

HUMIC SUBSTANCES IN THE BIOSPHERE

D. S. ORLOV

Humic substances (HS) are formed in soils, peats, coals and other natural bodies. HS accumulate nutrients and energy, participate in cations migration, decrease negative impact of toxicants, influence the development of living organism and the heat balance of the planet. HS are stable and have high molecular mass, are polydispersed and contain different functional groups such as amino acids, polysaccharides, and benzoic fragments.

Гуминовые вещества образуются в почвах, торфах, углях, других природных телах. Они накапливают элементы питания и энергию, участвуют в миграции катионов, снижают негативное действие токсичных веществ, влияют на развитие организмов и тепловой баланс планеты. Они устойчивы, высокомолекулярны, полидисперсны, содержат различные функциональные группы, аминокислоты, полисахариды, бензоидные фрагменты.

ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА В БИОСФЕРЕ

Д. С. ОРЛОВ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

На планете Земля общее количество органического углерода в биосфере оценивается величиной $2-3 \cdot 10^{12}$ т. Большая часть органического углерода приходится на сушу, и в первую очередь на почвенный гумус. В результате фотосинтеза ежегодно связывается около $50 \cdot 10^9$ т углерода из атмосферы, а при отмирании организмов в виде опада на поверхность почвы поступает около $40 \cdot 10^9$ т. Часть опада минерализуется до CO_2 и H_2O , но его значительная доля превращается в гуминовые вещества (ГВ) — по разным источникам, от 0,6 до $2,5 \cdot 10^9$ т углерода в год. Образование гуминовых веществ не просто утилизация органических остатков, которая необходима в биосфере. Важнее то, что при этом возникает новый класс природных соединений, не существующих в живых организмах, но необходимых для существования и обеспечения непрерывности современных жизненных форм.

Гуминовые вещества (от лат. humus — земля, почва) были впервые выделены из торфа немецким ученым Ф. Ахардом (F. Achard) в 1786 году и уже более 200 лет изучаются учеными разных стран. Много внимания гуминовым веществам уделил великий шведский химик Я. Берцелиус, который в “Учебнике химии” (“Lehrbuch der Chemie”, 1839) посвятил им несколько разделов, описав не только состав и происхождение этих соединений, конечно, в соответствии с воззрениями прошлого века, но и дал подробную характеристику их взаимодействия с катионами металлов. Характерно, что если в XIX веке классические химики много писали о гуминовых кислотах¹, гумине², креновых и апокреновых кислотах (последние теперь называют фульвокислотами³), то в современных руководствах по органической химии и химии природных соединений о них

¹ Гуминовые кислоты (humic acids) — часть гуминовых веществ, образующихся вне живых организмов, но под их влиянием, они имеют темную окраску, растворимы в щелочных и нерастворимы в кислых растворах.

² Гумин — термин, обозначающий часть гуминовых веществ, не извлекаемых из почвы никакими растворителями.

³ Фульвокислоты — термин, введенный С. Оденом в 1919 году для обозначения легкорастворимых органических соединений почвенного гумуса и заменивший термины “креновые” и “апокреновые” кислоты; эти соединения имеют желтую или красновато-желтую окраску (от лат. fulvus — красно-желтый, рыжий).

практически не упоминается. В последние полвека большой вклад в изучение гуминовых веществ внесли русские и советские ученые, преимущественно почвоведы: И.В. Тюрин, М.М. Кононова, С.С. Драгунов, Л.Н. Александрова, многие исследователи зарубежных стран, в их числе В. Фляйг (ФРГ), Ф. Дюшофур (Франция), Т. Хаяси (Япония), М. Шнитцер (Канада), Ф. Стевенсон (США), М.Х.Б. Хейес (Англия) и др. В 1981 году было принято решение о создании Международного общества по изучению гуминовых веществ (International Humic Substances Society – IHSS), первым президентом общества был избран Р.Л. Малколм (R.L.Malcolm), США. Первая Международная конференция состоялась в 1983 году в штате Колорадо (США). Теперь такие встречи проходят регулярно. К настоящему времени разработаны методы выделения ГВ из различных природных объектов, определены их химический состав, все важнейшие свойства, изучено влияние на почвы, растения, микроорганизмы, рыб, животных. Выявлены возможности использования ГВ при производстве аккумуляторов, различных фильтров, для приготовления красителей, буровых растворов. В продаже появились растворы, пасты и порошки гуматов, которым приписывают высокую физиологическую активность. Источниками для получения такого рода препаратов служат почвы, торф, сапропели, бурые угли.

Первые работы по гуминовым удобрениям принадлежат, видимо, Л.А. Христовой (Днепропетровск), затем эти работы развили и продолжили С.С. Драгунов, М.М. Кононова, другие ученые. В последние годы во многих городах производят различные препараты: в Минске, Ашхабаде, Баку, Днепропетровске, Туле, Москве, Владимире. Производятся они и в ряде зарубежных стран. Разнообразие коммерческих препаратов велико, но преобладающая часть из них не прошла через химико-фармацевтическую комиссию, их действие не подтверждено необходимыми сертификатами, поэтому о качестве этих стимуляторов приходится судить уже только после их приобретения и попытки практического использования.

Различают несколько групп ГВ: 1) гуминовые кислоты, растворимые только в щелочных растворах; 2) гиматомелановые кислоты, извлекаемые из сырого остатка (геля) гуминовых кислот этиловым спиртом; 3) фульвокислоты, растворимые в воде, щелочных и кислых растворах; в составе последних различают истинные фульвокислоты в понимании У. Форсита, которые отделяют из кислоторастворимой фракции на активированном угле, и в понимании И.В. Тюрина, согласно которому фульвокислотами называют все вещества, находящиеся в кислом фильтрате после осаждения и отделения гуминовых кислот; 4) гумин — практически нерастворимое и неизвлекаемое из природных тел и компостов органическое вещество. О всех этих группах гуминовых кислот обычно говорят во множественном числе

(например, гуминовые кислоты), поскольку их состав и свойства меняются в зависимости от источника ГВ, но даже в препаратах, полученных из одного источника (одного типа почв, торфа, угля), они неоднородны, полидисперсны и представлены большим набором сходных по строению, но неидентичных молекул.

БИОСФЕРНЫЕ ФУНКЦИИ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Все ГВ образуются в результате постмортального (посмертного) превращения органических остатков. Превращение органических остатков в ГВ получило название процесса гумификации. Он идет вне живых организмов как с их участием, так и путем чисто химических реакций окисления, восстановления, гидролиза, конденсации и др. В отличие от живой клетки, в которой синтез биополимеров осуществляется в соответствии с генетическим кодом, в процессе гумификации нет какой-либо установленной программы, поэтому могут возникать любые соединения, как более простые, так и более сложные, чем исходные биомолекулы. Образующиеся продукты вновь подвергаются реакциям синтеза или разложения, и такой процесс идет практически непрерывно. В результате многочисленных реакций в природных телах накапливаются только наиболее устойчивые соединения, существующие более длительное время, чем лабильные вещества. Иногда говорят, что у них выше среднее время пребывания в почве или другом природном теле. Это иллюстрируется графиком (рис. 1), согласно которому в растительных остатках преобладают сравнительно легкоразлагаемые соединения, но по мере развития гумификации в ряду растительные остатки —

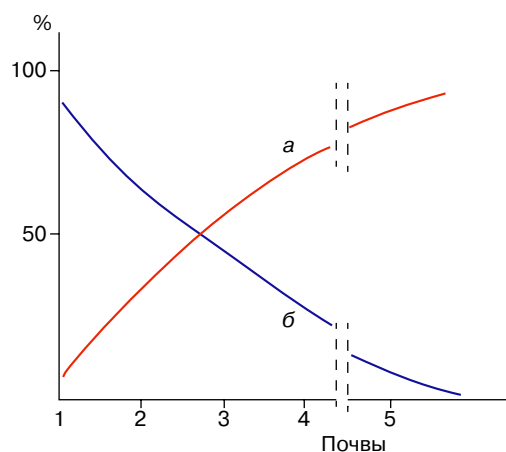


Рис. 1. Относительная устойчивость органических соединений в природных телах: а — содержание относительно устойчивых компонентов, б — содержание лабильных элементов; 1 — растительные остатки, 2 — дерново-подзолистые почвы, 3 — серые лесные почвы, 4 — черноземы, 5 — бурые угли

дерново-подзолистые почвы — серые лесные почвы — черноземы доля лабильных веществ непрерывно снижается, а доля устойчивых возрастает. Если этот ряд продлить до углей, то в последних явно преобладают устойчивые компоненты. Поэтому ГВ считают первой устойчивой формой органических соединений углерода вне живых организмов.

Гуминовые вещества выполняют в биосфере множество функций, из которых важнейшие следующие.

1. Аккумулятивная функция. Она заключается в накоплении химических элементов и энергии, необходимых живым организмам. Практически это означает, что ГВ ответственны за жизнеобеспечение почвенной биоты и гидробиоты, но поскольку они благодаря своей устойчивости сохраняются длительное время (по радиоуглеродному датированию сотни и тысячи лет), то тем самым гарантируют непрерывное снабжение растений и микроорганизмов энергией и строительным материалом. В составе гуминовых веществ найдено от 40 до 60% С, 3–5% N, 30–40% O, а также водород, сера, фосфор, многие металлические катионы, в том числе так называемые микроэлементы. Не случайно темно-серые и черные по цвету почвы в народе всегда считали плодородными и называли, хотя и не всегда правильно, черноземами. Окраску таким почвам придают ГВ.

Гуминовые вещества отдают живым организмам необходимые им элементы питания постепенно, по мере их потребления, сохраняя тем самым необходимый запас этих элементов для последующих поколений. Этим они существенно отличаются от многих минеральных соединений, которые могут снабжать растения элементами питания, но представлены, как правило, легкорастворимыми веществами, которые быстро расходуются или вымываются из почвы. В то же время часть минеральных элементов входит в кристаллическую решетку алюмосиликатов, они недоступны живым организмам и только после разрушения минералов потребляются растениями.

2. Транспортная функция. Она заключается в формировании геохимических потоков минеральных и органических веществ, преимущественно в водных средах, за счет образования устойчивых, но сравнительно легкорастворимых комплексных соединений гумусовых кислот с катионами металлов или гидроксидами. Транспортная функция до некоторой степени противоречит аккумулятивной функции, поскольку их результаты прямо противоположны, но противоречивость действия обеспечивает многообразие влияния гуминовых веществ на минеральные компоненты почв и горных пород.

3. Регуляторная функция. Эта функция объединяет множество различных явлений и процессов и относится к почвам, водам и другим природным телам. В регуляторной функции гуминовых веществ можно выделить несколько главных составляющих:

1) формирование почвенной структуры и водно-физических свойств почв; 2) регулирование реакций ионного обмена между твердыми и жидкими фазами; 3) влияние на кислотно-основные и окислительно-восстановительные режимы; 4) регулирование условий питания живых организмов путем изменения растворимости минеральных компонентов; 5) регулирование теплового режима почв и атмосферы, включая проявления парникового эффекта.

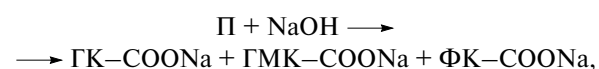
4. Протекторная функция, которая заключается в способности гуминовых веществ связывать в малоподвижные или труднодиссоциирующие соединения токсичные и радиоактивные элементы, а также соединения, негативно влияющие на экологическую ситуацию в природе, в том числе они могут инкорпорировать некоторые пестициды, углеводороды, фенолы. Защитная функция гуминовых веществ настолько велика, что богатые ими почвы могут полностью предотвратить поступление в грунтовые воды ионов свинца и других токсичных веществ.

5. Физиологическая функция. Многими исследователями было установлено, что различные гуминовые вещества, особенно гуминовые кислоты и их соли, могут стимулировать прорастание семян, активизировать дыхание растений, повышать продуктивность крупного рогатого скота, птицы. Более того, было показано, что некоторые препараты гуминовых веществ сдерживают развитие злокачественных опухолей, повышают устойчивость организмов к различного рода воспалительным процессам.

Наверное, здесь перечислены далеко не все функции, которые выполняют гуминовые вещества в природных средах, но приведенных примеров достаточно, чтобы подчеркнуть не только исключительно важную, но и поистине незаменимую роль гуминовых веществ в биосфере.

О ВЫДЕЛЕНИИ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

О способе выделения гуминовой кислоты из торфа Ф. Ахард писал так: “Экстракты из торфа, полученные посредством каустической щелочи, я насытил купоросной кислотой. Смесь потемнела и казалась темно-коричневой, почти черной, осадок опустился на дно”. Этот способ применяют практически до сих пор для выделения ГВ из любых природных тел. Иными словами, ГВ извлекают растворами щелочей, затем осаждают кислотой гуминовые кислоты и гиматомелановые кислоты, тогда как в растворе остаются фульвокислоты и неспецифические вещества (рис. 2). Реакции извлечения ГВ сводятся к следующим простым уравнениям:



где П — почва или иное природное образование, содержащее гуминовые вещества, ГК — радикал гуминовой кислоты, ФК — фульвокислоты, ГМК — гиматомелановой кислоты (гиматомелановая кислота —

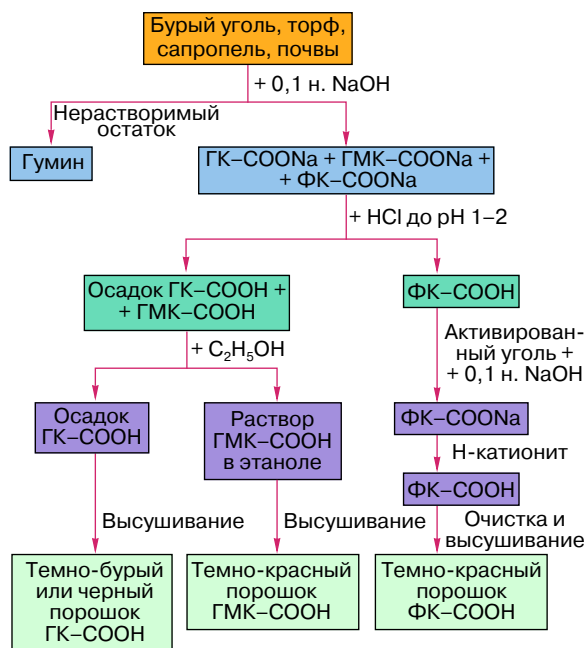
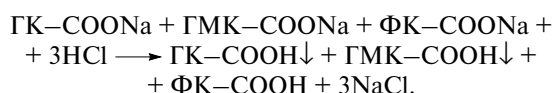


Рис. 2. Схема выделения гуминовых веществ

hymatomelanic acid — часть гуминовой кислоты, растворимая в этаноле; термин введен Ф. Гоппе-Зейлером в 1889 году).

Если к полученному щелочному экстракту добавить какой-либо кислоты до pH 1–2, то выпадет осадок гуминовой и гиматомелановой кислот, а фульвокислоты останутся в растворе:



Осадки гуминовой и гиматомелановой кислот легкоотделимы, их высушивают и получают темно-бурые или почти черные порошки. Чтобы в чистом виде получить фульвокислоты, кислый раствор пропускают через активированный уголь, промывают водой и ацетоном, затем снова растворяют адсорбированные кислоты раствором щелочи. После анализа или пропускания через Н-катионит и высушивания получают красивые темно-красные игольчатые (но не кристаллические) фульвокислоты. Схема в целом проста, хотя во многих случаях ее усложняют, чтобы получить не только суммарные количества ГВ, но и их фракции, различающиеся по характеру связей с Ca^{2+} , Fe^{3+} , алюмосиликатами.

Из любого природного тела полностью извлечь все ГВ не удастся никакими приемами. Остающаяся нерастворимой часть ГВ называют гумином; свойства последнего очень похожи на свойства гуминовых кислот.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Хорошо изучено содержание различных химических элементов в этих веществах. Содержание углерода в массовых долях колеблется от 40 до 60 % в зависимости от происхождения и источника ГВ. Азот есть всегда, это доказал еще русский ученый Р. Германн в середине прошлого века, но его мало — 3–5 %. Водорода обычно содержится 3–6 %, а кислорода — 33–37%. Обязательно входят сера — до 0,7–1,2 % и фосфор — до 0,5 %. Всегда есть разные металлы, хотя пока трудно сказать, обязательны ли они для ГВ или просто являются примесью, поскольку очистить ГВ нелегко. Например, в препаратах ГВ были найдены мелкокристаллический кварц SiO_2 , мелкокристаллический гетит FeOOH , что приходится признать явными примесями.

О колебаниях состава природных ГВ можно судить по данным табл. 1. Кислород обычно находят по разности, поэтому сумма четырех элементов в таблице равна 100%. Фульвокислоты отличаются резко пониженным содержанием углерода (до 40 мас. %) и соответственно более высоким содержанием кислорода, они более окислены, чем другие ГВ. Уже эти материалы указывают на важнейшую особенность ГВ — их разнообразие в природе, о чем можно судить не только по элементному составу, но и по набору функциональных групп и другим свойствам.

Любые ГВ содержат большой набор функциональных групп, они полифункциональны. Их молекулы содержат карбоксильные группы —COOH, фенольные —OH, хинонные $\text{C}=\text{O}$, аминогруппы — NH_2 и др. Их количество, во-первых, велико, во-вторых, они распределены неравномерно по молекулам различного размера, и даже молекулы одного размера могут различаться по содержанию функциональных групп. Более того, молекулы ГВ различаются по количеству входящих в их состав остатков аминокислот (всего их 17–20), по количеству углеводных остатков и характеру их расположения.

Содержание функциональных групп, выраженное в $\text{ммоль} \cdot \text{кг}^{-1}$ по М. Шнитцеру, колеблется в гуминовых кислотах в следующих пределах: —COOH — 1500–5700, кислые —OH — 2100–5700, слабокислые

Таблица 1. Средний элементный состав гуминовых кислот из различных природных тел, %

Источник гуминовых кислот	С	Н	Н	О
Каменные угли	66,0	4,4	1,8	27,8
Бурые угли	66,0	4,6	1,3	28,1
Торфа	59,0	5,5	2,2	33,3
Сапропели	58,0	6,3	4,8	30,9
Подзолы	53,0	4,4	4,2	38,4
Черноземы	58,0	4,3	4,1	33,6

и спиртовые $-\text{OH}$ — 200–4900, хиноидные $-\text{C}=\text{O}$ — 100–5600, кетонные $-\text{C}=\text{O}$ — около 1700, $-\text{OCH}_3$ — 300–800. Кроме того, большую роль играют группы $-\text{NH}_2$. Разнообразие кислых функциональных групп столь велико, что Л.И. Глебоко предложила их не идентифицировать, а лишь разделить в соответствии с кажущимися константами диссоциации, $pK = -\lg K$, где K — константа диссоциации (табл. 2).

ГЛАВНЫЕ ФРАГМЕНТЫ ГВ

Чтобы составить ясное представление о построении молекул ГВ, необходимо определить, из каких фрагментов они построены и что лежит в их основе. Для этого прибегают к дроблению больших молекул

Таблица 2. Содержание кислых функциональных групп с различными интервалами pK в гуминовых кислотах, $\text{мМ} \cdot \text{кг}^{-1}$

Источник гуминовых кислот	$pK \leq 3,0$	$pK \leq 4,77$	$pK \leq 10$	$pK \leq 14$
Почва	1860	3370	5270	6000
Торф	1500	3280	5140	5780
Бурый уголь	1120	2920	4210	5110
Каменный выветрившийся уголь	1790	4020	5970	7230

на составные части, что возможно двумя способами: 1) относительно мягкий — гидролиз растворами кислот или щелочей, 2) жесткий — окисление ГВ растворами марганцевокислого калия или окисью меди.

При гидролизе в раствор переходят, отделившись от молекулы ГВ, низкомолекулярные фрагменты, аминокислоты и моносахариды. Аминокислот бывает от 17 до 22, все они альфа-аминокислоты, те же, что есть в растениях, бактериальной плазме, причем примерно в тех же соотношениях.

В составе аминокислот (в порядке убывания) чаще всего встречаются аспарагиновая кислота $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$, глутаминовая $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$, глицин $\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{NH}_2$, аланин $\text{H}_3\text{C}-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$, валин $(\text{H}_3\text{C})_2-\text{CH}-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$, изолейцин $\text{H}_3\text{CCH}_2-\text{CH}(\text{H}_3\text{C})-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$, лейцин $(\text{H}_3\text{C})_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$, фенилаланин $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$, пролин $(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}-\text{COOH}$, серин $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$, треонин $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$, метионин $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$, тирозин $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$, цистин $\text{S}_2-(\text{CH}_2)_2-(\text{CHNH}_2\text{COOH})_2$, лизин $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$, гистидин $\text{NH}-(\text{CH}_2)_2=\text{NC}-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$, аргинин $\text{H}_2\text{N}(\text{HN})\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$. Массовая доля аминокислот в ГВ составляет 6–10%.

В числе моносахаридов в составе гидролизатов ГВ идентифицированы глюкоза, галактоза, манноза, ксилоза, арабиноза, рибоза, рамноза, фукоза, фруктоза и др. Всего они могут составлять до 25% массы ГВ, а в составе моносахаридов на долю глюкозы приходится до 20%.

Продуктами окисления ГВ главным образом являются бензолполикарбоновые кислоты. В их составе преобладают 1,2,4-бензолтрикарбоновая (тримеллитовая) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$, 1,2,4,5-бензолтетракарбоновая (пиромеллитовая) $\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_4$ и пентакарбоновая кислота $\text{C}_6\text{H}(\text{COOH})_5$.

Если источниками аминокислот и моносахаридов в ГВ могут стать белки и углеводы растительных тканей, то обнаружение шестичленных бензоидных циклов указывает на лигнин и флавоноиды как исходные продукты. Все вещества гидролизатов ГВ почти полностью установлены, но их сочетание и расположение в молекулах ГВ пока остаются неизвестными. Неясно и взаимное расположение бензоидных фрагментов, но все полученные данные позволяют говорить о нерегулярности структур молекул ГВ и возможном разнообразии в них взаимного расположения и сочетания известных фрагментов.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАССЫ И ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ГВ

Все ГВ можно считать высокомолекулярными соединениями, хотя дискуссии о размерах молекулярных масс (ММ) продолжают до последнего времени. Исторически в этом отношении выявляются несколько этапов. На ранних этапах гуминовым кислотам приписывали низкие и постоянные величины ММ. 80–90 лет назад их считали равными 1400 атомных единиц массы (а.е.м.), затем возобладало мнение, что ГВ полидисперсны, поэтому к ним неприменимы понятия ММ. После развития химии высокомолекулярных соединений и появления новой аналитической техники стали считать, что ММ фульвокислот близки к 10–15 тыс. а.е.м., а гуминовых кислот — от 20–30 тыс. до 100–150 тыс. а.е.м. В начале 80-х годов XX века было показано, что крупные частицы гуминовых кислот могут изменяться под влиянием детергентов и комплексонов, которые разрушают сложные ассоциаты молекул, снижая их средние молекулярные массы.

Наиболее эффективным приемом определения средних ММ и молекулярно-массового распределения (ММР) ГВ оказалась гель-фильтрация. На рис. 3 по оси абсцисс отложены объемы раствора гумата натрия, прошедшего через колонку с гелем сефадекса G-75, а по ординате — оптические плотности соответствующих порций раствора. Площади, занимаемые отдельными максимумами в первом приближении, пропорциональны количественному содержанию фракций ГВ с определенными ММ. Первыми из колонки выходят фракции с наибольшими ММ, их максимумы расположены ближе к

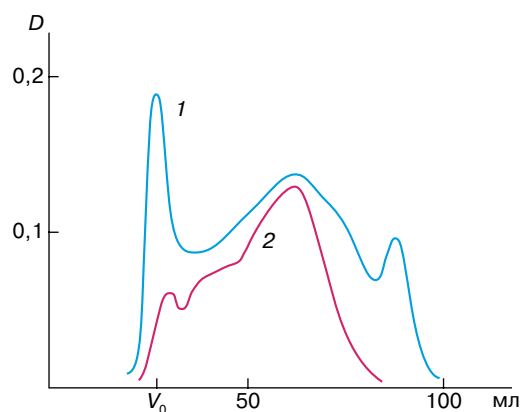


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение гуминовой кислоты: 1 – гуматы, 2 – фульваты

началу координат. Чем дальше от начальной точки, тем меньше ММ характерны для отдельных фракций. Усредненные величины ММ соответствуют на рис. 3 числам вблизи соответствующих максимумов. Эти данные не требуют комментариев, но необходимо обратить внимание на то, что в одном и том же препарате присутствуют одновременно молекулы с разными ММ, причем диапазон величин достаточно высок. Это одна из причин полифункциональности ГВ наряду с изменчивостью их состава, поскольку если одни молекулы ГВ по какой-либо причине не могут участвовать в химических или физиологических процессах, то всегда найдутся другие подходящие для таких процессов по размерам и свойствам.

ЭЛЕКТРОННЫЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ

Спектральные данные (включая спектры ЭПР и ЯМР) подтверждают сведения, полученные с помощью “мокрой” химии. Тем не менее некоторые из них нуждаются в пояснении. Электронные спектры (ультрафиолетовая и видимая области – от 220 до 750 нм) объясняют темную окраску ГВ. В этом интервале длин волн спектры ГВ имеют характер пологих, опускающихся в сторону больших длин волн, кривых, на которых практически нет никаких максимумов или минимумов. Большая часть авторов объясняет это тем, что в молекулах ГВ достаточно сильно развита цепь сопряженных двойных углерод-углеродных связей. Разрушение этой цепи при фотохимическом расщеплении приводит постепенно к потере окраски.

Инфракрасные спектры ГВ, как и спектры ЯМР, имеют характерный набор полос поглощения, которые могут использоваться для идентификации вещества и нахождения тех атомных групп, из которых сложены молекулы. Это хорошо видно на рис. 4.

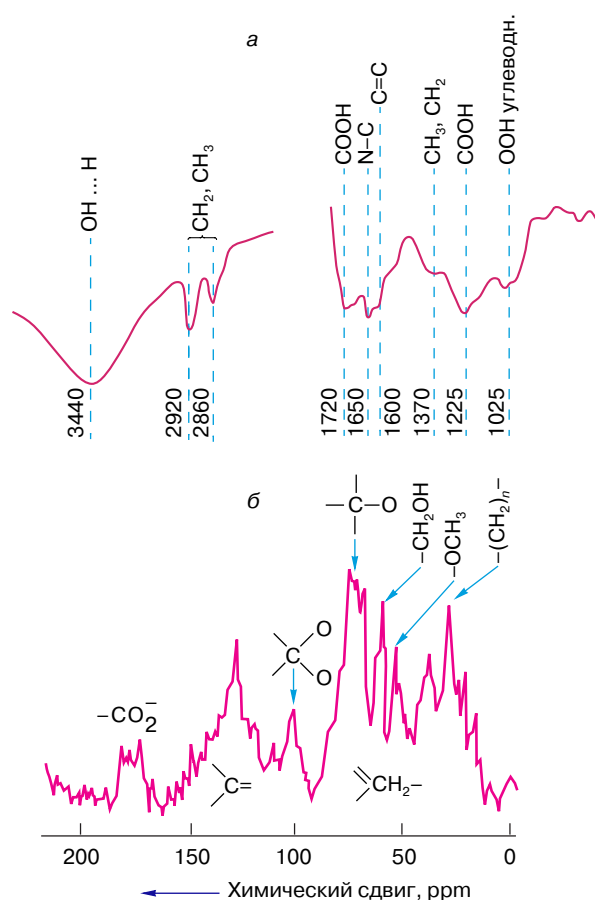


Рис. 4. Инфракрасные спектры поглощения (а) и спектры ядерного магнитного резонанса гуминовых кислот (б)

СХЕМЫ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ГВ

Точных молекулярных формул для любых ГВ не существует, все предложенные варианты имеют характер схем, они гипотетичны, поскольку учитывают только состав соединений и некоторые их свойства, тогда как расположение атомов и атомных групп остается при этом неизвестным. Несмотря на это, попыток составления молекулярных формул ГВ в истории науки было немало: сейчас насчитывается не один десяток таких формул, часть которых имеет только характер блок-схем, а часть отражает более или менее реально состав и свойства гуминовых кислот. В качестве примера можно привести блок-схему, которую предложили польские ученые В. Мистерски и В. Логинов в 1959 году, и гипотетическую схему строения, отражающую все известные сегодня данные о составе и свойствах гуминовых кислот (рис. 5). Негативные результаты при попытках составления структурных формул ГВ объясняются тем, что последние не образуют кристаллов, имеют переменный состав и полидисперсны даже в

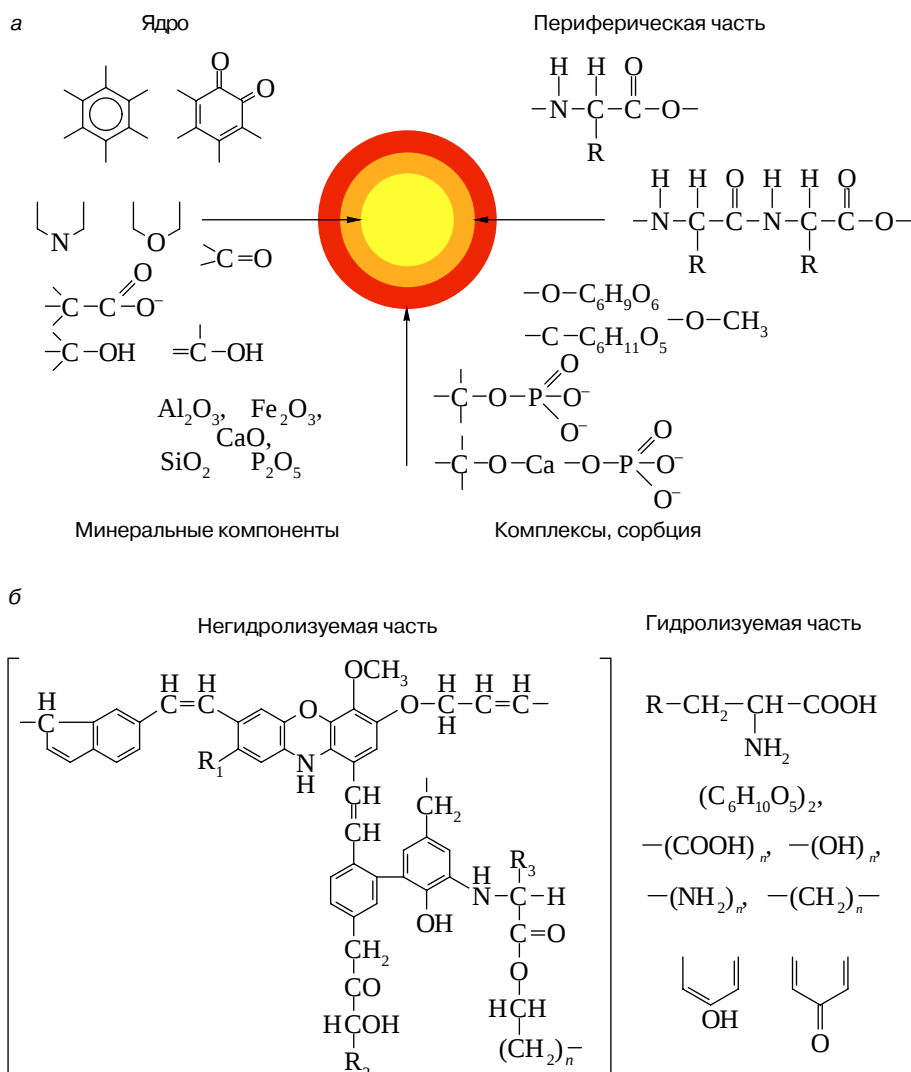


Рис. 5. Блок-схема гуминовой кислоты по Мистерски и Логинову (а), гипотетическая формула гуминовой кислоты по Орлову (б)

наиболее однородных препаратах. Получить мономолекулярные фракции ГВ пока не удалось. Поэтому к ним оказались неприменимыми те методы и приемы, которые обычно используют для создания формул природных и высокомолекулярных биологических молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приходится признать, что гумификация — процесс превращения органических остатков в ГВ — одно из величайших изобретений природы. Если бы не было такого механизма, то можно было бы ожидать осуществления двух прямо противоположных процессов: 1) полной минерализации органических остатков до оксидов — тогда не было бы основы для существования непрерывной жизни на Земле;

2) полной сохранности таких остатков, тогда Земля должна была бы ими полностью покрываться.

Природа избрала иной путь — частично идет минерализация органических остатков, причем CO_2 возвращается в атмосферу, вода — растениям. Часть остатков трансформируется в ГВ, устойчивые отчасти еще и потому, что для их разложения в природе нет специфических ферментов. Образующиеся ГВ находятся на грани живого и мертвого, поэтому академик В.И. Вернадский называл почвы биокосными телами, то есть телами, в образовании которых одновременно присутствует как живое начало — “био”, так и неживое, минеральное — “косное”. Только их взаимодействие приводит к формированию тех сред, в которых возникают благоприятные условия для развития живых организмов. Многочисленные функции ГВ в биосфере обусловлены их

молекулярным разнообразием как по составу, свойствам, так и по молекулярным массам. Разнообразие ГВ объясняет и их устойчивость к действию различных природных факторов.

К сожалению, в школьных программах мало или вовсе не уделено внимание таким биокосным телам и процессам. А знание их необходимо не только специалистам или агрономам, но буквально каждому человеку, поскольку с гуминовыми веществами тесно связана экологическая ситуация в любых регионах, от них зависит устойчивость наземных и водных ландшафтов, почв и биоценозов. Знакомство школьников с такими процессами и телами должно быть существенно расширено.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
2. Горовая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества. Киев: Наук. думка, 1995. 304 с.
3. Гуминовые вещества в биосфере / Под ред. Д.С. Орлова. М.: Наука, 1993. 238 с.
4. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1981. 272 с.
5. Teit P., III. Органическое вещество почвы. М.: Мир, 1991. 400 с.

* * *

Дмитрий Сергеевич Орлов, зав. кафедрой химии почв факультета почвоведения Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, доктор биологических наук, заслуженный профессор МГУ, заслуженный деятель науки РФ, дважды лауреат Ломоносовской премии, премии им. академика В.Р. Вильямса, удостоен золотой медали им. академика К.К. Гедройца, премии правительства РФ в области науки и техники за 1995 год. Автор более 500 научных работ, в их числе учебник, шесть учебных пособий, 12 монографий.