

УДК 631.452

**Yu. L. Tsapko, Dr. Sci. (Biol.)***National scientific center «Institute for soil science and agrochemistry research named for O.N. Sokolovski»***STRUCTURAL OF HUMIC ACIDS IN THE ASPECT OF ITS IMPACT ON THE FUNCTION OF ACIDIC SOILS**

**Abstract.** *The article, based on the generalization of the author's prior researches and literature review sources, attempt to take a fresh look at the structure of humic acids in the context of their impact on the regulation of acid-base balance in soils.*

*Is emphasized that despite the long experience of studying soil humus question its structural buildings has not been studied. Nowadays the scientific community there are a number of different and often antagonistic hypotheses on which the structure of humus is significantly different.*

*Based on the features of genetic connection between fulvic and humic acids, which serve as precursors of the second, examined mechanism of formation humic acid as a result connection by transverse by chemical bonds fulvic acid cyclic compounds through reactionary groups namely with removal of water molecules: the interaction of the amino group of one molecule of hinon group of another molecule to form the bridge nitrogen; the interaction of the hydroxyl groups of macromolecules fulvic acids. The high stability of clathrates structure of humic acids provided by the presence in their inner part of a significant number of structured water.*

*Illustrated that the clathrate structure characteristic of humic acids that is why the significant number of the last concentrated in chernozem soil. This is why, in chernozem soil under conditions higher biological activity, there is an extremely high resistance mehamolekul humic acids, as for water, and to acid hydrolysis. In sod-podzolic and brown soils crown fulvic acid crosslinking processes in more complex clathrates humic acids slowing down. As a result decrease ratio of humic acid to fulvic acid and usually the acidity of the soil increases.*

*The proposed model crown clathrate buildings of humic acids allows the display of their interaction with cations, which is the basis for assessing changes of acid-base balance of soils. Because of the soil is inherent in humic acid clathrate structure becomes clear very high resistance to water the last as well as to acid hydrolysis.*

**Keywords:** *humic acids, fulvic acid, structure of humus, hinon group, hydroxyl groups, clathrates structure, mehamolekuly.*

УДК 631.452

**Ю. Л. Цапко, д-р биол. наук***ННЦ «Институт почвоведения и агрохимии имени А. Н. Соколовского»***СТРУКТУРНОЕ СТРОЕНИЕ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ  
В АСПЕКТЕ ВЛИЯНИЯ НА КИСЛОТНУЮ ФУНКЦИЮ ПОЧВ**

*На основании обобщения ранее проведенных автором исследований и обзора научных источников сделана попытка несколько по иному взглянуть на структурное строение гумусовых кислот в контексте их влияния на регуляцию кислотно-основного равновесия в почвах. Рассмотрен механизм образования гуминовых кислот путем сшивания поперечными химическими связями циклических соединений фульвокислот. Такое сшивание происходит через реакционноспособные группы, а именно с отщеплением молекулы воды: при взаимодействии аминогруппы одной молекулы с хинонной группой другой молекулы с образованием азотного мостика, а также при взаимодействии гидроксильных групп макромолекул фульвокислот с образованием кислородного мостика. Сшивание фульвокислот и их превращение в гуминовые кислоты происходит через образование устойчивых краун-клатратных соединений. Вследствие этого образуются очень устойчивые мегамолекулы гуминовых кислот.*

**Ключевые слова:** гуминовые кислоты, фульвокислоты, структура гумуса, хинонные группы, гидроксильные группы, клатратная структура, мегамолекулы.

УДК 631.452

**Ю. Л. Цапко, д-р біол. наук***ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О. Н. Соколовського»***СТРУКТУРНА БУДОВА ГУМУСОВИХ КИСЛОТ  
В АСПЕКТІ ЇЇ ВПЛИВУ НА КИСЛОТНУ ФУНКЦІЮ ҐРУНТІВ**

*На підставі узагальнення проведених раніше автором досліджень та огляду наукових джерел зроблено спробу децю по-новому поглянути на структурну будову гумусових кислот у контексті їх впливу на регуляцію кислотно-основної рівноваги в ґрунтах. Розглянуто механізм утворення гумінових кислот унаслідок зшивання поперечними хімічними зв'язками циклічних сполук фульвокислот. Таке зшивання відбувається через реакційно здатні групи, а саме з відщепленням молекули води: при взаємодії аміногрупи однієї молекули з хінонною групою іншої молекули з утворенням місточка нітрогену, а також при взаємодії гідроксильних груп макромолекул фульвокислот з утворенням кисневого місточка. Зшивання фульвокислот та їх перетворення в гумінові кислоти відбувається через утворення стійких краун-клатратних сполук. Унаслідок цього утворюються дуже стійкі мегамолекули гумінових кислот.*

**Ключові слова:** гумінові кислоти, фульвокислоти, структура гумусу, хіноні групи, гідроксильні групи, клатратна структура, мегамолекули.

Ефективне здійснення меліорації ґрунтів зі зрушеною кислотно-основною рівновагою в кислотний бік вимагає подальшого розвитку та об'єктивної оцінки різних теоретичних поглядів щодо природи механізмів утворення ґрунтової кислотності. Визначення і чітко розуміння питань з проблеми походження ґрунтової кислотності відкриває шлях до розробки таких агрозаходів, які здатні ефективно протидіяти деградації кислих ґрунтів, позитивно впливати на їх родючість і суттєво покращувати загальну екологічну ситуацію у регіонах їх розповсюдження. Кислотна деградація ґрунтів, яка відбувається внаслідок підвищених природних (насамперед через зміну клімату) та антропогенних навантажень (незбалансоване застосування добрив та меліорантів), спонукає вчених на проведення досліджень, які спрямовані на пізнання процесів, що обумовлюють ґрунтову кислотність, природа якої вельми складна і до останнього часу остаточно не з'ясована.

На підставі узагальнення проведених раніше автором досліджень та огляду наукових джерел зроблено спробу дещо по новому поглянути на структурну будову гумусових кислот в контексті їх впливу на регуляцію кислотно-основної рівноваги в ґрунтах.

Кисотно-основна рівновага в ґрунтах тісно залежить від перебігу ґрунтових процесів протонізації – депротонізації, насичення кальцієм та декальцинації, алюмінізації – деалюмінізації, які у свою чергу пов'язані з вмістом гумусових речовин та структурною будовою їх складових.

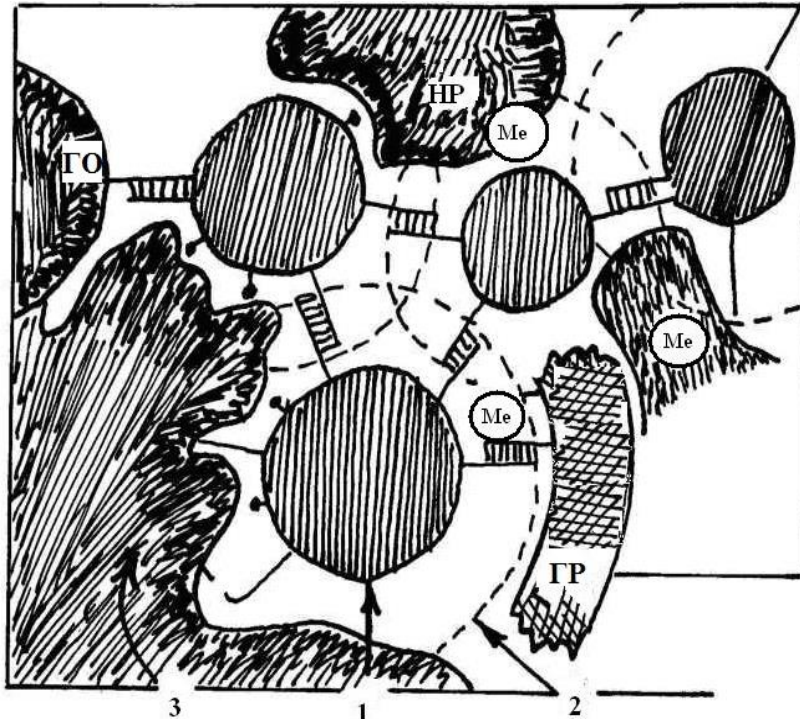
Незважаючи на тривалий досвід вивчення ґрунтового гумусу питання його структурної будови до кінця не вивчено. На теперішній час в наукових колах існує низка полярних за вмістом, і часто, антагоністичних гіпотез, за якими структура гумусу істотно відрізняється.

В основі сучасних уявлень про природу будови гумусових кислот, є уявлення про наявність у складі останніх ароматичного ядра та аліфатичних ланцюгів з реакційно здатними угруповуваннями типу: карбоксилів, гідроксилів, амінів та амідів тощо (Орлов, 1985). Винятком цієї точки зору були моделі Комісарова і ін., 1971 та Ziechmann, 1977. У цих моделях вищезгадані дослідники намагалися відобразити не окремі фрагменти гумусових кислот, а всю їх сукупність у єдиному комплексі ґрунту. Ziechmann, 1977 виділяє три основні компоненти гумусових кислот: внутрішню сферу, ядерну структуру та зовнішній простір (рис. 1), при цьому він виокремлює в єдиному цілому гумусові речовини і неспецифічні сполуки, які гармонійно взаємодіють між собою, забезпечуючи тим самим стійкість органічного конгломерату.

Підкреслимо, що в усіх відомих до теперішнього часу моделях структурної будови, крім наведеної моделі, практично не знайшли місце іони металів, зокрема кальцію, заліза, алюмінію тощо. Те саме в рівному ступені стосується й структурізованої води, а також постійно присутніх у ґрунтах аніонів:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  і ін. Зазначимо, що модель ілюструє будову всього гумусу ґрунту, а не структурну будову окремих груп гумусових кислот.

На наш погляд, у живій природі більшість систем для збереження термодинамічної стійкості приймає таку зовнішню форму, яка відповідає мінімуму поверхневої енергії, наприклад форму сфери. Таку форму мають

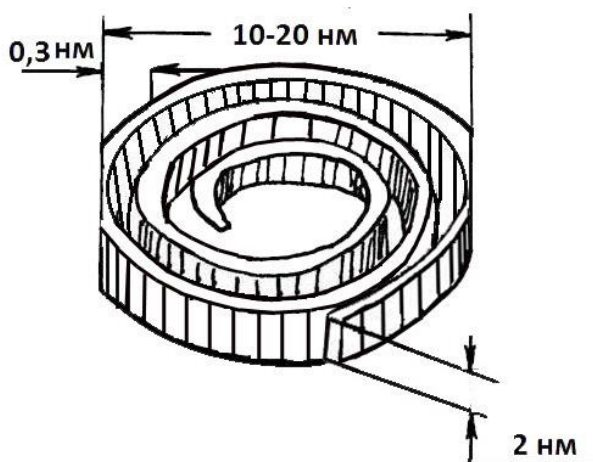
оточуючи нас планети та зірки, у тому разі й наша планета – Земля, найдрібніші частки речовини (атоми) тощо, а форма спіралі характерна для нуклеїнових кислот.



1. Внутрішня або ядерна структура: ГР – гумінова речовина;
2. Крайова частина – функціональні групи: -ОН, -СООН, -NH<sub>2</sub>;
3. Зовнішня сфера: ГО – гідратна оболонка, Ме – іони металів, НР – негумусові речовини (вуглеводи, протеїни, лігнін та інші органічні речовини, глинисті мінерали).

**Рис. 1. Схема структури гумінової речовини за Ціхманом, 1977**

Саме спіральну модель молекулярної структури гумусу, яка нагадує згорнуту фотоплівку, запропонували у свій час Комісаров і ін. 1971, (рис. 2). Спіральна будова макромолекул гумусу, на думку авторів, сприяє скороченню витрат енергії, а відтак і забезпеченню їх підвищеної стійкості. У зазначеній структурі макромолекули гумусу сягають розмірів за шириною від 10 до 20 нанометрів і за товщиною близько двох нанометрів.

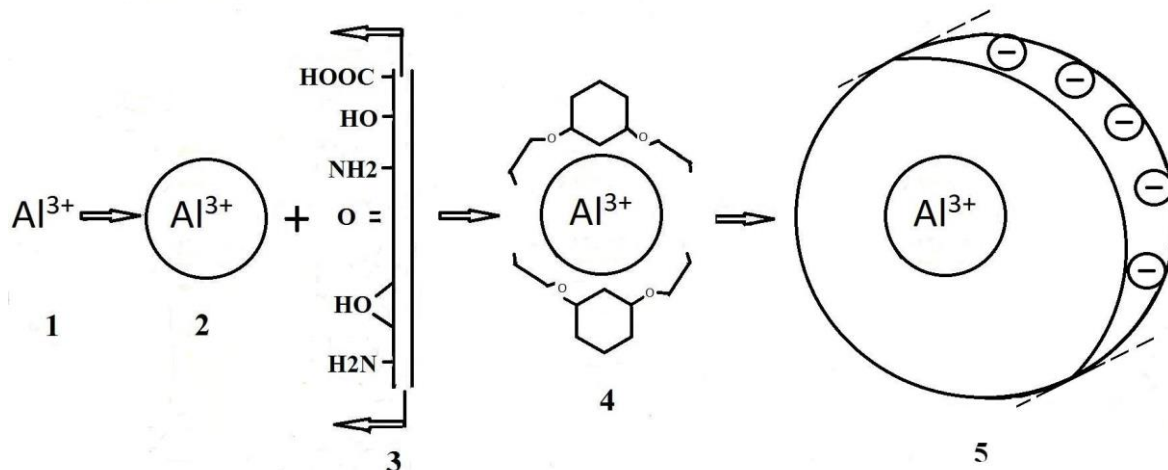


**Рис. 2. Модель ідеально згорнутої макромолекули гумінової кислоти**

Про структурну будову фульвокислот відомо значно менше. Д.С. Орлов, 1985 наводить схему будови фрагменту фульвокислоти, яку запропонували Х. Кодама і М. Шнітцер. До такого фрагменту входять два ароматичних кільця, шість груп -СООН, дві кетонні групи С=О, два фенольних та три спиртових гідроксили – ОН. Зазначена структура нагадує структуру краун-сполук, тобто особливої групи органічних речовин, які детально описані

в монографії японського дослідника Хіраока, 1986.

Із зазначеного вище випливає висновок про схожість фрагментів фульвокислот із краун-сполуками, наприклад, типу 1-дібензо-14 краун-4, які також містять два бензольних кільця і відповідні аліфатичні групи. У роботі Іоненко і ін., 1988, показано, що синтез гумусових кислот може відбуватися за типом матриці, де первинною матрицею слугують комплексоутворюючі катіони кальцію з координаційним числом – 8, а також заліза та алюмінію, координаційні числа яких становлять – 6. Наголошується, що у водних розчинах катіони гідролізуються з утворенням аквагідратних комплексів, при цьому електричне поле центрального іону сильно поляризує координаційну воду. Оскільки фрагменти гумусових кислот несуть значне число реакційно здатних груп (РЗГ), а саме: фенольні та спиртові гідроксили (-ОН), карбоксили (-COOH), аміногрупи (-NH<sub>2</sub>), хітоні та кетоні групи (C=O) тощо, то за рахунок кулонівської взаємодії гідролізованого іону та фрагменту гумусових кислот останній орієнтується активними групами у напрямку до іону, охоплюючи його, і при цьому з'єднується з аквагідратним комплексом координаційними та гідрогенними зв'язками. За нашими уявленнями подальше ускладнення структур краун-сполук з урахуванням того, що на місці атомів кисню можуть бути атоми нітрогену, сірки тощо, що неодмінно призводить до утворення циклічних макроструктур фульвокислот. Схему утворення фульвокислоти циклічної природи наведено на рис. 3.



1 – катіон металу (алюміній); 2 – гідролізований іон (аквагідрокомплекс); 3 – реакційно здатні групи фрагменту фульвокислоти (стрілками вказано напрямок дії гідрофільних сил, які скручують фрагмент навколо матриці гідратованого іону); 4 – краун-сполука фульвокислоти; 5 – фрагмент циклічної структури фульвокислоти з алюмінієм.

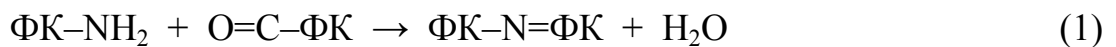
**Рис. 3. Схema утворення циклічної структури фульвокислот**

До складу таких циклічних структур можуть входити не тільки катіони алюмінію, але й інші катіони, наразі заліза, кальцію і ін. Необхідно звернути увагу на те, що в циклічній структурі фульвокислот чисельні РЗГ переважно розташовані перпендикулярно до самого циклу (див. рис. 3, реакційно здатні групи зображено пунктирними лініями). Наявність РЗГ фульвокислот обумовлює їх здатність до зшивання (поєднання) у більш складні мегамолекули типу гумінових кислот.

Виходячи з наведеної структури, можна стверджувати, що такий кислотоутворюючий катіон, як алюміній у циклічних сполуках фульвокислоти

закріплений хімічними зв'язками у її внутрішній частині, а відтак, за таких умов нездатний до обмінних реакцій, унаслідок чого втрачає кислотоутворювальну здатність.

Спираючись на особливості генетичного зв'язку між фульвокислотами та гуміновими кислотами, за якими перші слугують попередниками інших, можна уявити, що гумінові кислоти утворюються за рахунок зшивання поперечними хімічними зв'язками циклічних сполук фульвокислот через РЗГ. За нашим уявленням зшивання двох молекул фульвокислот, у яких одна молекула містить в аліфатичному ланцюзі аміногрупу ( $-\text{NH}_2$ ), а інша хінонну групу ( $-\text{C}=\text{O}$ ) відбувається внаслідок відщеплення молекули води та поєднанню обох кілець через містки нітрогену та кисню. Зшивання макромолекул фульвокислот через місток нітрогену відбувається при взаємодії аміногрупи однієї молекули з хінонною групою іншої молекули:



Зшивання через місток кисню відбувається при взаємодії гідроксильних груп з відщепленням молекули води:



Зауважимо, що містки нітрогену та кисню доволі міцно утримують зшиті молекули. В органічній хімії і, особливо, у хімії високомолекулярних сполук процеси зшивання добре відомі. Німецький учений Г. Еліас, 1990, звертає увагу на той факт, що у природі трапляються дуже стійкі поперечно-зшиті речовини, наприклад, лігнін та вугілля.

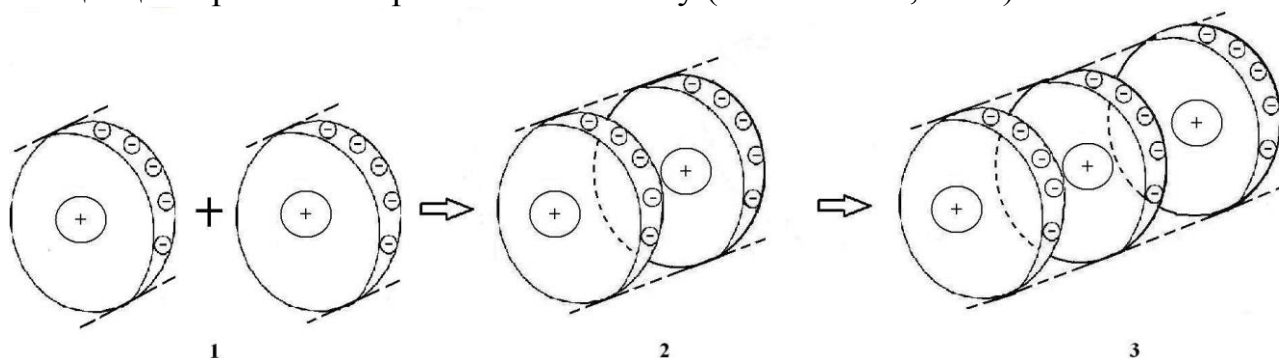
Зшивання фульвокислот з утворенням стійкої структури гумінових кислот, може відбуватися через утворення краун-клатратних сполук за схемою наведеною на рис. 4. Нагадаємо, що термін «клатрати» походить від лат. *clatratus* тобто обрешечений, закритий ґратами – сполуки включення. Сполуки включення утворюються внаслідок проникнення однієї або кількох молекул одного виду в порожнину молекули або кристалічної решітки другого. Валентні сили при цьому не діють, але молекула включення не може залишити свого місця, тобто не має виходу в зовнішнє середовище, оскільки вона оточена з усіх боків молекулами речовини, яка її містить. Висока стійкість структури клатратів гумінових кислот забезпечується наявністю у їх внутрішній частині значної кількості структурованої води.

У подальшому відбувається ускладнення наведених фрагментів гумінових кислот з утворенням їх мегамолекули, яка нагадує сферу. Цей процес відбувається шляхом їх зшивання між собою завдяки наявності між зшитими фрагментами фульвокислот залишків реакційно здатних груп. Унаслідок останнього утворюються надзвичайно стійкі мегамолекули гумінових кислот.

Зшиті макромолекули гумінових кислот, через зосередження та обернення більшої частини реакційно здатних груп у внутрішню частину, важко розчиняються водою і не утворюють просторово однорідних гелів, як це відбувається у разі зосередження РЗГ на периферії.

Ураховуючи наведене вище знаходить і змістовне пояснення добре виражена спорідненість гумусу до катіонів металів. У теперішній час вважаються

загальноприйнятими уявлення, відповідно до яких фульвокислоти мають чітко виокремлений зв'язок з катіонами  $Al^{3+}$ , бурі гумінові з іонами заліза  $Fe^{2+}$  та  $Fe^{3+}$ , а чорні гумінові кислоти - з іонами  $Ca^{2+}$ . Механізми цих взаємодій, а також причини, що їх обумовлюють можна пояснити з позиції краун-клатратної концепції і протонно-апротонного каталізу (Сокольский, 1975).



1 – циклічні молекули фульвокислот; 2 – зшивання молекул фульвокислот; 3 – фрагмент зшитої макромолекули гумінових кислот (краун-клатратна структура)

**Рис. 4. Схема утворення краун-клатратної структури фрагменту гумінових кислот**

У кислих ґрунтах переважання протонної складової, через надлишкову кількість протонів ( $H^+$ ), веде до руйнації фульватних комплексів, у тому разі й циклічної будови. Фульвокислоти не мають такої високої стійкості до кислотного гідролізу та деструкції (розкладу), як гумінові кислоти.

У слабо кислих ґрунтах у присутності апротонних каталізаторів  $Fe^{2+}$  та  $Fe^{3+}$  (доволі потужні комплексоутворюючі іони) формуються доволі стійкі краун-клатратні сполуки гумусу з відповідними їм за протонною активністю бурими гуміновими кислотами, які характерні для кислих лісових ґрунтів.

За нейтральної або лужної реакції ґрунту, коли протонний каталіз слабкий, формування макроструктур гумусу здійснюється за рахунок іонів  $Ca^{2+}$  і частково  $Mg^{2+}$ , з утворенням чорних гумінових кислот, які переважають у чорноземних ґрунтах.

Отже, клатратні структури притаманні гуміновим кислотам, тому-то значна кількість останніх й зосереджена в чорноземних ґрунтах ( $C_{гк} : C_{фк} > 1$ ). Саме тому в чорноземах, за умов високої біологічної активності, спостерігається надзвичайно висока стійкість мегамолекул гумінових кислот як до водного, так і до кислотного гідролізу. Гумінові кислоти, існуючи у ґрунтах тисячі років, додають ґрунтам стабільності, своєрідної буферності, певний біохімічний фон і забарвлення.

Зауважимо, що у попередніх наших дослідженнях було виявлено парадоксальну закономірність щодо впливу гумусових кислот на встановлення кислотно-основної рівноваги в ґрунтах. З'ясувалося, що гумусові кислоти, незважаючи на власну високу кислотність, не тільки не підкислюють ґрунтовий розчин, а навпаки, взаємодіючи з алюмінієм, проявляють досить потужну буферну протидію до підкислення ґрунту (Цапко, 2001). З позиції краун-клатратної будови гумусових кислот стає зрозумілим, чому за високої біологічної активності чорноземних ґрунтів та значного вмісту глинистих мінералів, а відтак і високого вмісту алюмінію, не спостерігається підвищення кислотності. Справа в

тому, що алюміній та його сполуки, входячи до внутрішньої частини клатратів, втрачають реакційну здатність і не здатні до підкислення ґрунтового середовища.

З іншого боку, у дерново-підзолистих та буроземних ґрунтах процеси зшивання краунів фульвокислот у більш складні клатрати гумінових кислот уповільнюються. Унаслідок цього спостерігається зменшення співвідношення гумінових кислот до фульвокислот ( $S_{гк} : S_{фк} < 1$ ) і, як правило, кислотність ґрунтів збільшується.

Отже, запропонована модель краун-клатратної будови гумусових кислот дозволяє відобразити механізми їх взаємодії з катіонами, що є підставою, для оцінки зрушення кислотно-основної рівноваги ґрунтів. Крім цього, через притаманну гуміновим кислотам клатратну структуру стає зрозумілим й надзвичайно висока стійкість останніх як до водного, так і до кислотного гідролізу.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

- Орлов Д. С.** Химия почв / Д. С. Орлов. - М.: Изд-во Москов. Ун-та, 1985. – 376 с.  
*Orlov D. S., 1985, "Chemistry soils", Publishing House of the Moscow University, 376 p.*
- Ziechmann W.**, 1977, "Zwischenmolekulare Krafte und die Struktur von Huminstoffen", *Z. Pflanzenernahrung und Bodenkunde*, В. 140, № 2, S. 151–157.
- Комиссаров И. Д.** Структурная схема и моделирование макеромолекул гуминовых кислот / И. Д. Комиссаров, Л. Ф. Логинов // Гуминовые препараты. – Тюмень, 1971. – С. 131–142.  
*Komissarov I. D., Loginov L. F., 1971, "Structural diagram and modeling of makeromolekul humic acids Humic substances", Tyumen, P. 131–142.*
- Хираока М.** Краун-соединения / М. Хираока. – М.: Мир. – 1986. – 363 с.  
*Hiraoka M., 1986, "Crown-compounds", M., Mir, 363 p.*
- Ионенко В. И.** Феноменология функциональных структурных моделей природных гумусовых и синтезированных гуминоподобных веществ / В. И. Ионенко, Е. А. Головачев, О. А. Сукачева, Е. А. Котляренко, А. М. Бескровный // Сб. Сиб. Вестн. с.-х. науки. – 1988. – № 3. – С. 94–103.  
*Ionenko V. I., Golovachyov E. A., Sukacheva O. A., Kotlyarenko E. A., Beskrovniy A. M., 1988, "Phenomenology of functional structural models of natural humus and humic-like substances synthesized", Agriculture Science, № 3, P. 94–103.*
- Элиас Г. Г.** Мегамолекулы / Г. Г. Элиас [перевод с англ. Е. Э. Пашковского и Литвиновой Т. Г.]. – Л: Химия, 1990. – 272 с.  
*Elias G. G., 1990, "Megamolecules", (translated from english Pashkovsky E. E and Litvinova T. G), L., Chemistry, 272 p.*
- Сокольский Д. В.** Протонно-апротонный катализ (в растворах) / Д. В. Сокольский // Алма-Ата: Наука, 1975. – 246 с.  
*Sokolskiy D. V., 1975, "Proton-aprotic catalysis (in solution)", Alma-Ata, Science, 246 p.*
- Цапко Ю. Л.** Вплив гумусових кислот на підкисляючу дію алюмінію у дерново-підзолистому ґрунті / Ю. Л. Цапко // Вісник ХДАУ ім. В.В.Докучаєва. – Х., 2001. – № 3. – С. 163–165.  
*Tsapko Yu.L., 2001, "Effect of humic acids on aluminum acidification effect of sod-podzolic soils", Journal of KhSAU V. V. Dokuchaeva, № 3, P. 163–165.*

**Рекомендовано до друку:** зав. відділу агрохімії ННЦ «ІА ім. О.Н. Соколовського», д-р біол. наук, ст. наук. співробітник М. М. Мірошніченко