***Реферат***

**По курсу «Агрономия»**

**На тему:** «ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ».

**Москва**

**Содержание**

Введение.

1. Понятие гуминовых веществ, их природное происхождение и биосферные функции.

1. Химическая структура гуминовых веществ.

Заключение.

Список использованной литературы.

**Введение.**

Тема настоящего реферата находится в предметной области сразу нескольких наук. Изучением гуминовых веществ занимается органическая химия, химия почв, биогеохимия, почвоведение, агрономия, экология и охрана биосферы, теория минерального питания растений др.

История открытия гуминовых веществ (ГВ) берет свое начало в 18 веке. Первые результаты исследований в данной области связаны с работой Ф.Ахарда, который действием раствора щелочи на почву и на торф получил темно-бурый раствор. Десятью годами позже Л.Вокелен выделил аналогичное вещество из ствола старого вяза. Т.Томсон в 1807 г. назвал это вещество ульмином (от ulmus – вяз). Много внимания гуминовым веществам уделил великий шведский химик Я. Берцелиус[[1]](#footnote-1).

В последние полвека значительный 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).

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 в промышленном производстве и сельском хозяйстве. Первые работы по гуминовым удобрениям принадлежат Л.А. Христевой (Днепропетровск), С.С. Драгунову, другим ученым.

Среди ученых, предметно занимавшихся и занимающихся исследованием гуминовых веществ в последние 10-15 лет следует назвать имя Дмитрия Сергеевича Орлова, заведующего кафедрой химии почв факультета почвоведения Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, доктора биологических наук, заслуженного профессора МГУ, заслуженного деятеля науки РФ, дважды лауреата Ломоносовской премии, премии им. академика В.Р. Вильямса, удостоенного золотой медали им. академика К.К. Гедройца, премии правительства РФ в области науки и техники за 1995 год, автора более 500 научных работ.

Содержательная часть настоящего реферата и построена главным образом на анализе научных результатов, полученных данным ученым, его коллегами и учениками.

**Целевая установка** реферата состоит в раскрытии природного происхождения, биологических функций и химического состава гуминовых веществ.

**1. Понятие гуминовых веществ, их природное происхождение и биосферные функции.**

Как известно, ***биосфера*** включает в себя 3 основных компонента: *живое вещество*; *биогенное вещество* (органо-минеральные и органические продукты, созданные живым веществом); *биокосное вещество* (минеральные вещества, образующиеся в результате взаимодействия живых организмов с неживой природой)[[2]](#footnote-2).

Важнейшим компонентом биосферы является **почвенный покров**. Набор входящих в состав почв *органических веществ* очень велик (рис. 1). Все органические вещества по своему происхождению, характеру и функциям четко делятся на 2 большие группы: *органические остатки* и *гумус*. Первую из них составляют отмершие части живых организмов, еще не утратившие своего анатомического строения. Эти компоненты подвергаются в почве первичному процессу *гумификации*, сущность которого заключается в формировании особых *гуминовых веществ*.

***Гумус*** (перегной) – совокупность всех органических соединений, находящихся в почве, но не входящих в состав живых организмов.

***Гуминовые вещества*** находятся в составе гумуса. Это – более или менее темноокрашенные, азотосодержащие высокомолекулярные соедине-ния, образующиеся 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 представлены гумусовыми кислотами, прогуминовыми веществами и гумином.

Гумусовые кислоты представляют собой азотосодержащие высокомолекулярные оксикарбоновые кислоты с интенсивной темно-бурой окраской[[3]](#footnote-3).

Гумусовые кислоты по растворимости разделяют на гуминовые кислоты, гиматомелановые кислоты и фульвокислоты.

Почва

Неорганическая часть почвы

Живые организмы (население почвы, эдафон)

Органическая часть почвы (органическое вещество почвы)

Остатки, не утратившие анатомического строения

Органо-минеральные соединения

Гумус

Неспецифические соедине-ния (негуминовые в-ва)

Промежуточные продукты распада и гумификации

Гуминовые вещества

Прогуминовые вещества

Гумин

Гумусовые кислоты

Гиматомелановые кислоты

Фульвокислоты

Гуминовые кислоты

Бурые

Черные (серые)

*Рис. 1. Номенклатурная схема разделения органических веществ почвы*

Гуминовые кислоты – сложная смесь природных органических соединений, образующихся при разложении отмерших растений и их гумификации (биохимического превращения продуктов разложения органических остатков в гумус при участии микроорганизмов, влаги и кислорода атмосферы). В сухом состоянии – неплавкий аморфный темно-бурый порошкообразный продукт[[4]](#footnote-4).

На планете Земля общее количество органического углерода в биосфере оценивается величиной 2-3 **.** 1012 т. Большая часть органического углерода приходится на сушу, и в первую очередь на почвенный гумус. В результате фотосинтеза ежегодно связывается около 50 **.** 109 т углерода из атмосферы, а при отмирании организмов в виде опада на поверхность почвы поступает около 40 **.** 109 т. Часть опада минерализуется до СО2 и Н2О, но его значительная доля превращается в гуминовые вещества (ГВ) - по разным источникам, от 0,6 до 2,5 **.** 109 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 выполняют в биосфере ***множество функций***, из которых важнейшие следующие.

1. *Аккумулятивная функция.* Она заключается в накоплении химических элементов и энергии, необходимых живым организмам. В составе гуминовых веществ найдено от 40 до 60% С, 3-5% N, 30-40% О, 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.

Азот – важнейший элемент питания растений. Соединения азота играют большую роль в процессах фотосинтеза, обмена веществ, образования новых клеток. Основные запасы азота на Земле находятся в атмосфере. В почве его всего 3-5%. Но главным источником азота в почве является гумус[[5]](#footnote-5).

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: формирование почвенной структуры и водно-физических свойств почв; регулирование реакций ионного обмена между твердыми и жидкими фазами; влияние на кислотно-основные и окислительно-восстановительные режимы; регулирование условий питания живых организмов путем изменения растворимости минеральных компонентов; 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.

1. **Химическая структура гуминовых веществ.**

По химической структуре гуминовые вещества – высокомолекулярные (молекулярная масса 1300-1500) конденсированные ароматические соединения, в которых установлено наличие фенольных гидроксилов, карбоксильных, карбонильных и ацетогрупп, простых эфирных связей и др[[6]](#footnote-6).

О ***способе выделения*** гуминовой кислоты из торфа в свое время писал Ф. Ахард. И этот способ применяют практически до сих пор для выделения ГВ из любых природных тел. Реакции извлечения ГВ сводятся к следующим простым уравнениям:

П + NaOH

ГК-COONa + ГМК-СООNa + ФК-СООNa,

где: П - почва или иное природное образование, содержащее гуминовые вещества; ГК - радикал гуминовой кислоты; ФК - фульвокислоты, ГМК - гиматомелановой кислоты.

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

ГК-СООNa + ГМК-СООNa + ФК-СООNa + + 3НCl ГК-СООН+ + ГМК-СООН+ + + ФК-СООН + 3NaCl.

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 Са2 +, Fe3 +, алюмосиликатами.

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

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.

Состав природных ГВ весьма нестабилен. Важнейшая 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 -СООН, фенольные -ОН, хинонные =С=О, аминогруппы -NH2 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 ММ колеблется в гуминовых кислотах в следующих пределах: -СООН - 1500-5700, кислые -ОН - 2100-5700, слабокислые и спиртовые -ОН - 200-4900, хиноидные -С=О - 100-5600, кетонные -С=О - около 1700, -ОСН3 - 300-800. Кроме того, большую роль играют группы -NН2 . Разнообразие кислых функциональных групп очень велико

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 на составные части, что возможно двумя способами:[[7]](#footnote-7)

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, аминосахара 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 НООС-СН2-СНNН2-СООН, глютаминовая НООС-СН2-СН2-CHNH2-СООН, глицин НООС-СН2NH2 , аланин Н3C-CHNH2-СООН, валин (Н3С)2-СН-СНNН2-СООН, изолейцин Н3ССН2-СН(Н3С)-CHNH2-COOH, лейцин (Н3С)2-СН-СН2-СНNН2-СООН, фенилаланин С6Н5-СН2-CHNH2-COOH, пролин (СН2)2-СН2--NН-СН-СООН, серин НО-СН2-CHNH2--СООН, треонин Н3С-СН(ОН)-CHNH2-СООН, метионин СН3-S-(СН2)2-СНNН2-СООН, тирозин НО-С6Н4-СН2-CHNH2 -СООН, цистин S2-(СН2)2-(CHNH2СООН)2 , лизин Н2N-(СН2)4--СНNН2-СООН, гистидин NH-(CH)2=NC--CH2-CHNH2-COOH, аргинин H2N(HN)C-NH--(CH2)3-CHNH2-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%.

Все ГВ можно считать высокомолекулярными соединениями, хотя дискуссии о размерах молекулярных масс (ММ) продолжаются 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.

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. Негативные результаты при попытках составления структурных формул ГВ объясняются тем, что последние не образуют кристаллов, имеют переменный состав и полидисперсны даже в 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 биоорганических молекул[[8]](#footnote-8).

**Заключение.**

Гумификация - процесс превращения органических остатков в ГВ - величайшее изобретений природы. Если бы не было такого механизма, то можно было бы ожидать одного из 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 бы ими полностью покрылась.

Природа избрала иной путь - частично идет минерализация органических остатков, причем СО2 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».

Практическое значение ГВ чрезвычайно велико. В первую очередь – в сельском хозяйстве. Эффективное плодородие почв коррелятивно связано с содержанием в них гумуса. Почвенный гумус – это природная кладовая запасов азота и фосфора[[9]](#footnote-9). Это – запасы удобрений, от которых зависит продуктивность современного сельского хозяйства. Их удельный вес в в системе мер повышения урожаев достигает от 41% (по оценке специалистов США) до 70% (по оценке специалистов Франции)[[10]](#footnote-10).

Знание ГВ 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.

**Список использованной литературы.**

1. Горовая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества. -Киев: Наук. думка, 1995. - 304 с.
2. Гуминовые вещества в биосфере / Под ред. Д.С. Орлова.- М.: Наука, 1993. - 238 с.
3. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения / Отв. ред. В.П. Попов. – Киев: Гос.изд. с/х лит., 1962. – 649с.
4. Лозановская И.Н. и др. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: Высшая школа, 1998. – 287с.
5. Орлов Д.С., Безуглова О.С. Биогеохимия. Учебник. – Р-н-Д.: ФЕНИКС, 2000. – 317с.
6. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. - М.: Изд-во МГУ, 1981. - 272 с.
7. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Статьи Соровского Образовательного журнала в текстовом формате. Химия. – МГУ им. М.В. Ломоносова, 1997 // Интернет-сайт http//www.pereplet.ru/obrazovanie/ stsoros /260.html
8. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. - М.: Изд-во МГУ, 1990. - 325 с.
9. Орлов Д.С. Химия почв. – М.: МГУ, 1992. – 400с.
10. Садовникова Л.К. и др. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: Высшая школа, 2002. – 334с.
11. Тейт Р. Органическое вещество почвы. - М.: Мир, 1991. - 400 с.
12. Химическая энциклопедия в 5 томах. Т.1. – М.: «Сов. энциклопедия», 1988. – 623с.

1. Орлов Д.С. Химия почв. – М.: МГУ, 1992. – С.7. [↑](#footnote-ref-1)
2. Орлов Д.С., Безуглова О.С. Биогеохимия. Учебник. – Р-н-Д.: ФЕНИКС, 2000. – С.42. [↑](#footnote-ref-2)
3. Орлов Д.С. Химия почв. – М.: МГУ, 1992. – С.190. [↑](#footnote-ref-3)
4. Химическая энциклопедия в 5 томах. Т.1. – М.: «Сов. энциклопедия», 1988. – С.618. [↑](#footnote-ref-4)
5. Садовникова Л.К. и др. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: Высшая школа, 2002. – С.60. [↑](#footnote-ref-5)
6. Химическая энциклопедия в 5 томах. Т.1. – М.: «Сов. энциклопедия», 1988. – С.618. [↑](#footnote-ref-6)
7. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Статьи Соровского Образовательного журнала в текстовом формате. Химия. – МГУ им. М.В. Ломоносова, 1997 // Интернет-сайт http//www.pereplet.ru/obrazovanie/ stsoros /260.html [↑](#footnote-ref-7)
8. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Статьи Соровского Образовательного журнала в текстовом формате. Химия. – МГУ им. М.В. Ломоносова, 1997 // Интернет-сайт http//www.pereplet.ru/obrazovanie/ stsoros /260.html [↑](#footnote-ref-8)
9. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения / Отв. ред. В.П. Попов. – Киев: Гос.изд. с/х лит., 1962. – С.33. [↑](#footnote-ref-9)
10. Лозановская И.Н. и др. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: Высшая школа, 1998. – С.32. [↑](#footnote-ref-10)