

**ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ТОЛУОЛЬНОГО ЭКСТРАКТА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ
САПРОПЕЛЯ АЗОВСКОЙ ПОЙМЫ, КРАСНОДАРСКОГО КРАЯ**
(краткое сообщение)

Л.И. БЕЛОЗЕРОВА, В.В. ПЛАТОНОВ, А.А. ХАДАРТЦЕВ

Тульский государственный университет, пр-т Ленина, 92, Тула, 300012, Россия

Аннотация. Приведены данные хромато-масс-спектрометрии толуольного экстракта гуминовых кислот сапропеля Азовской поймы, Краснодарского края. Идентифицирована широкая гамма соединений различных классов, установлена их структура, рассчитан структурно-групповой состав экстракта.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, толуольный экстракт, сапропель.

**CHROMATO-MASS-SPECTROMETRY OF TOLUOOL EXTRACT OF HUMINIC ACID
OF SAPROPEL OF AZOV FLOODPLAIN OF KRASNODAR REGION**
(brief report)

L.I. BELOZEROVA, V.V. PLATONOV, A.A. KHADARTSEV

Tula State University, Lenin av., 92, Tula, 300012, Russia

Abstract. This article presents the data of chromatography-mass spectrometry of the toluene extract of humic acids of sapropel of the Azov floodplain, the Krasnodar region. A wide range of compounds of various classes has been identified, their structure has been determined, and the structural and group composition of the extract has been calculated.

Key words: humic acids, toluene extract, sapropel.

Целесообразность подробного изучения вещественного состава сапропелей различных регионов РФ показана в работах [1-6], в которых комплексом современных физико-химических методов анализа детализированы сведения составе как исходных сапропелей, так и их отдельных групповых составляющих. Особое внимание уделено гуминовым кислотам, являющихся основой органического вещества сапропеля. Однако, считалось необходимым разделить гуминовые кислоты методом экстракции растворителями различной полярности на более узкие фракции, для которых выполнить исследования особенностей структурной организации соединений, определяющих состав последних с привлечением хромато-масс-спектрометрии.

Цель работы – изучение толуольного экстракта гуминовых кислот сапропеля.

Материалы и методы исследования. Экстракт анализировали на газовом хроматографе GC-2010, соединенного с тройным квадрупольным масс-спектрометром GCMS-TQ8030 под управлением ПО GCMSsolution 4.11.

Для идентификации и количественного определения содержания соединений использовали следующие условия хроматографирования: ввод пробы с делением потока (1:10), колонка ZB-5MS (30 м×0,25 мм×0,25 мкм), температура инжектора 280°C, газ-носитель – гелий, скорость газа через колонку 0,90 мл/мин.

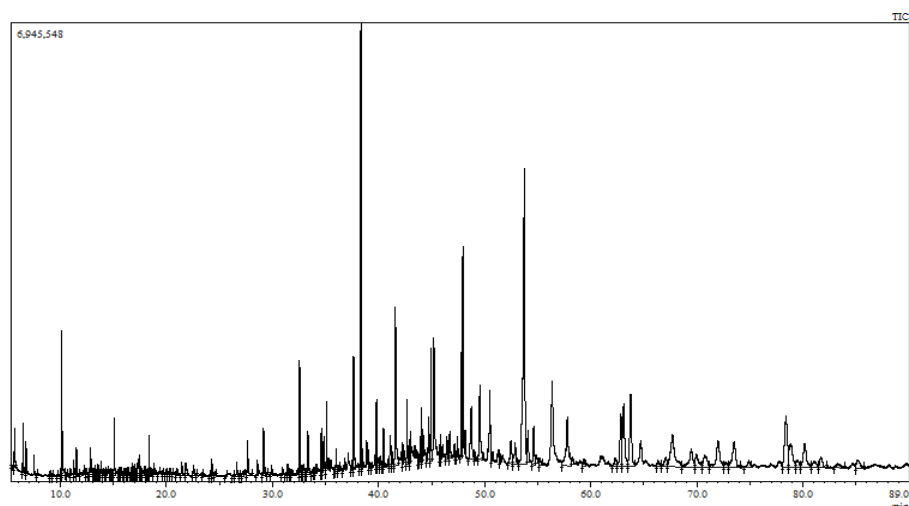


Рис. 1. Хроматограмма экстракта

Результаты и их обсуждение. Для регистрации аналитических сигналов использовали следующие параметры масс-спектрометра: температура переходной линии – 280°C, температура источника ионов 200°C, электронная ионизация (ЭИ). Диапазон регистрируемых масс от 50 до 500 Да. Задержка выхода растворителя 5 мин.

Хроматограмма толуольного экстракта приведена на рис. 1. Идентифицирована широкая гамма соединений, количественное содержание которых, а также их масс-спектры и структура отдельных соединений приведены в таблице и на рис. 2.

Таблица

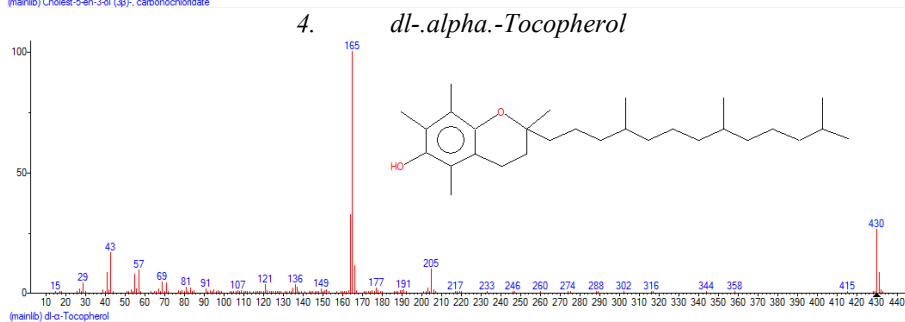
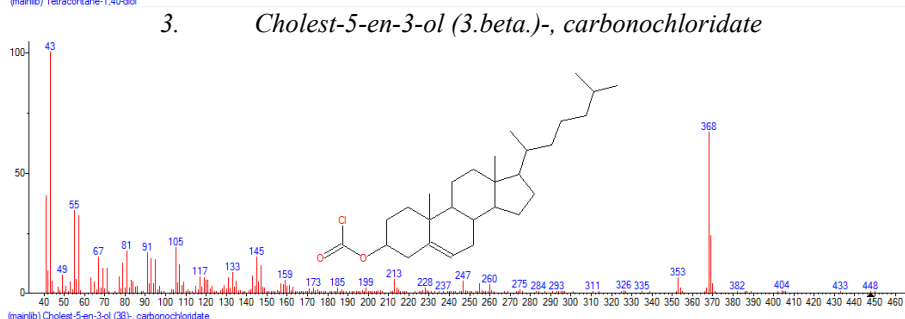
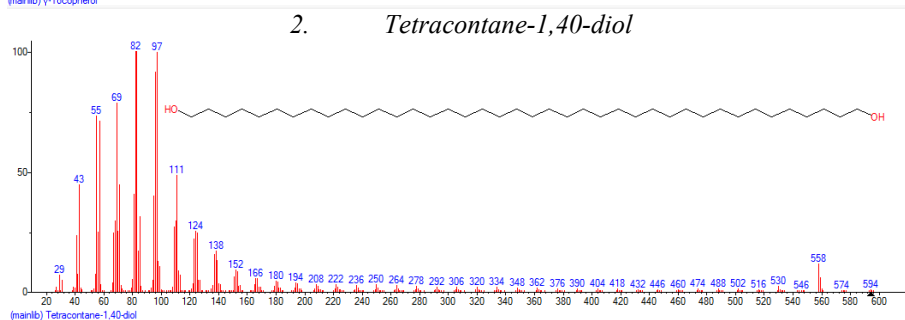
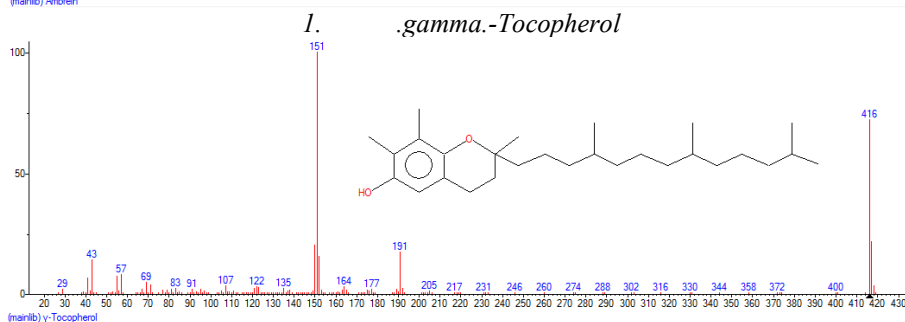
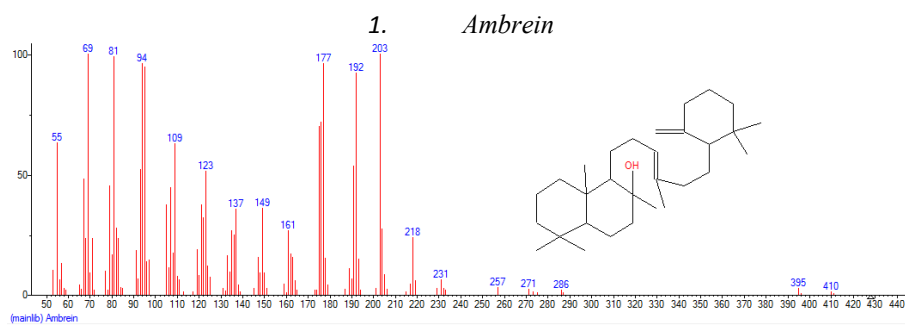
Количественное содержание соединений

№	Ret. Time	% S	Compound Name
1.	6.980	43.85	1,5-Heptadien-3-yne
2.	8.122	0.00	1,3,5-Cycloheptatriene
3.	8.327	0.01	Benzyloxytridecanoic acid
4.	9.227	0.01	8-Phenyl octanoic acid
5.	10.508	0.01	2-Butanol, 3-benzyloxy-
6.	10.905	0.00	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, phenylmethyl ester
7.	11.569	0.10	Ethylbenzene
8.	12.225	0.05	p-Xylene
9.	13.699	0.07	o-Xylene
10.	14.589	0.02	1-Chloroundecane
11.	14.936	0.00	Bicyclo[2.1.1]hexan-2-ol, 2-ethenyl-
12.	16.272	0.02	5,8,11,14-Eicosatetraenoic acid, phenylmethyl ester, (all-Z)-
13.	16.579	0.01	4-Pentadecyne, 15-chloro-
14.	17.426	0.01	2,6,6-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-ylamine
15.	18.292	0.01	6,9,12-Octadecatrienoic acid, phenylmethyl ester, (Z,Z,Z)-
16.	18.520	0.00	3-Trifluoroacetoxypentadecane
17.	19.134	0.21	Benzoylformic acid
18.	19.532	0.03	3-tert-Butyl-5-chloro-2-hydroxybenzophenone
19.	19.814	0.02	Spiro[2.2]pentane-1-carboxylic acid, 2-cyclopropyl-2-methyl-
20.	19.996	0.01	3-Methyl-4-(phenylthio)-2-prop-2-enyl-2,5-dihydrothiophene 1,1-dioxide
21.	20.175	0.01	Cyclohexane, 1,2,4-tris(methylene)-
22.	20.833	0.02	4-Chloro-3-n-butyltetrahydropyran
23.	21.130	0.00	Z,Z,Z-1,4,6,9-Nonadecatetraene
24.	22.352	0.10	Oxalic acid, isobutyl octyl ester

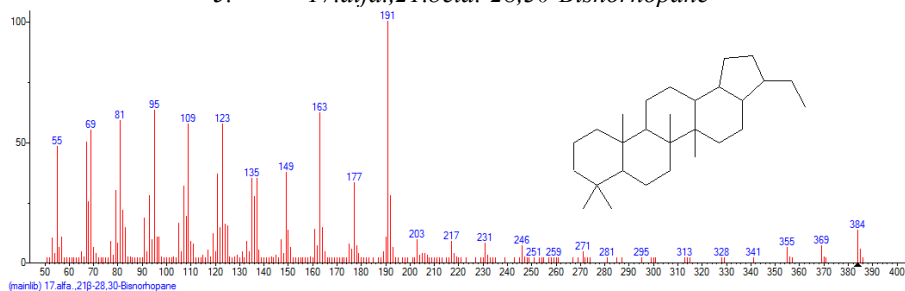
25.	23.324	0.01	<i>Isobornylacetate</i>
26.	23.473	0.02	<i>Megastigma-3,7(E),9-triene</i>
27.	24.063	0.03	<i>Decanal</i>
28.	24.329	0.03	<i>Z,Z,Z-4,6,9-Nonadecatriene</i>
29.	24.536	0.01	<i>Cyclopropanemethanol, 2-isopropylidene-.alpha.-methyl-</i>
30.	24.897	0.02	<i>3-Decyn-2-ol</i>
31.	25.290	0.07	<i>5-Tetradecen-3-yne,(E)-</i>
32.	25.679	0.02	<i>7-Methylene-9-oxabicyclo[6.1.0]non-2-ene</i>
33.	26.015	0.02	<i>10,12-Octadecadiynoic acid</i>
34.	26.233	0.01	<i>8,11,14-Eicosatrienoic acid, (Z,Z,Z)-</i>
35.	26.380	0.02	<i>Cyclohexane, 1,3-butadienylidene-</i>
36.	26.550	0.01	<i>cis-p-Mentha-2,8-dien-1-ol</i>
37.	26.792	0.01	<i>Z,Z-2,5-Pentadecadien-1-ol</i>
38.	27.055	0.04	<i>9,12,15-Octadecatrienoic acid, 2-phenyl-1,3-dioxan-5-yl ester</i>
39.	27.899	0.03	<i>trans-p-mentha-1(7),8-dien-2-ol</i>
40.	28.114	0.01	<i>Farneseneepoxide, E-</i>
41.	28.313	0.03	<i>Benzaldehyde, 3-benzyloxy-2-fluoro-4-methoxy-</i>
42.	28.592	0.01	<i>Bicyclo[3.1.1]heptan-3-ol, 6,6-dimethyl-2-methylene-, [1S-(1.alpha.,3.alpha.,5.alpha.)]-</i>
43.	28.768	0.01	<i>2,4-Pentadien-1-ol, 3-pentyl-, (2Z)-</i>
44.	29.296	0.01	<i>3,5-Octadienoic acid, 7-hydroxy-2-methyl-, [R*,R*-(E,E)]-</i>
45.	30.243	0.16	<i>Decane, 2,6,7-trimethyl-</i>
46.	30.662	0.03	<i>Bicyclo[2.2.1]heptane-2,5-diol, 1,7,7-trimethyl-, (2-endo,5-exo)-</i>
47.	31.035	0.01	<i>(E)-3(10)-Caren-4-ol</i>
48.	31.828	0.01	<i>Cyclohexanone, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-</i>
49.	32.597	0.03	<i>Spiro[androst-5-ene-17,1'-cyclobutan]-2'-one, 3-hydroxy-, (3.beta.,17.beta.)-</i>
50.	34.228	0.02	<i>(7R,8R)-7-Hydroxymethyl-8-methoxy-trans-bicyclo[4.3.0]-3-nonene</i>
51.	34.362	0.01	<i>12,15-Octadecadiynoic acid, methylester</i>
52.	36.206	0.01	<i>trans-Z-.alpha.-Bisabolene epoxide</i>
53.	37.866	0.08	<i>Tridecane</i>
54.	38.193	0.00	<i>cis-Z-.alpha.-Bisabolene epoxide</i>
55.	38.801	0.03	<i>1-Octanol, 2-butyl-</i>
56.	39.518	0.01	<i>[1,1'-Bicyclopropyl]-2-octanoic acid, 2'-hexyl-, methyl ester</i>
57.	42.578	0.28	<i>Propanedioicacid, phenyl-</i>
58.	43.345	0.00	<i>Benzeneaceticacid, hexylester</i>
59.	44.242	0.01	<i>9-Octadecenoic acid (Z)-, phenylmethyl ester</i>
60.	45.588	0.01	<i>7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane, 1-methyl-4-(2-methyloxiranyl)-</i>
61.	46.374	0.02	<i>Benzeneaceticacid, 2-tetradecyl ester</i>
62.	47.136	0.46	<i>2-Methoxy-4-vinylphenol</i>
63.	50.960	0.02	<i>10,12-Docasadiyndioic acid</i>
64.	51.520	0.02	<i>Hydroxydehydrostevicacid</i>
65.	55.258	0.03	<i>4-Hydroxy-2-methoxybenaldehyde</i>
66.	55.767	0.01	<i>1b,5,5,6a-Tetramethyl-octahydro-1-oxa-cyclopropa[a]inden-6-one</i>
67.	56.396	0.01	<i>Cyclopropaneaceticacid, 2-hexyl-</i>
68.	57.958	0.07	<i>2,5-Octadecadiynoic acid, methylester</i>
69.	58.380	0.01	<i>Retinal</i>
70.	58.681	0.04	<i>Cholest-22-ene-21-ol, 3,5-dehydro-6-methoxy-, pivalate</i>
71.	59.319	0.07	<i>5-Octen-2-one, 3,6-dimethyl-</i>
72.	59.538	0.03	<i>7,7a-Dimethyl-3a,4,5,7a-tetrahydro-3H-benzofuran-2-one</i>
73.	59.927	0.01	<i>1,1,6-trimethyl-3-methylene-2-(3,6,9,13-tetramethyl-6-ethenyl-10,14-dimethylene-pentadec-4-enyl)cyclohexane</i>
74.	60.325	0.01	<i>Pseudoarsasapogenin-5,20-dien</i>
75.	60.420	0.08	<i>Alloaromadendrene</i>

76.	60.578	0.09	.beta.-copaene
77.	60.992	0.02	Dihydro-isosteviolmethylester
78.	61.131	0.00	Diazoprogesterone
79.	62.788	0.02	6.beta.,6.beta.-Dibromo-6,7-methylenetestosterone
80.	66.976	0.01	1b,4a-Epoxy-2H-cyclopenta[3,4]cyclopropa[8,9]cycloundec[1,2-b]oxiren-5(1aH)-one , 2,7,9,10-tetrakis(acetyloxy)decahydro-3,6,8,8,10a-pentamethyl-
81.	68.240	0.08	17.beta.-Hydroxy-5.alpha.-androstan-3-one, trimethylsilyl ether
82.	68.819	0.01	9,10-Secocholesta-5,7,10(19)-triene-3,24,25-triol, (3.beta.,5Z,7E)-
83.	69.590	0.03	Ethyliso-allocholate
84.	70.077	0.08	Cholestane, 4,5-epoxy-, (4.alpha.,5.alpha.)-
85.	70.987	0.01	Z,Z-8,10-Hexadecadien-1-ol
86.	72.410	0.16	1-Octadecyne
87.	73.084	0.81	3-Hexadecene, (Z)-
88.	73.623	0.02	4-((1E)-3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol
89.	73.841	0.06	1-Heptadec-1-ynyl-cyclopentanol
90.	74.943	0.61	Tetradecanoicacid
91.	76.947	0.21	Cyclododecanol
92.	77.609	0.40	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-
93.	77.803	0.47	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-
94.	78.043	0.03	2-Dodecen-1-yl(-)succinicanhydride
95.	78.433	0.04	3-Hexadecyne
96.	78.565	0.08	Pentadecanoicacid
97.	78.727	0.03	.beta. Carotene
98.	79.015	0.08	(R)-(-)-14-Methyl-8-hexadecyn-1-ol
99.	79.126	0.16	1-Hexadecanol
100.	79.713	0.04	Allyl n-octylether
101.	80.060	0.03	1-Heptatriacotanol
102.	80.989	0.19	13-Octadecenal, (Z)-
103.	81.778	1.86	n-Hexadecanoicacid
104.	82.103	0.27	18-Norabietane
105.	83.184	0.21	9,9-Dimethoxybicyclo[3.3.1]nona-2,4-dione
106.	83.313	0.11	1-Phenanthrenecarboxaldehyde, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro -1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-, [1S-(1.alpha.,4a.alpha.,10a.beta.
107.	83.700	0.12	1-Hexadecyne
108.	86.106	0.02	3.alpha.-(Trimethylsiloxy)cholest-5-ene
109.	86.361	0.21	1-Eicosanol
110.	87.110	0.24	7,8-Epoxylanostan-11-ol, 3-acetoxy-
111.	88.682	0.11	Cyclopropaneoctanoic acid, 2-[[2-[(2-ethylcyclopropyl)methyl] cyclopropyl]methyl]-, methyl ester
112.	88.983	0.53	cis-Vaccenicacid
113.	89.761	0.01	Tricyclo[20.8.0.0(7,16)]triacontane, 1(22),7(16)-diepoxy-
114.	90.437	0.62	Octadecanoicacid
115.	90.640	0.23	7-epi-trans-sesquisabinene hydrate
116.	92.156	0.12	4-Methyldocosane
117.	93.162	0.14	9-Eicosyne
118.	94.093	0.26	OleicAcid
119.	95.462	0.16	Oleylalcohol, trifluoroacetate
120.	95.841	0.18	Hexacosane
121.	96.359	0.19	Palmitoleicacid
122.	96.658	0.19	(R)-(-)-(Z)-14-Methyl-8-hexadecen-1-ol
123.	96.955	0.34	1,2-Diazaspiro(2.5)octane
124.	97.124	0.56	4,8,12,16-Tetramethylheptadecan-4-olide
125.	97.267	1.51	1,1-Bis(p-chlorophenyl)chloromethane

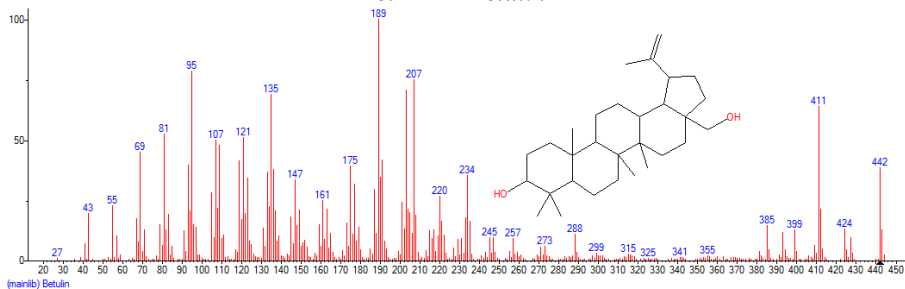
126.	97.449	0.48	<i>1-Phenanthrenemethanol, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-, [1S-(1.alpha.,4a.alpha.,10a.beta.)]-</i>
127.	97.804	0.90	<i>Eicosanoicacid</i>
128.	98.191	0.21	<i>1H-Imidazole, 1-(1-oxooctadecyl)-</i>
129.	98.692	0.16	<i>Tetratetracontane</i>
130.	99.675	0.22	<i>2-Propenoic acid, 2-methyl-, octyl ester</i>
131.	100.334	0.26	<i>l-(+)-Ascorbicacid 2,6-dihexadecanoate</i>
132.	100.967	1.61	<i>1-Heneicosanol</i>
133.	101.151	0.72	<i>Heneicosane</i>
134.	101.420	0.10	<i>2-Pentacosanone</i>
135.	101.702	0.71	<i>Erucicacid</i>
136.	101.833	0.14	<i>Phthalic acid, di(2-propylpentyl) ester</i>
137.	101.965	0.61	<i>Pentadecanal-</i>
138.	103.064	2.32	<i>Docosanoicacid</i>
139.	103.767	0.24	<i>9-Tricosene, (Z)-</i>
140.	103.926	0.35	<i>2-methyloctacosane</i>
141.	104.053	0.09	<i>Cyclononasiloxane, octadecamethyl-</i>
142.	104.287	0.17	<i>9,10-Secocholesta-5,7,10(19)-triene-1,3-diol, 25-[(trimethylsilyl)oxy]-, (3.beta.,5Z,7E)-</i>
143.	104.953	0.42	<i>Oxirane, heptadecyl-</i>
144.	106.226	1.21	<i>Tricosanoicacid</i>
145.	107.171	1.37	<i>Behenicalcohol</i>
146.	107.311	2.19	<i>Triacontane</i>
147.	107.993	1.39	<i>17.alpha.,21.beta.-28,30-Bisnorhopane</i>
148.	108.651	0.30	<i>Z-3-Octadecen-1-ol acetate</i>
149.	110.383	4.81	<i>Tetracosanoicacid</i>
150.	111.479	0.56	<i>2-methylhexacosane</i>
151.	111.827	0.21	<i>1,6,10,14,18,22-Tetracosahexaen-3-ol, 2,6,10,15,19,23-hexamethyl-, (all-E)-</i>
152.	112.187	0.16	<i>2-Heptacosanone</i>
153.	113.278	0.53	<i>9-Octadecen-1-ol, (Z)-</i>
154.	116.875	2.44	<i>Octatriacontylpentafluoropropionate</i>
155.	117.533	0.21	<i>9-Octadecenoic acid, (E)-</i>
156.	117.832	0.64	<i>2-Nonadecanone</i>
157.	121.125	0.45	<i>Benzene, p-di-tert-pentyl-</i>
158.	125.842	1.42	<i>Cholesta-4,6-dien-3-ol, (3.beta.)-</i>
159.	126.219	2.02	<i>.gamma.-Tocopherol</i>
160.	126.953	0.87	<i>Octadecanal</i>
161.	127.505	1.68	<i>.beta.-Sitosterolacetate</i>
162.	131.135	0.45	<i>Rapamycin</i>
163.	132.653	0.68	<i>Triacontane, 1-bromo-</i>
164.	133.089	1.96	<i>dl-.alpha.-Tocopherol</i>
165.	133.187	1.65	<i>1,1'-Bicyclohexyl, 2-(1-methylethyl)-, cis-</i>
166.	134.594	1.74	<i>Z-28-Heptatriaconten-2-one</i>
167.	135.557	0.17	<i>5.alpha.-Cholest-8-en-3-one, 14-methyl-</i>
168.	147.499	2.64	<i>30-Norlupan-28-oic acid, 3-hydroxy-21-methoxy-20-oxo-, methyl ester, (3.beta.)-</i>



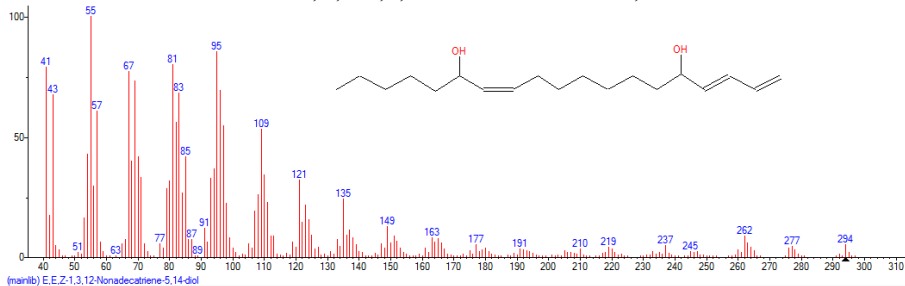
5. *17.alpha.,21.beta.-28,30-Bisnorhopane*



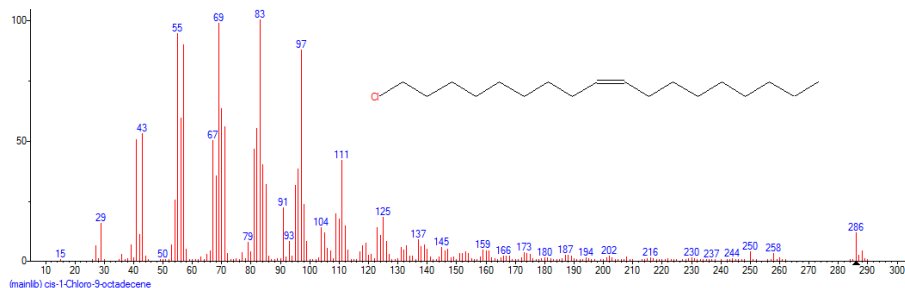
6. *Betulin*



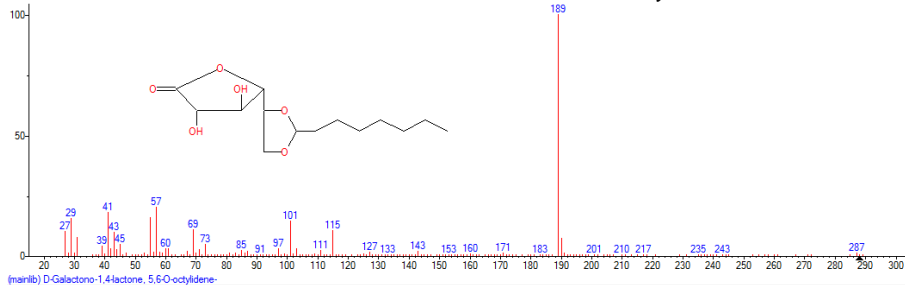
7. *E,E,Z-1,3,12-Nonadecatriene-5,14-diol*



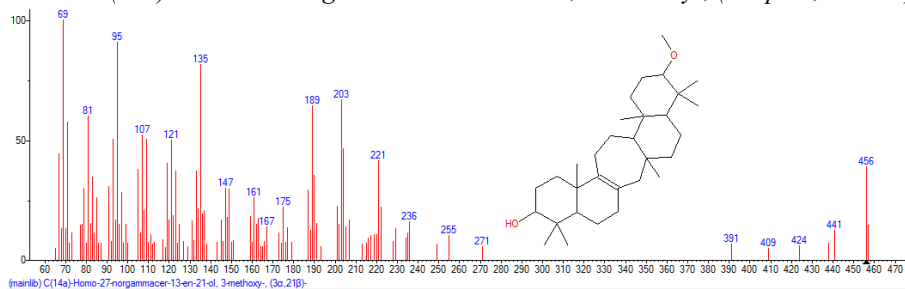
8. *cis-1-Chloro-9-octadecene*



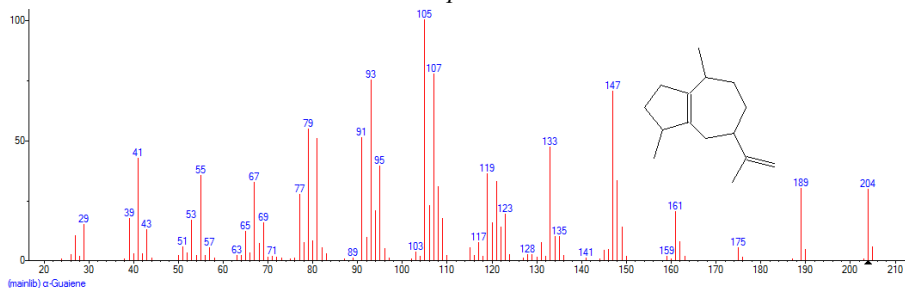
9. *D-Galactono-1,4-lactone, 5,6-O-octylidene-*



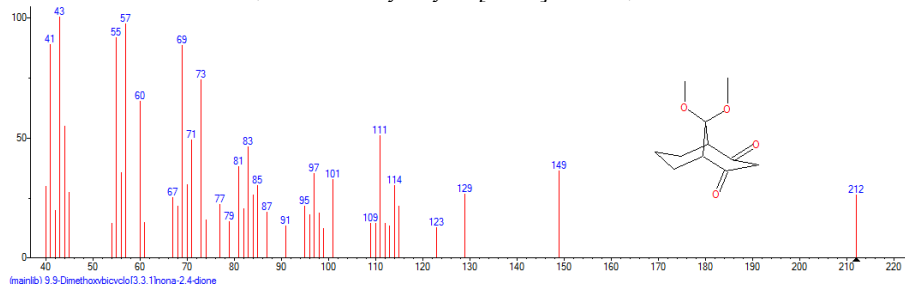
10. *C(14a)-Homo-27-norgammacer-13-en-21-ol, 3-methoxy-, (3.alpha.,21.beta.)-*



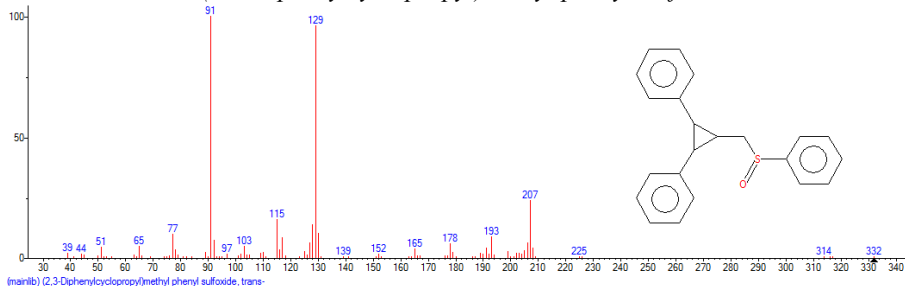
11. *.alpha.-Guaiene*



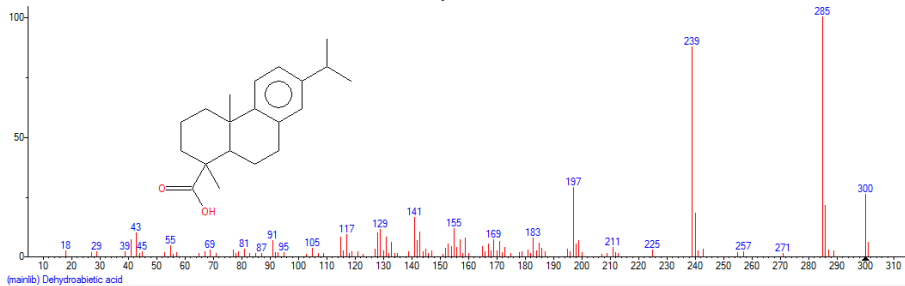
13. *9,9-Dimethoxybicyclo[3.3.1]nona-2,4-dione*



14. *(2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide, trans-*



15. *Dehydroabietic acid*



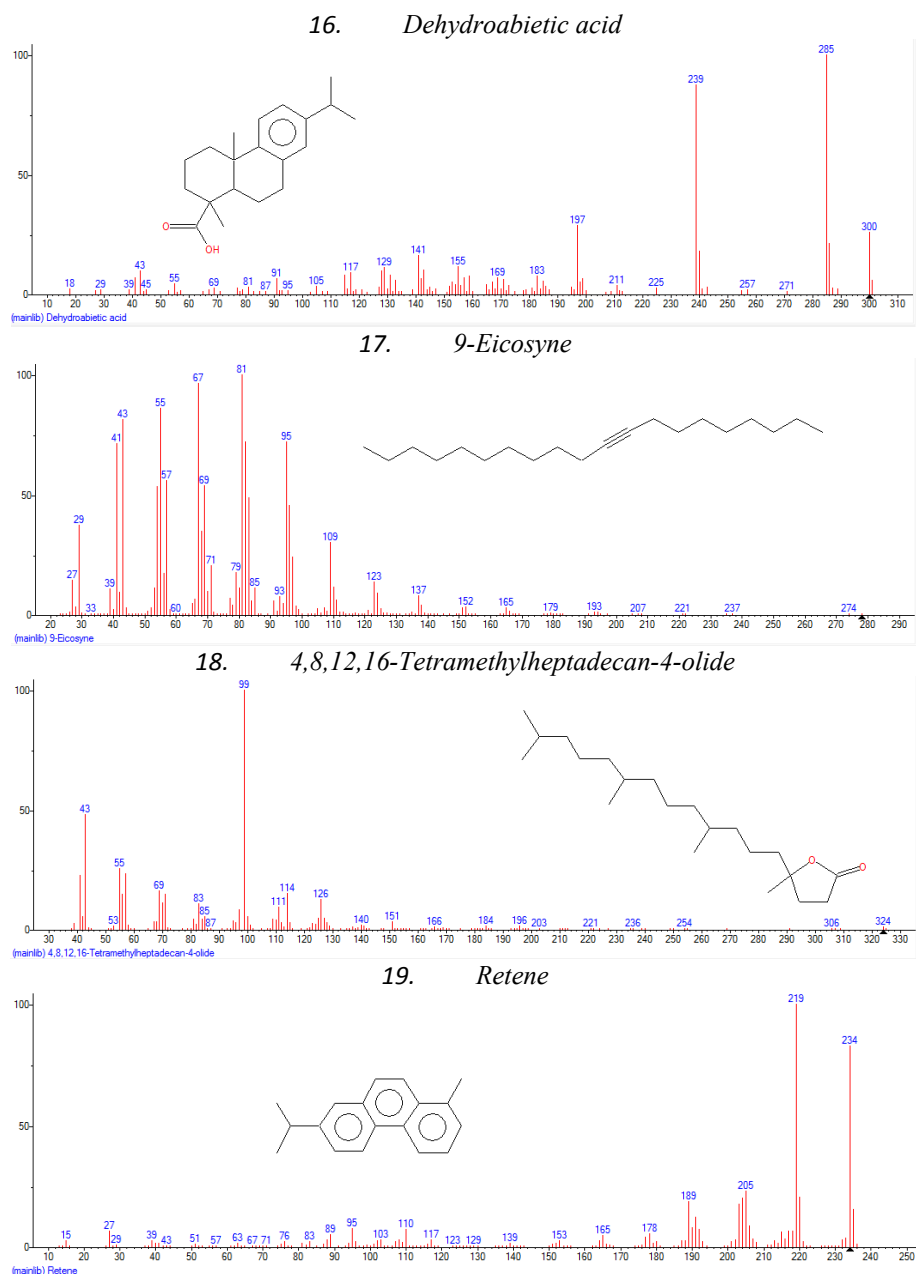


Рис. 2. Структура отдельных соединений

На основании данных таблицы и рисунков был рассчитан структурно-групповой состав изученного экстракта (масс. %): алканы, изоалканы (C_9-C_{34}) – 9.21, бензол и его производные – 5.17; циклоалканы – 9.63; карбоновые кислоты – 15.42; эфиры карбоновых кислот – 1.00; непредельные карбоновые кислоты – 4.45; альдегиды, кетоны, спирты – 22.41; витамины, стероиды – 15.83.

Выводы:

1. Выполнена хромато-масс-спектрометрия толуольного экстракта гуминовых кислот сапропеля Азовской поймы, Краснодарского края.
2. Идентифицирован большой набор органических соединений различных классов.
3. Рассчитан структурно-групповой состав экстракта, основой которого являются карбоновые кислоты и их различные эфиры, альдегиды, кетоны, спирты, стероиды

Литература

1. Галкина И.С. Сапропель Оренбургской области: биологическая активность и пути применения: автореф. дис... канд. хим. наук. СПб., 2000. 22 с.

2. Дмитриева Е.Д. Химический состав и биологическая активности сапропеля Белгородской области: автореф. дисс... канд. хим. наук. Спб., 2003. 20 с.
3. Охочинская О.Д. Химический состав и биологическая активность сапропеля Астраханской области: автореф. дис... канд. хим. наук. СПб., 2000. 19 с.
4. Платонов В.В., Хадарцев А.А., Фридзон К.Я. Генетическая связь биологической активности сапропеля Астраханской области с исходным растительным и животным материалом // Вестник новых медицинских технологий (электронный журнал). 2014. №1. Публикация 1-7. URL: <http://medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2014-1/4872.pdf> (дата обращения 03.07.2014). DOI 10.12737/5039.
5. Платонов В.В., Хадарцев А.А., Фридзон К.Я. Химический состав и биологическая активность сапропеля Оренбургской области (п. Соль-Илецк), генетическая связь с составом сапропелеобразователей // Вестник новых медицинских технологий (электронный журнал). 2014. №1. Публикация 1-6. URL: <http://medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2014-1/4873-1.pdf> (дата обращения 03.07.2014). DOI 10.12737/5040.
6. Пономарева М.А. Химический состав и пути использования сапропелей Татарстана: автореф. дис... канд. хим. наук. Спб., 2002. 20 с.

References

1. Galkina IS. Sapropel' Orenburgskoy oblasti: biologicheskaya aktivnost' i puti primeneniya [Sapropel of the Orenburg region: biological activity and ways of application] [dissertation]. Sankt-Peterburg (Sankt-Peterburg region); 2000. Russian.
2. Dmitrieva ED. Khimicheskij sostav i biologicheskaya aktivnosti sapropelya Belgorodskoy oblasti [Chemical composition and biological activity of sapropel in the Belgorod region] [dissertation]. Sankt-Peterburg (Sankt-Peterburg region); 2003. Russian.
3. Okhochinskaya O.D. Khimicheskij sostav i biologicheskaya aktivnost' sapropelya Astrakhanskoy oblasti [Chemical composition and biological activity of sapropel in the Astrakhan region] [dissertation]. Sankt-Peterburg (Sankt-Peterburg region); 2000. Russian.
4. Platonov V.V., Khadartsev A.A., Fridzon K.Ya. Geneticheskaya svyaz' biologicheskoy aktivnosti sapropelya Astrakhanskoy oblasti s iskhodnym rastitel'nyim i zhivotnym materialom [Genetic relationship of biological activity of sapropel of the Astrakhan region with initial plant and animal material]. Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy (elektronnyy zhurnal). 2014 [cited 2014 Jul 03];1 [about 6 p.]. Russian. Available from: <http://medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2014-1/4872.pdf>. DOI 10.12737/5039.
5. Platonov V.V., Khadartsev A.A., Fridzon K.Ya. Khimicheskij sostav i biologicheskaya aktivnost' sapropelya Orenburgskoy oblasti (p. Sol'-Ilets'k), geneticheskaya svyaz' s sostavom sapropeleobrazovateley [Chemical composition and biological activity of sapropel in the Orenburg region (Sol'-Ilets'k village), genetic relationship with the composition of sapropelers]. Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy (elektronnyy zhurnal). 2014 [cited 2014 Jul 03];1 [about 9 p.]. Russian. Available from: <http://medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2014-1/4873-1.pdf>. DOI 10.12737/5040.
6. Ponomareva MA. Khimicheskij sostav i puti ispol'zovaniya sapropeley Tatarstana [Chemical composition and ways of using sapropels of Tatarstan] [dissertation]. Sankt-Peterburg (Sankt-Peterburg region); 2002. Russian.

Библиографическая ссылка:

Белозерова Л.И., Платонов В.В., Хадарцев А.А. Хромато-масс-спектрометрия толуольного экстракта гуминовых кислот сапропеля азовской поймы, Краснодарского края (краткое сообщение) // Вестник новых медицинских технологий. Электронное издание. 2017. №2. Публикация 1-2. URL: <http://www.medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2017-2/1-2.pdf> (дата обращения: 26.04.2017). DOI: 10.12737/article_5909a2a8a80212.06888441.