

УДК 547.992:54.03

СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

© 2025 г. Н. В. Юдина^{1, *}, А. Рябов^{1, **}, С. В. Кудряшов^{1, ***}, С. И. Жеребцов^{2, ****},
К. С. Вотолин^{2, *****}, К. М. Шпакодраев^{2, *****}, Н. В. Малышенко^{2, *****}

¹ФГБУН Институт химии нефти СОРАН, Томск 634065, Россия

²ФГБУН ФИЦ угля и углехимии СОРАН, Кемерово 650000, Россия

*e-mail: natal@ipc.tsc.ru

**e-mail: a.y.ryabov@yandex.ru

***e-mail: ks@ipc.tsc.ru

****e-mail: sizh@yandex.ru

*****e-mail: kostvot@mail.ru

*****e-mail: shpakodraevkm@mail.ru

*****e-mail: profkemsc@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.12.2024 г.

После доработки 13.12.2024 г.

Принята к публикации 05.02.2025 г.

Представлены результаты по инициированию химических превращений гуминовых кислот (ГК) в плазме барьерного разряда. Обработку ГК проводили в различных газовых средах: этилене, воздухе, кислороде, углекислом газе, в смеси аргона с парами аммиака. Методом ЭПР спектроскопии установлено снижение количества парамагнитных центров после обработки ГК в барьерном разряде, что свидетельствует о рекомбинации свободных радикалов в их структуре. При воздействии плазмы разряда в среде воздуха в ГК, по данным ИК спектроскопии, увеличивается интенсивность полосы поглощения при длине волны 1383 см⁻¹, соответствующая NO₃-группе. При обработке ГК в среде аргона с парами аммиака образуется гумат аммония, полностью растворимый в воде.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, барьерный разряд, газовые среды, модификация

DOI: 10.31857/S0023117725010141 EDN: KSQGEX

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые кислоты, выделенные из бурых углей, являются высокомолекулярными органическими кислотами, отличительной особенностью которых являются полифункциональность и амфифильность. Гидрофобная часть представлена относительно слабо конденсированными бензольными фрагментами, азот- и кислородсодержащими циклами, включенными в непрерывную цепь сопряженных —C=C— связей. К гидрофильным элементам молекулярной структуры относятся полисахаридные и полипептидные

фрагменты. Реакционная способность и специфичность реакций обеспечивается наличием в структуре ГК различных функциональных групп.

Содержание в ГК функциональных групп, таких как карбоксильные, фенольные и спиртовые гидроксилы, amino- и метоксильные групп, определяют их поверхностную активность и способность к ионным, донорно-акцепторным взаимодействиям [1–3].

Применение различных методов модификации молекулы ГК (реакции гидролиза, алкилирования, окислительно-восстановительные и т.д.)

может направленно изменять их активность, структурно-групповой состав, а также усиливать адсорбционные, комплексообразующие, окислительно-восстановительные свойства. Было выявлено, что окисленные перманганатом калия, а также алкилированные метилом гуминовые вещества являются наиболее биологически активными [4]. Гуминовые кислоты, выделенные из алкилированных и дебитуминированных бурых углей и торфа, обладают повышенным содержанием ароматических и фенольных компонентов [5]. Модифицирование пероксидом водорода приводит к увеличению содержания в ГК кислородосодержащих групп и увеличению сорбционной емкости по отношению к катионам цинка [6]. Обогащение структуры ГК хиноидными фрагментами, силанольными производными происходит в результате химической модификации в присутствии окислителей [7]. Механохимические способы обработки углей, сопровождающиеся окислительной деструкцией, приводят к модификации структуры ГК, характеризующейся увеличением содержания фенольных и карбоксильных групп [8, 9].

Применение методов нетермической активации химических реакций позволяет интенсивно воздействовать на молекулы за счет возбуждения большего числа внутренних степеней свободы. В плазмохимических процессах энергия для преодоления активационного барьера реакции сообщается молекулам в результате столкновений с высокоэнергетическими частицами — электронами. Инициирование химических превращений в барьерном разряде начинается с активации молекул в газовой фазе [10, 11]. Сравнительно высокая средняя энергия электронов (4–5 эВ) способствует преодолению химической стабильности молекул и их эффективной диссоциации, преимущественно по радикальному механизму. Плазма электрического разряда за счет высокой энергии электронов позволяет получать сверхравновесные

концентрации активных веществ в различных химических средах. Реализация разряда в воздухе приводит к появлению атомов кислорода, озона и оксидов азота [12, 13], в газах с большим содержанием воды образует гидроксильные и перекисные радикалы, а также озон и перекись водорода [14, 15]. Структурная модификация ГК, связанная с увеличением содержания функциональных групп, в частности азотсодержащих, может повысить их биологическую активность и разработать биопрепараты для сельскохозяйственных культур.

Цель данной работы заключалась в использовании барьерного разряда для осуществления плазмохимического превращения и структурной модификации гуминовых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлись ГК, выделенные из бурого угля Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна. Технический и элементный состав угля и выделенных гуминовых кислот приведены в табл. 1. Образцы характеризуются невысокой зольностью и значительным количеством гетероатомов.

Обработку ГК в плазме барьерного разряда осуществляли в различных средах: этилен, воздух, кислород и углекислый газ, а также в смесях аргона с аммиаком. Содержание аммиака в смеси составляло ~5%. Возбуждение разряда осуществлялось высоковольтными импульсами напряжения с амплитудой в 9.5 кВ и частотой их следования в 2000 Гц. Активная мощность разряда составляла ~5 Вт при времени воздействия разряда на образец 30 мин. Объемный расход газа, подаваемого в плазмохимический реактор — 60 см³/мин. Стенки реактора термостатировались при температуре ~20°C. В реактор помещали 0.5 г ГК. Повторность опытов — 3.

ЭПР-спектры ГК записывали на ЭПР-спектрометре *Bruker EMX micro 6/1* при комнатной

Таблица 1. Технический и элементный анализ образцов угля и гуминовых кислот

Образец	W ^a	A ^d	C ^{daf}	H ^{daf}	(O+N+S) ^{daf} по разности	H/C атомн.	(ГК) ^{daf} выход
Уголь	8.3	10.3	61.4	5.0	33.5	0.98	22.1
ГК	5.0	4.0	60.8	4.2	35.0	0.83	—

Примечание: W^a — влага аналитическая; A^d — зольность на сухую пробу; C, H, — содержание углерода, водорода, (O+N+S) — содержание кислорода, азота и серы по разности; *daf* — сухое беззольное состояние образца.

температуре. Для предотвращения возможного насыщения парамагнитных центров (ПМЦ) в образцах, спектры регистрировали при мощности СВЧ-генератора ~ 1.8 мВт при частоте модуляции – 100 кГц и амплитуде 1 Гс. Постоянная времени – 40.96 мс, время преобразования – 15 мс. Время регистрации одного ЭПР-спектра составляло 60 с. Линию g-фактора проводили по стандартному образцу кристалла 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила. Расчет концентрации ПМЦ был выполнен методом сравнения со стандартным образцом – ионами Mn^{2+} в MgO. Обработку полученных данных производили в пакете программ *WinEPR* и *EasySpin* с применением графического интерфейса *Simultispin*.

Спектры ^{13}C ЯМР высокого разрешения в твердом теле регистрировали на приборе *Avance III 300* фирмы *Bruker* на частоте 75 МГц с использованием стандартной методики кросс-поляризации с подавлением сигналов протонов и вращением под магическим углом (*CPMAS*).

ИК-спектры исходных и обработанных образцов ГК регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре *Nicolet-5700* с использованием пластин из KBr в соотношении 1 : 300 в области длин волн 400–4000 cm^{-1} . Обработку спектров и определение оптической плотности проводили с помощью программного обеспечения *OMNIC 7.2 Thermo Nicolet Corporation*.

Антиоксидантную активность (АОА) гуминовых кислот определяли вольтамперометрическим методом, используя фоновые электролиты – фосфатный буфер pH 6.86 и боратный буфер pH 9.14. В результате эксперимента определяли коэффициент антиоксидантной активности *K*, отражающий количество кислорода и активных кислородных радикалов, прореагировавших с антиоксидантом за минуту времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химическим превращениям ГК в барьерном разряде предшествует активация молекул в газовой фазе. Газовая среда в реакторе барьерного разряда определяет электрон-молекулярные взаимодействия, приводящие к образованию различных активных частиц (атомов, радикалов). Приведем примеры возможных превращений в различных газовых средах, используемых в экспериментах. В среде воздуха под воздействием плазмы разряда образуются атомы кислорода и азота [12, 13]. При реализации разряда в чистом кислороде происходит образование атомов кислорода. В углекислом газе инициируются реакции с образованием атомов кислорода и монооксида углерода, в этилене – появляются атомы водорода и углеводородных радикалов [16]. При воздействии барьерного разряда на смеси аргона с аммиаком образуются атомы водорода и радикала NH_2 . Дальнейший процесс заключается во взаимодействии активных частиц между собой или с молекулами гуминовых кислот, что приводит к появлению новых активных частиц и нейтральных молекул.

Методом ^{13}C ЯМР спектроскопии был определен фрагментный состав исходных и обработанных ГК. На основании фрагментного состава рассчитаны следующие структурные параметры: степень окисленности ароматических $C_{Ar}O/C_{Ar} + C_{Ar}O$ и алкильных фрагментов $C_{Alk}O/C_{Alk}$; степень ароматичности $F_{Ar} = C_{Ar}O + C_{Ar}$; степень алифатичности $F_{Al} = C_{O-Alk-O} + C_{Alk-O} + C_{Alk}$; отношение ароматичность/алифатичность $F_{Ar}/F_{Alk} = C_{Ar}O + C_{Ar}/C_{O-Alk-O} + C_{Alk-O} + C_{Alk}$; гидрофильно-гидрофобный параметр $F_{hl/hb} = (C=O + COOH + C_{Ar}O + C_{O-Alk-O} + C_{Alk}O)/(C_{Ar} + C_{Alk})$; общее содержание карбонильных и карбоксильных групп (табл. 2).

Таблица 2. Структурные параметры ГК по данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии

Условие обработки	$C_{Ar}O/C_{Ar} + C_{Ar}O$	$C_{Alk}O/C_{Alk}$	$F_{Ar}, \%$	$F_{Alk}, \%$	F_{Ar}/F_{Alk}	$F_{hl/hb}$	$\Sigma(COOH + C=O), \%$
Исходный	0.25	1.19	37.16	45.97	0,81	0.89	16.87
Воздух	0.25	1.11	37.58	45.51	0,83	0.90	16.91
O ₂	0.25	1.13	37.46	45.85	0,82	0,90	16.69
C ₂ H ₄	0.24	1.25	36.24	47.81	0,76	0.86	15.95
CO ₂	0.24	1.18	37.43	45.90	0,82	0.88	16.67
Ar + NH ₃	0.24	1.22	37.36	46.55	0,80	0.86	16.09

Анализ полученных данных свидетельствует о незначительных изменениях структурных фрагментов ГК, обработанных в барьерном разряде, что может быть связано с высокой молекулярной массой с сложной структурной организацией. Следует отметить небольшое повышение степени алифатичности F_{al} , снижение степени ароматичности F_{ar} ГК, гидрофильно-гидрофобного баланса $F_{hl/hb}$ и суммы кислых функциональных групп в ГК, обработанных в барьерном разряде в присутствии этилена по сравнению с исходными ГК (табл. 2). Для образца ГК, обработанного в среде аргона и аммиака, также наблюдается небольшое снижение показателей $F_{hl/hb}$ и $\Sigma(\text{COOH}+\text{C}=\text{O})$.

Особенностью ГК углей является наличие в их структуре парамагнитных центров (ПМЦ). На ЭПР-спектрах образцов всех ГК фиксируется симметричный сигнал вблизи g -фактора свободного электрона. Значение $g = 2.0035\text{--}2.0037$ может свидетельствовать о присутствии в структуре ГК в основном кислородосодержащих радикалов семихинонового и феноксильного типа [17, 18]. На спектрах ГК, обработанных в плазме барьерного разряда в различных средах, наблюдается широкий сигнал низкой интенсивности ионов Cu^{2+} с различной координацией. Появление сигнала ионов Cu^{2+} в спектрах обработанных образцов, вероятно, связано с уносом частиц меди с поверхности высоковольтного электрода плазмохимического реактора под действием барьерного разряда. Концентрация ПМЦ в ГК после обработки в плазме барьерного разряда в разных газовых средах снизилась в 1.4–2 раза по сравнению с исходным образцом (табл. 3). Исключением являются ГК, обработанные в среде аргона и аммиака, характеризующиеся небольшим увеличением содержания ПМЦ по сравнению

с исходным образцом. Изменение концентрации ПМЦ свидетельствует о рекомбинации свободных радикалов в структуре ГК. При этом нельзя полностью исключить влияние Cu^{2+} на содержание ПМЦ.

По данным ИК спектроскопии существенные изменения в структуре ГК произошли после обработки в плазме барьерного разряда в присутствии смеси аргона и паров аммиака, которые могут образовывать атомы водорода и аминогруппы $-\text{NH}_4$ (рис. 1). В ИК-спектре обработанных ГК снижается интенсивность полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ карбоксильных групп при длинах волн 1700 и 1260 см^{-1} соответственно и возрастает при длине волны $1390\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям карбоксилат-иона COO^- . В области $1390\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ полоса карбоксилат-иона по всей видимости перекрывается с полосой NH_4^+ группы, на присутствие которой также указывает изменение спектра в области $3030\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ [19, 20]. Исчезновение полосы при 1700 см^{-1} свидетельствует о протекании процесса ионного обмена протона карбоксильной группы на катион NH_4^+ , в результате которого образуется водорастворимый гумат аммония.

На ИК-спектре ГК, обработанных в плазме барьерного разряда в присутствии воздуха, наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ и $-\text{COOH}$ карбоксильных групп при длине волны 1700 см^{-1} и увеличение интенсивности полосы 1383 см^{-1} , свидетельствующее о повышении относительного содержания функциональной группы NO_3^- (рис. 2).

Воздействие плазмы барьерного разряда в средах этилена, кислорода, углекислого газа не вызывают изменений в структуре ГК, отражающихся на ИК-спектрах.

Таблица 3. Параметры спектров ЭПР исходных и обработанных в плазме барьерного разряда гуминовых кислот

№ образца	Условие обработки	ПМЦ $\times 10^{-17}$, спин/г	g -фактор	ΔH , Гс
1	Исходный	6.19	2.0037	5.0
2	Воздух	3.09	2.0037	5.6
3	O_2	3.07	2.0035	5.0
4	C_2H_4	3.86	2.0036	4.9
5	CO_2	4.44	2.0036	5.1
6	$\text{Ar} + \text{NH}_3$	7.08	2.0037	5.7

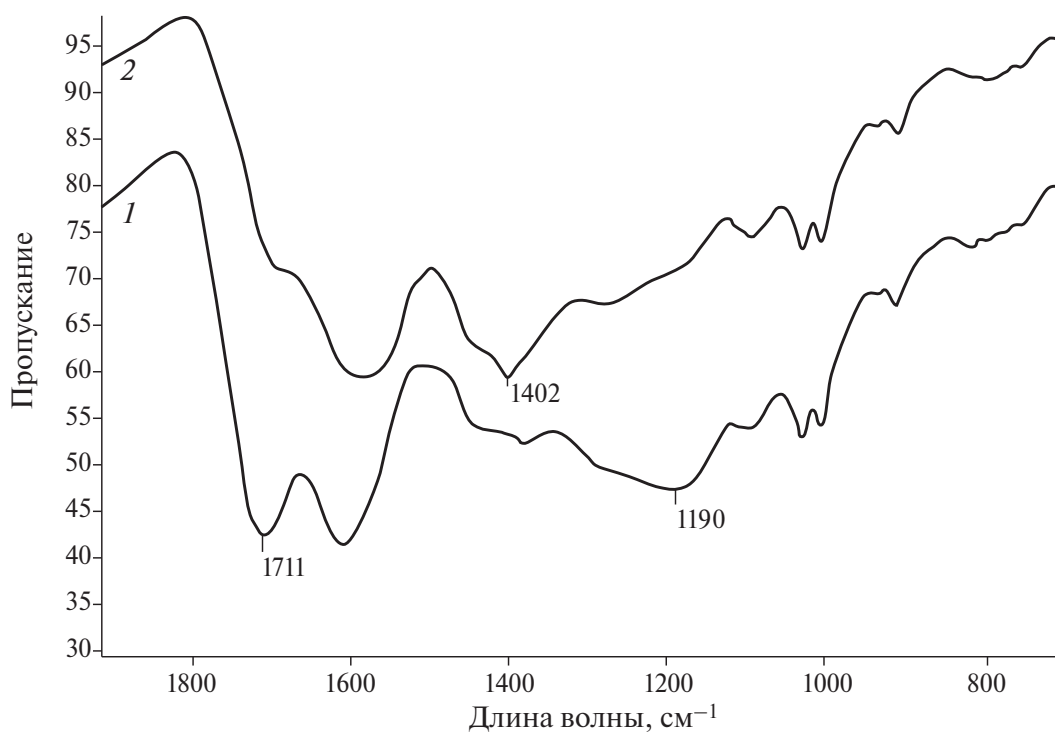


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – ГК необработанные; 2 – ГК после барьерного разряда в присутствии смеси аргона с парами аммиака.



Рис. 2. ИК-спектры: 1 – ГК необработанные; 2 – ГК после барьерного разряда в присутствии воздуха.

Антиоксидантную активность ГК в зависимости от pH среды определяют фенольные, карбоксильные группы и азотсодержащие фрагменты, такие как пептиды и аминокислоты [8–11]. В табл. 4 приведены значения критерия АОА в зависимости от условий обработки ГК в барьерном разряде при pH 6.83 и 9.18. При pH 9.18 протонная диссоциация фенольных соединений увеличивает восстановительную способность исходных ГК по сравнению с образцом при pH 6.83. При смещении pH в нейтральную среду антиоксидантная активность обеспечивается карбоксильными группами при ароматическом кольце. После обработки ГК в барьерном разряде в присутствии разных газовых сред их восстановительная способность возрастает в несколько раз. При pH 9.18 максимальной антиоксидантной активностью характеризуются ГК, обработанные в барьерном разряде в среде воздуха и этилена. Значение критерия АОА образцов ГК при pH 6.83 ниже, чем при pH 9.18, за исключением образца, обработанного в барьерном разряде в среде аргона и паров аммиака.

ВЫВОДЫ

По данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии, существенных изменений в структурно-групповом составе ГК, обработанных в плазме барьерного разряда, не наблюдалось. Инициирование химических превращений в среде аргона и аммиака, по результатам ИК-спектроскопии, приводит к образованию гумата аммония, полностью растворимого в воде, а под воздействием воздуха – внедрением в структуру ГК нитрогруппы NO_3^- .

Химические превращения ГК в плазме барьерного разряда в присутствии различных газовых сред сопровождаются изменением количества парамагнитных центров за счет комбинации свободных радикалов, при этом

повышается их восстановительная способность. Максимальной антиоксидантной активностью характеризуются ГК, обработанные в плазме барьерного разряда в среде воздуха и этилена.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hur J., Lee B.-M., Shin K.-H. // *Chemosphere*. 2014. V. 111. P. 450–457.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.018>.
2. Zhao J., Wang Z., Ghosh S., Xing B. // *Environmental Pollution*. 2014. V. 184. P. 145–153.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.028>.
3. Юдина Н.В., Савельева А.В., Линкевич Е.В. // *ХТТ*. 2022. № 4. С. 20–25.
<https://doi.org/10.3103/s0361521922040097>.
4. Dobbs L.B., Canellas L.P., Olivares F.L. et al. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2010. V. 58. № 6. P. 3681–3688.
<https://doi.org/10.1021/f904385>.
5. Zhrebtsov S.I., Ismagilov Z.R. // *Solid Fuel Chemistry*. 2012. V. 46. № 6. P. 339–351.
6. Malysenko N.V., Zhrebtsov S.I., Smotrina O.V., Bryukhovetskaya L.V., Ismagilov Z.R. // *Chemistry for Sustainable Development*. 2015. V. 23. № 4. P. 451–457. [Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 4. С. 461–457.
<https://doi.org/10.15372/KhUR20150415>].
7. Филиппова О.И., Куликова Н.А., Бычкова Я.С., Воликов А.Б., Перминова И.В. // *Проблемы агрохимии и экологии*. 2015. № 1. С. 42–47.
8. Skripkina T.S., Bychkov A.L., Tikhova V.D., Smolyakov B.S., Lomovsky O.I. // *Environmental Technology & Innovation*. 2018. V. 11. P. 74–82.
9. Юдина Н.В., Савельева А.В., Линкевич Е.В. // *ХТТ*. 2019. № 1. С. 34–40.
<https://doi.org/10.1134/S0023117719010092>. [Solid Fuel Chemistry. 2019. V. 53. № 1. P. 29–35].

Таблица 4. Влияние условий обработки ГК в барьерном разряде на антиоксидантную активность

pH	Кинетический критерий АОА					
	исходный	воздух	O ₂	C ₂ H ₄	CO ₂	Ar + NH ₃
6.83	0.69	2.07	1.67	2.29	1.48	2.55
9.18	0.80	3.69	1.92	3.50	2.48	1.82

10. Sanito R.C., You S.-J., Wang Y.-F. // J. Hazardous Materials. 2022. V. 424. P. 127390.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127390>.
11. Mumtaz S., Khan R., Rana J.N., Javed R., Iqbal M., Choi E.H., Han I. // Catalysts. 2023. V. 13. №. 4. P. 685.
<https://doi.org/10.3390/catal13040685>.
12. Zabidi N.Z.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2071. P. 012004.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2071/1/012004>.
13. Li S., Dang X., Yu X., Abbas G., Zhang Q., Li C. // Chemical Engineering Journal. 2020. V. 388. P. 124275.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124275>.
14. Zhou R., Zhou R., Wang P. Xian Y., Mai-Prochnow A., Lu X.P., Bazaka K. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2020. V. 53. P.303001.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab81cf>.
15. Zeghioud H., Nguyen-Tri P., Khezami L., Amrane A., Assadi A. A. // J. Water Process Eng. 2020. V. 38. P. 101664.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101664>.
16. Feng J., Sun X., Li Z., Hao X., Fan M., Ning P., Li K. // Adv. Sci. 2022. V. 9. P. 2203221.
<https://doi.org/10.1002/advs.202203221>.
17. Jezierski A., Czechowski F., Jerzykiewicz M., Chen Y., Drozd J. // Spectrochimica Acta. Part A 56. 2000. P. 379–385.
18. Ishiwatari R. // Geochemical J. 1974. V. 8. P. 97–102.
19. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 216 с.
20. Никамото К. Инфракрасные спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 535 с.

Structural Modification of Humic Acids in a Barrier Discharge Plasma

N. V. Yudina^{1,*}, A. Yu. Ryabov^{1,**}, S. V. Kudryashov^{1,***}, S. I. Zhrebtsov^{2,****},
K. S. Votolin^{2,*****}, K. M. Shpakodrayev^{2,*****}, N. V. Malysenko^{2,*****}

¹*Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPC SB RAS), Tomsk, Russia*

²*Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Institute of Coal SB RAS (FRC CCH SB RAS), Kemerovo, Russia*

*e-mail: natal@ipc.tsc.ru

**e-mail: a.y.ryabov@yandex.ru

***e-mail: ks@ipc.tsc.ru

****e-mail: sizh@yandex.ru

*****e-mail: kostvot@mail.ru

*****e-mail: shpakodraevkm@mail.ru

*****e-mail: profkems@yandex.ru

The paper presents the results of the initiation of chemical transformations of humic acids (HA) in a barrier discharge plasma. The HA were treated with ammonia vapor in the presence of various gaseous media like ethylene, air, oxygen, carbon dioxide, and mixtures of argon. The method of EPR spectroscopy has revealed a decrease in the number of paramagnetic centers after treatment of HA in a barrier discharge. This suggests the recombination of free radicals in their structure. As revealed by IR spectroscopy, the intensity of the band at 1383 cm⁻¹ corresponding to the NO₃ group increased when HA were exposed to discharge plasma in air. When HA were treated with ammonia vapor in an argon atmosphere, ammonium humate was formed, which is completely soluble in water.

Keywords: humic acids, barrier discharge, gaseous media, modification