // Научные ведомости. Сер. Медицина. Фармация. 2013. № 25 (168), вып. 24. С. 192–197.
2. Бузлама А.В. Анализ фармакологических свойств, механизмов действия и перспектив применения гуминовых веществ в медицине / А.В. Бузлама, Ю.Н. Чернов // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2010. Т. 73, № 9. С. 43–48.

3. Бамбалов Н.Н. Использование торфа в качестве органического сырья для химической переработки // Химия твердого топлива. 2012. № 5. С. 6–12.
4. Наумова Г.В., Томсон А.Э., Радчиков В.Ф., Жмакова Н.А., Макарова Н.Л., Овчинникова Т.Ф., Козинец А.И. Эффективность использования нового консерванта плющеного зерна «Гумоплюс» // Природопользование. 2013. Вып. 24. С. 123–128.
5. Савельева А.В., Юдина Н.В., Мальцева Е.В. Получение модифицированных торфяных гуминовых препаратов, обогащенных биофильными элементами // Проблемы изучения и использования торфяных ресурсов Сибири : материалы Второй междунар. науч.-практич. конф. (18–21 августа 2014 г., г. Томск, Россия). Томск : Изд-во ООО «РГ «Графика», 2014. С. 210–214.
6. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. Минск : Наука и техника, 1975. 319 с.
7. Dubey S., Rai L. Heavy metal toxicity in a N₂-fixing cyanobacterium, *Anabaena doliolum*: regulation of toxicity by certain environmental factors // Biomed. Environ. Sci. 1990. № 2. P. 240–249.
8. Kuhnert M., Fuchs V., Golbs S. Pharmacologic and toxicologic properties of humic acids and their activity profile for veterinary medicine therapy // Dtsch. Tierarztl. Wochenschr. 1989. № 1. P. 3–10.
9. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... д-ра хим. наук. М., 2000.
10. Бессонова Н., Ларина Г., Петрусева Н., Инишева Л., Шурова М. Применение природного гуминового препарата для улучшения продуктивности маралов Горного Алтая // Вестник РАСХН. 2010. № 6. С. 62.
11. Рожанская О., Инишева Л., Ларина Г. Биологическая активность гуминовых кислот низинных торфов в культуре *in vitro* // Сибирский вестник сельскохозяйственной науки. 2013. № 3. С. 20–26.
12. Sukhova M. Ecological and climatological potential of mountain landscape for recreation and life and activity of Altai and Sayan inhabitants // World Applied Sciences Journal. 2013. Vol. 26, № 9. P. 1252–1257.
13. Калабин Г., Каницкая Л., Кушнарев Д. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М. : Химия, 2000. 408 с.
14. Дмитриев Е. Математические методы в почвоведении. М. : МГУ, 1971. 231 с.
15. Vambalov N., Smirnova V. Physical, chemical and biological processes in soils. Poznan, 2011. P. 165.
16. Kleinhempel D. Ein Beitrag zur Theorie des Huminstoffzustandes // Albrecht-Thaer-Archiv. Vol. 14, № 1. 1970. S. 14.
17. Brady N., Wail R. The Nature and Properties of Soil // 13th ed. New 00458: Upper Saddle River. 2002. P. 960.
18. Orlov D. Humic acids of soil and common humification theory. Moscow : Moscow State University, 1990. P. 325.
19. Бабушкин А.А., Бажулин П.А., Королев Ф.А. Методы спектрального анализа. М. : Изд-во МГУ, 1962. 509 с.
20. Preston C. Application of NMR to soil organic matter analysis: History and prospects, Soil Science. 1996. Vol. 161. P. 144–166.
21. Wilson M. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to the study of the structure of soilorganic matter // J. Soil. Sci. 1981. № 2. P. 167–174.

Авторский коллектив:

Косова Наталья Ивановна, канд. хим. наук, старший научный сотрудник Инновационно-технологического центра СФТИ ТГУ (г. Томск, Россия). E-mail: kosovanatalia@yandex.ru

Ларина Галина Васильевна, канд. хим. наук, доцент Горно-Алтайского государственного университета (г. Горно-Алтайск, Россия). E-mail: gal29977787@yandex.ru

Кайгородов Евгений Владимирович, канд. физ.-мат. наук, доцент Горно-Алтайского государственного университета (г. Горно-Алтайск, Россия). E-mail: gazetaintegral@gmail.com

Дайбова Елена Борисовна, канд. хим. наук, заведующая Лабораторно-аналитическим центром ФАНО Сибирского научно-исследовательского института сельского хозяйства и торфа – филиала СФНЦА РАН (г. Томск, Россия). E-mail: edaibova@yandex.ru

Андриенко Олег Семёнович, канд. хим. наук, старший научный сотрудник Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: aos@iao.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 2 (4), 24-34. DOI: 10.17223/24135542/4/3

**G.V. Larina¹, E.B. Daibova^{1,2},
E.V. Kaigorodov¹, N.I. Kosova^{2,3,4}, O.S. Andrienko⁵**

¹*Gorno-Altai State University (Gorno-Altai, Russian Federation)*

²*Siberian Federal Scientific Centre of Agro-Bio Technologies
of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation)*

³*Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation)*

⁴*Tambov State University named after G.R. Derzhavin (Tambov, Russian Federation)*

⁵*Institute of Atmospheric Optics named after V.E. Zuev, Russian Academy of Sciences
(Tomsk, Russian Federation)*

The Chemical Composition of Preparations of Humic Acids of Peat of Altai Mountain Region

A characteristic feature of peat as a raw source is the dependence of its composition and properties on the natural settings. The research on a group composition of organic matter including the representative kinds of peat of various physical and geographical provinces of Gorny Altai has been carried out. A decrease in quantity indicators of humic acids, hardly hydrolyzed substances and an increase in the composition of the non-hydrolyzed residue in high-mountainous peats were identified.

The group composition of organic substance of peat of the Altai mountains formed in different climatic conditions was investigated. Knowledge of the composition and structural characteristics of the humic acids drugs of peat is relevant, as it allows you to manage their properties in the technological processes and targeted use of regional peat base. Humic products derived from the processing of peat, can be natural ingredients for veterinary medicines, functional food and dietary supplements. Humic acids which are natural macromolecular systems of irregular structure, are carriers of biological activity of drugs derived from peat. According to studies of humic drugs produced from peat of the North-Eastern Altai province (Altai Republic, Russia), showed a pronounced biological activity. The work for the first time presents the results of a study of the composition of medicinal products of humic acids (ha) mining of peat.

The composition of organic matter sedge and wood-sedge peat of different physico-geographical provinces of Altai mountain region was studied. A reduction in the yield of humic acids (ha and FA) and the increase in the number of non-hydrolyzed residue in the composition of organic matter of lowland and highland peat. The elemental composition of the drugs of GK sedge and wood-sedge peat is characterized by the ratios H/C greater than 1 that characterizes the presence of these representatives are well developed aliphatic structures. Investigational drugs, GK are in General similar to the NMR spectra of ¹³C nuclei of GK. Characteristic features are the presence of well-developed aliphatic part and an aromatic macromolecule fragments in the composition of GK. The carboxyl groups and ether alcohol ("carbohydrate") fragments present in much smaller quantity. A reduction in the yield

of humic acids and an increase in the number of non-hydrolyzed residue balance in the composition of organic matter of lowland and highland peat were identified.

The element data analysis, IR-spectroscopy findings and NMR-spectroscopy of kernels ^{13}C of humic acids have allowed to reveal a similar basis and specific features of the structural organization of the humic acids drugs extracted from the peat of various physical and geographical provinces of the Altai mountain area.

Keywords: peat; organic matter; humic acids; humic biologically active materials.

References

1. Buzlama A.V., Chernov Yu.N., Sliykin A.I. Preclinical studies of safety and reproductive toxicity of humic acid salts. *Nauchnye vedomosti. Seriya Medicina. Farmaciya*. 2013;25(24):192-197. In Russian
2. Buzlama A.V., Chernov Yu.N. Humic substances: pharmacological properties, mechanisms of action, and prospects for use in medicine. *Experimental and Clinical Pharmacology*. 2010;73(9):43-48. In Russian
3. Bambalov N.N. *Ispolzovanie torfa v kachestve organicheskogo syrya dlya khimicheskoy pererabotki*. Solid fuel chemistry. 2012;5:6-12. In Russian
4. Naumova G.V., Tomson A.E., Radchikov V.F., Zhmakova N.A., Makarova N.L., Ovchinnikova T.F., Kozinec A.I. *Effectivnost' ispolzovaniya novogo konservanta plushchenogo zerna "Gumoplus"*. *Prirodopolzovanie*. 2013;24:123-128. In Russian
5. Savel'eva A.V., Udina N.V., Malceva E.V. Poluchenie modifitsirovannykh torfyanikh guminovykh preparatov, obogashchennykh biofilnymi elementami [Preparation of modified peat humic substancesbiophil elements enriched]. In: Problemy izucheniya i ispolzovaniya torfyanikh resursov Sibiri. Materialy II Mezhdunarodnoy nauch.-prakticheskoi konf. [Problems of The study and use of peat resources in Siberia. Proc.of the Inter.Sci. Conf. (Tomsk, Russia, 18-21 August, 2014)]. Tomsk: LTD Grafika Pblisher; 2014. pp. 210-208. In Russian
6. Lishtvan I.I., Korol N.T. The main properties of peat and methods of their determination. Minsk: Scienceand Technology, 1975. P. 319.
7. Dubey S., Rai L. Heavy metal toxicityina N2-fixingcyanobacterium, *Anabaenadiolium*: regulation of toxicity by certain environmental factors. *Biomed. Environ. Sci*. 1990;2:240–249.
8. Kuhnert M., Fuchs V., Golbs S. Pharmacologic and toxicologic properties of humic acids and their activity profile for veterinary medicine therapy. *Dtsch. Tierarzl. Wochenschr*. 1989;1:3–10.
9. Perminova I.V. *Analysis, classification and prediction of the properties of humic acids* [Thesis for the degree of Doctor of Science]. Moscow; 2000. In Russian
10. Bessonova N.M., Larina G.V., Petruseva N.S., Inisheva L.I., Shurova M.V. Application of natural humic preparation for improving maral productivity in mountain Altai. *Herald of the RAAS*. 2010;6:62. In Russian
11. Rozhanskaya O.A., Inisheva L.I., Larina G.V. Biological activity of lowland peat humic acids in plant tissue cultures. *Siberian Bulletin of agricultural science*. 2013;3:20–27. In Russian
12. Sukhova M. Ecological and climatological potential of mountain landscape for recreation and life and activity of Altai and Sayanihabitants. *World Applied Sciences Journal*. 2013;26(9):1252 – 1257. In Russian
13. Kalabin G., Kanicka L., Kushnarev D. Kolichestvenaya spektroskopiya YaMR prirodnogo organicheskogo syrya i produktov ego pererabotki [Quantitative NMR spectroscopy of natural organic raw materials and products of its processing]. Moscow.: Chemistry; 2000. 408 p. In Russian

14. Dmitriev E. Matematicheskie metody v pochvovedenii [Mathematical methods in soil science]. Moscow.: MSU.; 1971. 231 p. In Russian
15. Bambalov N., Smirnova V. Physical, chemical and biological processes in soils. Poznan; 2011. 165 p.
16. Kleinhempel D. Einbeitragzurtheorie des huminstoffzusstandes. *Albrecht-Thaer-Archiv*. 1970;14(1):14.
17. Brady N., Wail R. The Nature and Properties of Soil. 13th ed. New 00458: Upper Saddle River.; 2002. P. 960.
18. Orlov D. Gumusovye kisloty pochv i obshchaya teoriya gumifikacii [Humic acids of soil and common humification theory]. Moscow: Moscow State University.; 1990. P. 325. In Russian
19. Babushkin A.A., Bazhulin P.A., Korolev F.A. Metody spectralnogo analiza [Methods of spectral analysis]. Moscow.: MGU.; 1962. P. 509. In Russian
20. Preston C. Application of NMR to soil organic matter analysis: History and prospects, *Soil Science*. 161. 1996. P.144–166.
21. Wilson M. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to the study of the structure of soilorganic matter. *Journal of Soil Science*. 1981;2:167–174.

Information about authors:

Kosova Natalia I., PhD, senior researcher, Innovation and Technology Center Siberian Phisico-Technical Institute, National research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: kosovanatalia@yandex.ru

Larina Galina V., PhD, Associate Professor, Gorno-Altai State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: gal29977787@yandex.ru

Kaygorodov Evgeny V., Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor, Gorno-Altai State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: gazetaintegral@gmail.com

Daybova Elena B., PhD, Head of the laboratory and analytical center, Siberian Federal Scientific Centre of Agro-Bio Technologies of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: edaibova@yandex.ru

Andrienko Oleg S., PhD, senior researcher, Institute of Atmospheric Optics named after V.E. Zuev, Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: aos@iao.ru