

INCREASING THE BIOLOGICAL ACTIVITY OF HUMIC COMPOUNDS BY MODIFYING THEM UNDER VARIOUS CONDITIONS

U.Zh. Dzhusipbekov, G.O. Nurgalieva, Z.K. Bayakhmetova*, E.A. Tussupkaliev, A.K. Shakirova, D. Duisenbai, U.B. Aksakalova, A.N. Altyruova

JSC A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: zamirabkz@mail.ru

Abstract. *Introduction.* Humic substances are multifunctional organic compounds; modification of their macromolecules allows obtaining new compounds with tailored properties and diverse compositions. Research is ongoing, but harsh conditions often lead to structural degradation. Therefore, chemical modification of humic compounds under mild conditions using affordable reagents is relevant for improving properties and expanding applications. The aim is to study the influence of various factors on obtaining new compounds through the interaction of sodium humate and aluminum orthophosphate. *Methods.* Standard methods, functional and X-ray diffraction analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy. *Results and Discussion.* The study determined the dependence of the modification process of sodium humate derived from lignite with aluminum orthophosphate on the ratio of initial substances, temperature, and time. Analysis showed that by changing the solid-to-liquid ratio from 1:5 to 1:15, temperature from 20°C to 80°C, and time from 10 to 120 minutes, the yield of humic acids increases to 4.20%, N content – to 1.15%, P₂O₅ – to 31.18%, COOH groups – to 1.91 mmol/g, OHphen. – to 1.01 mmol/g, and static exchange capacity – to 14.73 mg-eq/g. *Conclusion.* It was found that the interaction of sodium humate with aluminum orthophosphate involves ion exchange and complexation reactions. The resulting organomineral compounds exhibit increased content of acidic groups, humic acids, phosphorus, and nitrogen. Chemical modification of humates with phosphates of varying basicity under mild conditions can produce humate-containing preparations with high biological activity and efficiency for use in agriculture, industry, and environmental purposes.

Keywords: humic acids, aluminum orthophosphate, acidic groups, modified humate, organomineral compounds, biological activity

Dzhussipbekov Umirzak Zhumasilovich	Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: jussipbekov@mail.ru
Nurgalieva Gulzipa Oryntaevna	Doctor of Chemical Sciences, e-mail: N_gulzipa@mail.ru
Bayakhmetova Zamira Kenesbekovna	Candidate of Chemical Sciences, e-mail: zamirabkz@mail.ru
Tussupkaliev Ersin Adietovich	Candidate of technical Sciences, e-mail: t_ersin@mail.ru
Shakirova Ainur Kyzyrbekovna	Candidate of Chemical Sciences, e-mail: Sh_ainura1029@mail.ru
Duisenbai Dulat	Junior researcher, e-mail: dulat_211@mail.ru
Aksakalova Ulzhan Bagzhanovna	Engineer, e-mail: ulzhan.9494@mail.ru
Altyruova Alina Nurbaevna	Engineer, e-mail: aaltyruova@gmail.com

Citation: Dzhusipbekov U.Zh., Nurgalieva G.O., Bayakhmetova Z.K., Tussupkaliev E.A., Shakirova A.K., Duisenbai D., Aksakalova U.B., Altyruova A.N. Increasing the biological activity of humic compounds by modifying them under various conditions. *Chem. J. Kaz.*, **2025**, 2(90), 42-51. (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2025-2.2710-1185.21>

ӘРТҮРЛІ ЖАҒДАЙДА ГУМИНДІ ҚОСЫЛЫСТАРДЫ ТҮРЛЕНДІРУ АРҚЫЛЫ БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІН АРТТЫРУ

**Ө.Ж. Жүсіпбеков, Г.О. Нұрғалиева, З.К. Баяхметова*, Е.Ә. Түсіпқалиев,
А.Қ. Шакирова, Д. Дүйсенбай, У.Б. Ақсақалова, А.Н. Алтыруова**

Ө.Б.Бектұров атындағы химия ғылымдары институты АҚ, Алматы, Қазақстан

*E-mail: zamirabkz@mail.ru

Түйіндемесі. *Kіріспе.* Гуминді заттар көп функциялы органикалық қосылыстар болғандықтан, олардың макромолекуласын түрлендіру арқылы қасиеттері белгіленген, құрамы әртүрлі жаңа қосылыстар алуға болады. Бұл бағытта зерттеулер жүргізілуде, бірақ түрлендіру көбінесе қатаң жағдайларда жүргізілетіндіктен, олардың құрылымының ыдырауына әкеледі. Осыған байланысты гуминді қосылыстарды жұмсақ жағдайда қолжетімді және арзан реагенттерді пайдалану арқылы химиялық түрлендіру негізінде қасиеттері жақсартылған және олардың қолдану аясын кеңейтетін бағытта зерттеулер жүргізу өзекті болып табылады. *Жұмыстың мақсаты* натрий гуматы мен алюминий ортофосфатын әрекеттестіру арқылы жаңа қосылыстарды алу үдерісіне әртүрлі факторлардың әсерін зерттеу. *Әдістер.* Стандартты әдістемелер, функционалдық және рентгенфазалық талдау, инфрақызыл-Фурье-спектроскопия. *Нәтижелер мен талқылау.* Зерттеу барысында алюминий ортофосфатымен қоңыр көмірден алынған натрий гуматын түрлендіру үдерісінің бастапқы заттардың қатынастарына, температура мен уақытқа тәуелділігі анықталды. Тәжірибе кезінде алынған мәліметтерді талдау қатты:сұйық (Қ:С) қатынасын 1:5-тен 1:15-ке, температураны 20°C-тан 80°C-қа, ал уақытты 10-нан 120 минутқа өзгерткенде синтезделген заттардың құрамындағы гумин қышқылдарының шығымы 4.20%-ға, N мөлшері – 1.15%-ға, P₂O₅ – 31.18%-ға, COOH-топтарының саны – 1.91 ммоль/г, OH_{фен.} – 1.01 ммоль/г, ал статикалық алмасу сыйымдылығы – 14.73 мг-экв/г дейін артатындығын байқатты. *Қорытынды.* Жүргізілген зерттеулердің негізінде натрий гуматы алюминий ортофосфатымен әрекеттескенде ион алмасу және кешен түзу реакцияларының жүретіндігі анықталып, түзілген органоминаралдық қосылыстардың құрамындағы қышқылды топтардың, гумин қышқылдарының, фосфор мен азоттың мөлшерлерінің жоғарлайтындығы айқындалды. Гуматтарды негізділігі әртүрлі фосфаттармен жұмсақ жағдайда химиялық түрлендіру арқылы биологиялық белсенділігі мен тиімділігі жоғары құрамында гуматы бар препараттарды алуға және бұларды ауыл шаруашылығында, өндірістің әртүрлі салаларында және экологиялық мақсаттарға пайдалануға болатындығы көрсетілді.

Түйін сөздер: гумин қышқылдары, алюминий ортофосфаты, қышқылды топтар, түрлендірілген гумат, органоминаралдық қосылыстар, биологиялық белсенділік

Жүсіпбеков Өмірзақ Жұмасілұлы	<i>Техника ғылымдарының докторы, профессор</i>
Нұрғалиева Гулзипа Орынтайқызы	<i>Химия ғылымдарының докторы</i>
Баяхметова Замира Кеңесбекқызы	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
Түсіпқалиев Еркін Әдиетұлы	<i>Техника ғылымдарының кандидаты</i>
Шакирова Айнұр Қызырбекқызы	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
Дүйсенбай Дулат	<i>Кіші ғылыми қызметкер</i>
Ақсақалова Ұлжан Бағжанқызы	<i>Инженер</i>
Алтыруова Алина Нұрбайқызы	<i>Инженер</i>

1. Кіріспе

Қазіргі уақытта ғылыми әдебиеттерде гумин қышқылдарының (ГҚ) құрылымы мен физика-химиялық қасиеттерін модельдеу бойынша көптеген шолулар, сондай-ақ ГҚ органикалық және бейорганикалық заттармен байланысуын және оларды түрлендіру әдістерін зерттеуге көп көңіл бөлінуде. Гумин қышқылдары – шымтезек, қоңыр және тотыққан көмірлерде, топырақта және түп шөгінділерінде болатын тұрақсыз

құрылымды табиғи жоғары молекулалы қосылыстар. Әртүрлі көздерден алынған ГҚ элементтік құрамымен, конденсация дәрежесімен, ароматты ядролардың орын басуымен, гидрофильді және гидрофобты фрагменттердің қатынасымен ерекшеленеді [1, 2]. Зерттеушілердің үлкен қызығушылығы ГҚ химиялық түрленуіне бағытталған, бұл әдіс бастапқы ГҚ қасиеттерінен өзгеше қасиеттері бар препараттарды алуға мүмкіндік береді. Химиялық түрлендіруде функционалдық топ құрамын өзгерту арқылы сорбцияға қабілеттілікті, биологиялық белсенділікті арттыруға, тотығу-тотықсыздану қасиеттерін реттеуге болады [3]. ГҚ түрленуін құрылымды зерттеу үшін қолдануға болады. Түрлендіру үшін әртүрлі реакциялар қолданылады, мысалы, тотықсыздану, гидролиз, алкилдеу, ацилдену және т.б. ГҚ гидробромдау реакцияларын жүргізу және олардың құрылымына құрамында индол бар фрагменттерді енгізу оның биологиялық белсенділігінің ұлғаюына ықпал етеді [4, 5]. [6] жұмыста табиғи және түрлендірілген гумин қышқылдарының биологиялық белсенділігі зерттеліп, бастапқы гумин қышқылдарымен салыстырғанда калий перманганатымен тотыққан гумин қышқылдары, сонымен қатар метилалкилленген гумин қышқылдары ең тиімді екендігі көрсетілген. Авторлар [7, 8] гумин қышқылдарының сутегі асқын тотығымен H_2O_2 тотығуы карбонил, карбоксил және құрамында алкил фрагменттері бар оттегінің мөлшерін көбейтетіндігін және түрленген қышқылдардың металл иондарына (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}) сорбциялық қабілеті артатындығын анықтаған. Сутегі асқын тотығымен түрлендіру бастапқымен салыстырғанда гумин қышқылдарындағы парамагниттік қосылыстардың мөлшерін төмендетеді.

Ғылыми әдебиеттертерді талдау гуминді қосылыстарды түрлендіру оның құрылымы мен қасиеттерін өзгертетіндігін және қасиеттері бөлек жаңа заттарды алуға болатындығын көрсетті. Сондықтан, бұл жұмыстың мақсаты: натрий гуматы мен алюминий ортофосфатын әрекеттестіру арқылы жаңа қосылыстарды алу үдерісіне әртүрлі факторлардың әсерін зерттеу.

2. Тәжірибелік бөлім

Тәжірибеде Алматы облысындағы Ойқарағай кен орнының қоңыр көмірінен бөлінген натрий гуматы (ГҚ шығымы NA^{daf} – 45.15%; күлділігі A^{a} – 28.51%; ылғалдылығы W^{a} – 10.32%) және алюминийдің ортофосфаты (P_2O_5 – 44.6%; Al_2O_3 – 32.0%) қолданылды.

1.5%-дық натрий гуматы мен алюминий ортофосфатының әрекеттесуі химиялық ыдыста қатты және сұйық (Қ:С) Қ:С=1:5÷15 қатынасында 20-80°C аралығында 10-120 мин жүргізілді. Түзілген жаңа заттардың құрамындағы гумин қышқылдарының, фосфор және азоттың, қышқылды топтардың – COOH пен фенолды гидроксилдің ($\text{OH}_{\text{фен.}}$) мөлшерлері, статикалық алмасу сыйымдылығы (САС) химиялық әдістермен [9-12] анықталды.

ИҚ-спектроскопиялық зерттеу «ThermoElectron» ИҚ-Фурье-спектрометрінде (Nicolet 5700, АҚШ) $4000-400\text{ см}^{-1}$ толқындар диапазонында жүргізіліп, ИҚ-спектрлердегі жұтылу жолақтары әдеби деректер [13, 14] бойынша талданды. Синтезделген заттардың фазалық құрамы ток күші 40 мА және кернеуі 40 кВ кезінде «DW-XRD-27» дифрактометрінде (Cu-сәулелену) анықталды [15].

3. Нәтижелер және оларды талқылау

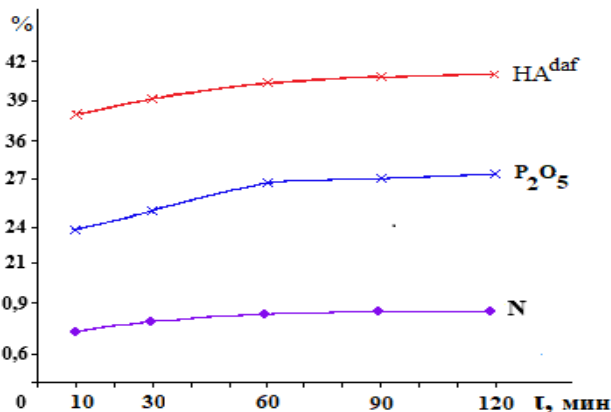
Натрий гуматын алюминий ортофосфатымен түрлендіргенде олардың жүйедегі қатынасын және температураны өзгерту ГҚ, фосфор мен азоттың мөлшерлеріне әртүрлі әсер ететіні анықталды. Тәжірибе нәтижелері (кесте) Қ:С қатынасын 1:5-тен 1:15-ке жоғарылатқанда температураға байланыссыз фосфордың мөлшері азайып, ал ГҚ шығымы мен азоттың мөлшері артатындығын көрсетті. Мысалы, 60°C-та 60 минутта Қ:С қатынасы 1:5-тен 1:15-ке өзгергенде P_2O_5 мөлшері 34.79-дан 30.17%-ға кемиді, HA^{daf} – 32.90-нан 42.90%-ға, N – 0.93-тен 1.00%-ға жоғарылайды. Температураны 20°C-тан 80°C-қа жоғарылатқанда Қ:С қатынасына байланыссыз фосфор мөлшері 26.68-ден 31.81%-ға, ГҚ шығымы – 40.30-дан 44.20%-ға және азот мөлшері –0.82-ден 1.15%-ға артады (кесте, Қ:С=1:15).

Кесте – Қ:С қатынасы мен температураға байланысты фосфор, гумин қышқылдардың шығымы және азот мөлшерлерінің көрсеткіштері

T, °C	Қ:С			
	1:5	1:7	1:10	1:15
Фосфор мөлшері, %				
20	30.70	29.21	27.64	26.68
40	32.64	30.99	29.36	28.24
60	34.79	33.07	31.36	30.17
80	37.18	35.08	33.07	31.81
Гумин қышқылдардың шығымы, %				
20	29.70	33.60	38.65	40.30
40	31.26	35.62	39.89	41.60
60	32.90	36.91	41.00	42.90
80	34.23	38.29	42.22	44.20
Азот мөлшері, %				
20	0.69	0.72	0.76	0.82
40	0.80	0.83	0.86	0.89
60	0.93	0.95	0.98	1.00
80	1.07	1.10	1.15	1.15

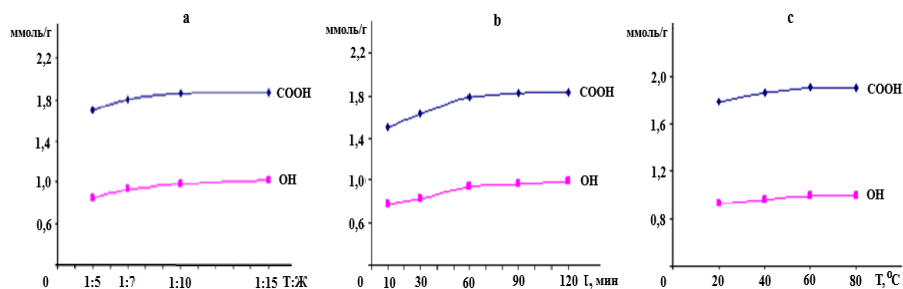
Алынған нәтижелер (1-сурет) Қ:С қатынасына қарамастан барлық температура мәндерінде уақыттың 10-нан 120 минутқа дейін артуы HA^{daf} ,

P_2O_5 және N мәндерінің жоғарылайтындығын байқатты. Мәселен, $K:C=1:15$, температура $20^\circ C$ -та N мөлшері 0.85%-ға, P_2O_5 – 27.21%-ға, HA^{daf} – 41.00%-ға өседі.

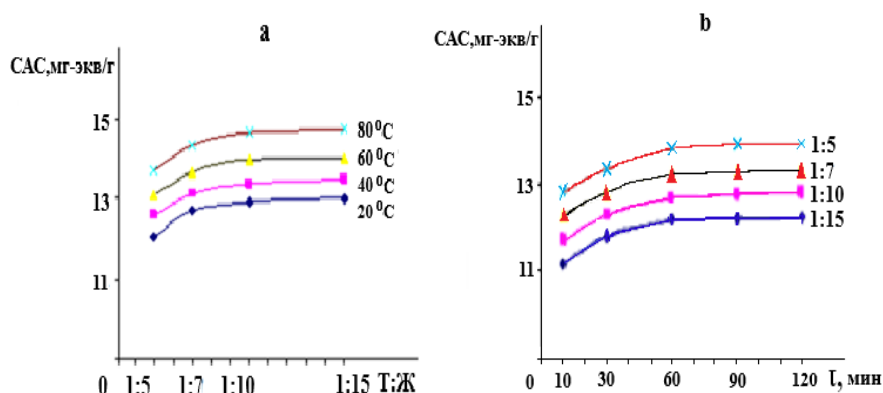


Сурет 1 – ГҚ шығымы, фосфор және азот мөлшерлеріне уақыттың әсері

ГҚ құрамына әртүрлі функционалдық топтар (гидроксил, карбоксил, карбонил, фенолды гидроксил, хинон-, азот- пен күкірті бар және т.б.) кіретін полидисперсті макромолекулалар болғандықтан көп мақсатта қолданылады [1, 2, 4]. $COOH$ және $OH_{фен.}$ – топтары гуминді қосылыстардың тығайтқыштық, өсімдіктің өсуін тездеткіштік, антиоксиданттық қабілеттерін, ал статикалық алмасу сыйымдылығы сорбцияға бейімділігін сипаттайды. 2- және 3-суреттегі мәліметтер $K:C$ қатынасын, уақыт пен температураны жоғарылатқанда осы көрсеткіштердің өсетінін көрсетті. Мәселен, $COOH$ -топтардың мөлшері 1.50-тен 1.91 ммоль/г, ал $OH_{фен.}$ – 0.78-тен 1.01 ммоль/г, ал CAC – 11.18-ден 14.73 мг-экв/г болады. Демек, синтезделген құрамында гуматы бар қосылыстардың қасиеттерінің жақсарғандығы байқалды.



Сурет 2 – Қышқылды топтардың мөлшерінің $K:C$ қатынасына (а), уақытқа (b) және температураға (c) тәуелділігі.

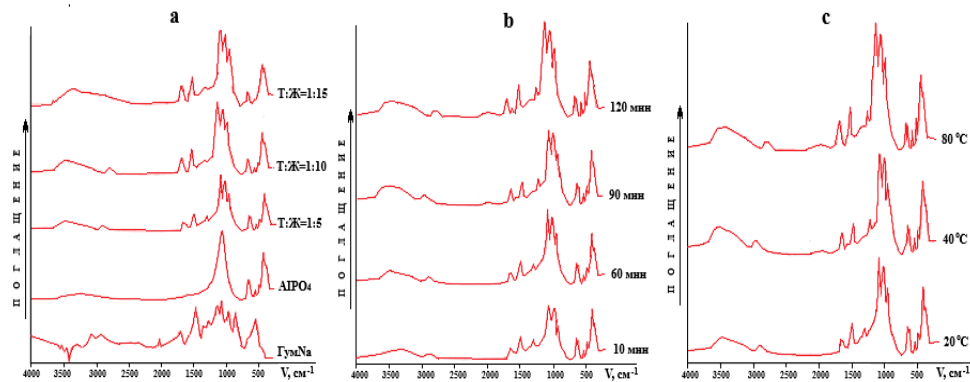


Сурет 3 – Өнімнің статикалық алмасу сыйымдылығына температура мен Қ:С қатынасының (а) және уақыттың (б) әсері

Түрлендірілген гуматтың ИҚ-спектрлерінде бастапқы реагенттермен салыстырғанда өзгерістер болатындығы анықталды (4-сурет). ИҚ-спектр нәтижелері натрий гуматын алюминий ортофосфатымен түрлендіргенде жаңа қосылыстардың түзілуі жұтылу жолақтарының өзгеруіне әсер ететіндігін көрсетеді [13, 14]. Спектрлердегі $3520-3400\text{ см}^{-1}$ аумағындағы кең жұтылу жолақтары молекулааралық сутектік байланыстағы ОН- пен амидтердегі NH-топтарының валенттік ν тербелістеріне, ал $2910-2800\text{ см}^{-1}$ – әлсіз жолақтар алкандардағы CH_2 -тобының ν тербелістеріне тән, бұлардың қарқындылығы температура мен уақытты жоғарлатқанда артатындығы анықталды. $1610-1605$ және $1530-1490\text{ см}^{-1}$ аумағында COOH -тобының C=O -байланысының ν_s , ν_{as} және ароматты қосылыстардың C=C байланыстарының жазықтық ν тербелістерінің жұтылу жолақтарының қабаттасуы байқалса, $1380-1310\text{ см}^{-1}$ аймағында фенолдардың ОН байланысының деформациялық δ тербелістері айқындалды. Біріншілік және екіншілік спирттердің ОН-топтарының δ тербелістерінің $1130-1125$ және $1050-1030\text{ см}^{-1}$ аумағындағы жұтылу жолақтары мен PO_4^{3-} -иондарының 1050 см^{-1} жұтылу жолақтарының, гуматтардың алюминиймен кешенді қосылыстарындағы Me-O байланыстарының $990-490\text{ см}^{-1}$ және фосфаттардың $735-500\text{ см}^{-1}$ аралығындағы тербелістерінің сәйкес келуінен осы аралықта ИҚ-спектрде өзгерістер болады. Синтезделген заттардың ИҚ-спектрлері зерттеліп отырған факторлардың әсерінен жоғарыда аталған жұтылу жолақтарының пішіндері және қарқындылықтары өзгеретінін көрсетті. ИҚС нәтижелері негізінде натрий гуматының алюминий ортофосфатымен әрекеттесуі кезінде ион алмасу және кешентүзу реакцияларының жүретіндігі және ГҚ құрылымына фосфатты топтарды енгізуге болатындығы анықталды.

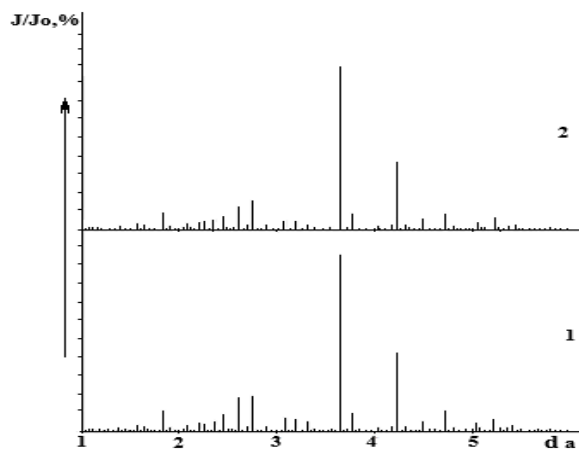
Рентгенфазалық талдау әдісі арқылы (5-сурет) синтезделген заттардың құрамында натрийдің ортофосфаты ($d_a=4,86; 4,21; 3,62; 3,36; 2,80; 1,83\text{ Å}$

жазықаралық қашықтықтағы дифракциялық максимумдары) бар екендігі анықталды [15], ал ИҚС-мен дәлелденген алюминийдің гуматы аморфтылығына байланысты рентгенограммаларда көрінбейді.



Синтезделген қосылыстар: а – Қ:С қатынасында; б – уақытта; с – температурада

Сурет 4 – Қолданылған реагенттер мен түзілген заттардың ИҚ-спектрлері



белсенділігін жоғарылататын көрсетті. Натрий гуматын химиялық түрлендіру арқылы осы экологиялық қауіпсіз табиғи қосылыстар негізінде бастапқы ГҚ асып түсетін құнды қасиеттері бар – жаңа органоминералдық қосылыстар алынды, оларды тыңайтқыш, өсуді реттегіш, топырақ құрылымын жақсартқыш, сорбент, антиоксидант және т.б. ретінде қолдануға болады. Тәжірибе барысында синтезделген өнімдердің құрамы мен қасиеттерінің әртүрлі факторларға байланыстылығы айқындалды.

Қаржыландыру: Зерттеу жұмысы Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі Ғылым комитеті жүзеге асырып жатқан 2024-2026 жылдарға арналған ғылыми зерттеулерді мақсатты қаржыландыру бағдарламасы бойынша BR27101179 қаржыландырылды.

Мүдделер қақтығысы: Авторлар осы мақалада келтірілген деректерде авторлар арасында мүдделер қақтығысының жоқтығын мәлімдейді.

ПОВЫШЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ГУМИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПУТЕМ ИХ МОДИФИКАЦИИ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

У.Ж. Джусипбеков, Г.О. Нургалиева, З.К. Баяхметова, Е.А. Тусупкалиев, А.К. Шакирова, Д. Дүйсенбай, У.Б. Аксакалова, А.Н. Алтыруова*

АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

**E-mail: zamirabkz@mail.ru*

Резюме. *Введение.* Гуминовые вещества являются многофункциональными органическими соединениями, путем модификации их макромолекул можно получать новые соединения с заданными свойствами и различным составом. Исследования в этом направлении ведутся, но поскольку модификация часто осуществляется в жестких условиях, это приводит к разрушению их структуры. В связи с этим актуальным является проведение исследований химической модификации гуминовых соединений в мягких условиях с использованием доступных и недорогих реагентов для улучшения свойств и расширения области их применения. *Цель работы* – изучение влияния различных факторов на процесс получения новых соединений путем взаимодействия гумата натрия и ортофосфата алюминия. *Методы.* Стандартные методы, функциональный и рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье. *Результаты и обсуждение.* В ходе исследования определена зависимость процесса модификации гумата натрия, полученного из бурого угля, ортофосфатом алюминия от соотношения исходных веществ, температуры и времени. Анализ полученных в ходе эксперимента данных показал, что при изменении соотношения твердого к жидкому (Т:Ж) от 1:5 до 1:15, температуры от 20°C до 80°C и времени от 10 до 120 минут, выход гуминовых кислот в составе синтезированных веществ увеличивается до 4.20%, содержание N – до 1.15%, P₂O₅ – до 31.18%, количество COOH-групп – до 1.91 ммоль/г, OH_{фен.} – до 1.01 ммоль/г, а статическая обменная емкость – до 14.73 мг-экв/г. *Заключение.* На основании проведенных исследований установлено, что при взаимодействии гумата натрия с ортофосфатом алюминия протекают реакции ионного обмена и комплексообразования, а в образующихся органоминеральных соединениях увеличивается содержание кислотных групп, гуминовых кислот, фосфора и азота. Показано, что путем химической модификации гуматов с фосфатами различной основности в мягких условиях можно получать гуматсодержащие препараты с высокой биологической активностью и эффективностью и использовать их в сельском хозяйстве, различных отраслях промышленности и в экологических целях.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, ортофосфат алюминия, кислотные группы, модифицированный гумат, органоминеральные соединения, биологическая активность

<i>Джусипбеков Умирзак Жумасилович</i>	<i>Доктор технических наук, профессор</i>
<i>Нурғалиева Гулзипа Орынтаевна</i>	<i>Доктор химических наук</i>
<i>Баяхметова Замира Кенесбековна</i>	<i>Кандидат химических наук</i>
<i>Тусупқалиев Ерсин Адиевич</i>	<i>Кандидат технических наук</i>
<i>Шакирова Айнуր Кызырбековна</i>	<i>Кандидат химических наук</i>
<i>Дүйсенбай Дулат</i>	<i>Младший научный сотрудник</i>
<i>Аксакалова Улжан Бағжановна</i>	<i>Инженер</i>
<i>Алтыруова Алина Нурбаевна</i>	<i>Инженер</i>

Әдебиеттер тізімі

1. Qin S., Xu C., Xu Y., Bai Y., Guo F. Molecular Signatures of Humic Acids from Different Sources as Revealed by Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry. *J. Chem.* **2020**, Vol. 2020, 1-11. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2020/7171582>
2. Machado W., Franchini J.C., Guimaraes M.de F., Filho J.T. Spectroscopic characterization of humic and fulvic acids in soil aggregates, Brazil. *Heliyon*. **2020**, Vol. 6, Issue 6, 1-8. https://www.researchgate.net/publication/341983848_Spectroscopic_characterization_of_humic_and_fulvic_acids_in_soil_aggregates_Brazil
3. Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Смотрина О.В., Брюховецкая Л.В., Исмагилов З.Р. Сорбция катионов меди нативными и модифицированными гуминовыми кислотами. Химия в интересах устойчивого развития. **2016**, Т.24, №3, 399-403. <https://doi.org/10.15372/KhUR20160316>
4. Лебедева Г.Ф., Яркова Т.А., Платонов В.В., Проскуряков В.А. Химическая модификация торфяных гуминовых кислот с целью повышения их биологической активности. *Журн. прикл. хим.* **2005**, Т.78, Вып.8, 1384-1387. <http://irb.technolog.edu.ru>
5. Яркова, Т.А. Химическая модификация гуминовых кислот путем введения индолсодержащих фрагментов. *Химия твердого топлива*. **2011**, №4, 49-55. <https://lib-db.kuzstu.ru/input/baseview.php?id=4370>
6. Dobbss L.B., Canellas L.P., Olivares F.L. Aguiar N.O., Peres L.E., Azavedo M., Spaccini R., Picollo A., Facanda A.R. Bioactivity of chemically transformed humic substances from vermicompost on plant root growth. *J. Agric. Food Chem.* **2010**, V. 58, №6, P. 3681-3688. DOI:10.1021/jf904385c
7. Малышенко Н.В., Жеребцов С.И., Смотрина О.В., Брюховецкая Л.В., Исмагилов З.Р. Оценка биологической активности буроугольных комплексных гранулированных гуматных удобрений. *Химия в интересах устойчивого развития*. **2015**, Т.23, №4. С. 60-62. <https://doi.org/10.15372/KhUR20150415>
8. Хилько С.Л., Таперко Г.В., Рогатко М.И. Взаимодействие солей модифицированных гуминовых кислот с солями переходных металлов. *Вестник НовГУ*. **2021**, №4 (125), 68-71. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4\(125\)](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4(125))
9. ГОСТ 9517-1994. *Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот*. Минск.: Изд-во стандартов, **1996**, 8 с. <https://internet-law.ru/gosts/gost/9603/>
10. Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошерович Р.Х. *Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений*. Москва, Наука, **1963**, 360 с. https://www.studmed.ru/kelman-f-n-bruckus-e-b-osherovich-r-h-metody-analiza-pri-kontrol-e-proizvodstva-sernoy-kisloty-i-fosfornyh-udobreniy_6d1ed0c3e71
11. Орлов Д.С., Гришина Л.А. *Практикум по химии гумуса*. М.: МГУ, **1981**, 271 с. <https://ru.z-library.se/book/2721524/756f49/>
12. ГОСТ 20255.1-89. *Иониты. Методы определения обменной емкости*. Москва, ИПК Изд-во стандартов, **2002**, 5 с. <https://gostrf.com/normadata/1/4294833/4294833087.pdf>
13. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. *Спектрометрическая идентификация органических соединений*. М.: Бином, **2014**, 557 с. <https://djvu.online/file/iQXhKxo0Cw08c?ysclid=lvahxkods999232646>
14. Шакс И.А., Файзуллина Е.М. Инфракрасные спектры ископаемого органического вещества. М.: Недра, **1974**, 131 с. <https://ru.z-library.se/book/3048898/f5c511>
15. Кузнецова Г.А. *Качественный рентгенофазовый анализ. Методические указания*. Иркутск: ИГУ, **2005**, 28 с. https://vk.com/wall-70921366_45800?Ysclid=lvaikndevm672597709

References

1. Qin S., Xu C., Xu Y., Bai Y., Guo F. Molecular Signatures of Humic Acids from Different Sources as Revealed by Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry. *J.Chem.* **2020**, Vol. 2020, 1-11. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2020/7171582>
2. Machado W., Franchini J.C., Guimaraes M.de F., Filho J.T. Spectroscopic characterization of humic and fulvic acids in soil aggregates, Brazil. *Heliyon.* **2020**, Vol. 6, Issue 6, 1-8. https://www.researchgate.Net/publication/341983848_Spectroscopic_characterization_of_humic_and_fulvic_acids_in_soil_aggregates_Brazil
3. Zhrebtsov S.I., Malysenko N.V., Smotrina O.V., Bryukhovetskaya L.V., Ismagilov Z.R. Sorption of copper cations by native and modified humic acids. *Chemistry for Sustainable Development.* **2016**, Vol.24, No.3, 399-403. (In Russ.). <https://doi.org/10.15372/KhUR20160>
4. Lebedeva G.F., Yarkova T.A., Platonov V.V., Proskuryakov V.A. Chemical modification of peat humic acids to increase their biological activity. *J. Applied Chemistry.* **2005**, Vol.78, Issue 8, 1384-1387. (In Russ.). <http://irb.technolog.edu.ru>
5. Yarkova, T. A. Chemical modification of humic acids by introducing indole-containing fragments. *Chemistry of solid fuel.* **2011**, No.4, 49-55. (In Russ.). <https://lib-db.kuzstu.ru/input/baseview.php?id=4370>
6. Dobbss L.B., Canellas L.P., Olivares F.L. Aguiar N.O., Peres L.E., Azavedo M., Spaccini R., Picollo A., Facanda A.R. Bioactivity of chemically transformed humic substances from vermicompost on plant root growth. *J. Agric. Food Chem.* **2010**, V. 58, №6, P. 3681-3688. DOI:10.1021/jf904385c
7. Malysenko N.V., Zhrebtsov S.I., Smotrina O.V., Bryukhovetskaya L.V., Ismagilov Z.R. Evaluation of biological performance of brown coal complex granulated humate fertilizers. *Chemistry for Sustainable Development.* **2015**, Vol.23. No.4. P. 60-62. (In Russ.). <https://doi.org/10.15372/KhUR20150415>
8. Khilko S.L., Taperko G.V., Rogatko M.I. Interaction of salts of modified humic acids with salts of transition metals. *Nov.SU Bulletin.* **2021**, No.4 (125). 68-71. (In Russ.). DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4\(125\)](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4(125))
9. GOST 9517-1994. *Solid fuel. Methods for determining the yield of humic acids.* Minsk: Publishing house of standards, **1996**, 8 p. (In Russ.). <https://internet-law.ru/gosts/gost/9603/>
10. Kel'man F.N., Bruckus E.B., Ošerovič R.H. *Metody analiza pri kontrole proizvodstva sernoj kisloty i fosfornyh udobrenij.* Moskva, Nauka, **1963**, 360 s. (In Russ.). https://www.studmed.ru/kelman-f-n-bruckus-e-b-osherovich-r-h-metody-analiza-pri-kontrole-proizvodstva-sernoy-kisloty-i-fosfornyh-udobreniy_6d1ed0c3e71.html
11. Orlov D.S., Grishina L.A. *Workshop on the chemistry of humus.* M.: MGU, 1981, 271 p. (In Russ.). <https://ru.z-library.se/book/2721524/756f49/>
12. GOST 20255.1-89. *Ionites. Methods for determining exchange capacity.* Moscow, IPK Standards Publishing House, **2002**, 5 p. (In Russ.). <https://gostrf.com/normadata/1/4294833/4294833087.pdf>
13. Silverstein R., Webster F., Kiml D. *Spectrometric identification of organic compounds.* M.: Binom, **2014**, 557 p. (In Russ.). <https://djvu.online/file/iQXHkxo0Cw08c?ysclid=lvahxkodi999232646>
14. Shaks I.A., Fayzullina E.M. *Infrared spectra of fossil organic matter.* M.: Nedra, **1974**, 131 p. (In Russ.). <https://ru.z-library.se/book/3048898/f5c511>
15. Kuznetsova G.A. *Qualitative X-ray phase analysis. Methodical instructions.* Irkutsk: IGU, **2005**, 28 p. (In Russ.). https://vk.com/wall-70921366_45800?ysclid=lvai kndevm672597709