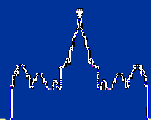


# **ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА И ХИМИЯ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ: ВВОДНЫЙ КУРС**

## **Лекция 1. Происхождение и структура гуминовых веществ. Гипотезы гумификации.**

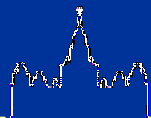
**И.В. Перминова**

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова



# Содержание

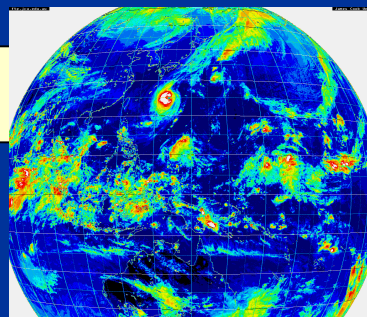
- Происхождение жизни и гуминовых веществ
- Определение гуминовых веществ
- Структура живого и неживого органического вещества и их взаимосвязь
- ГВ в глобальном цикле углерода
- Исторический экскурс в изучение ГВ
- Предшественники ГВ и гипотезы гумификации
- Проблемы количественного описания процесса гумификации



# ЗЕМЛЯ, ПО ЛАТЫНИ – HUMUS...

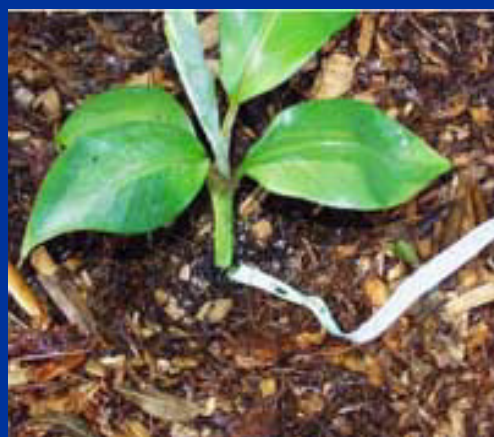
ПЛАНЕТАРНАЯ

МАТЕРИЯ

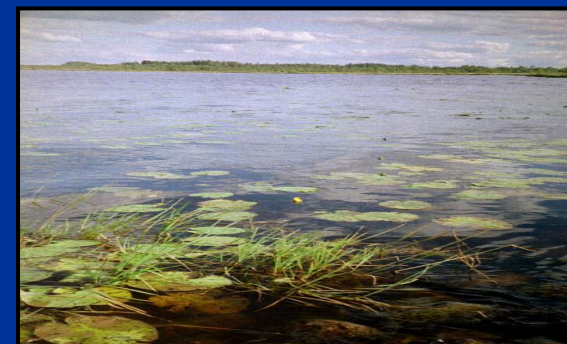


Живое вещество

Неживое вещество



Гумус – продукт  
коэволюции живого и  
неживого вещества



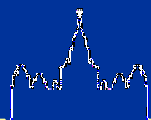
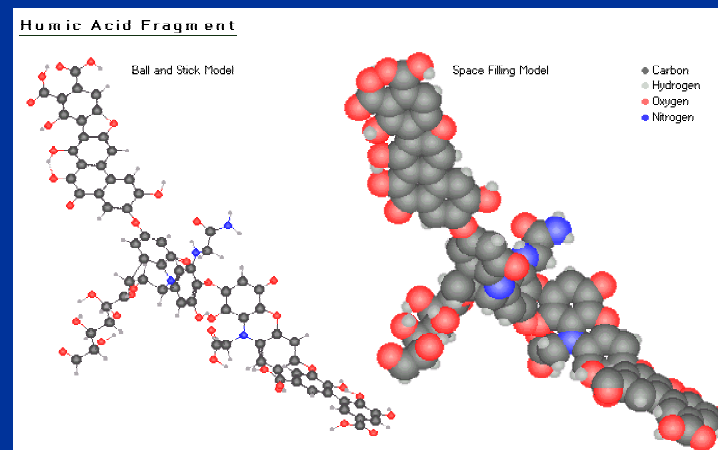
LOMONOSOV MOSCOW STATE UNIVERSITY

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

**Гуминовые вещества** – это более или менее темнокрашенные азотсодержащие высокомолекулярные соединения преимущественно кислотной природы  
(Орлов Д.С. , 1990, с.48)

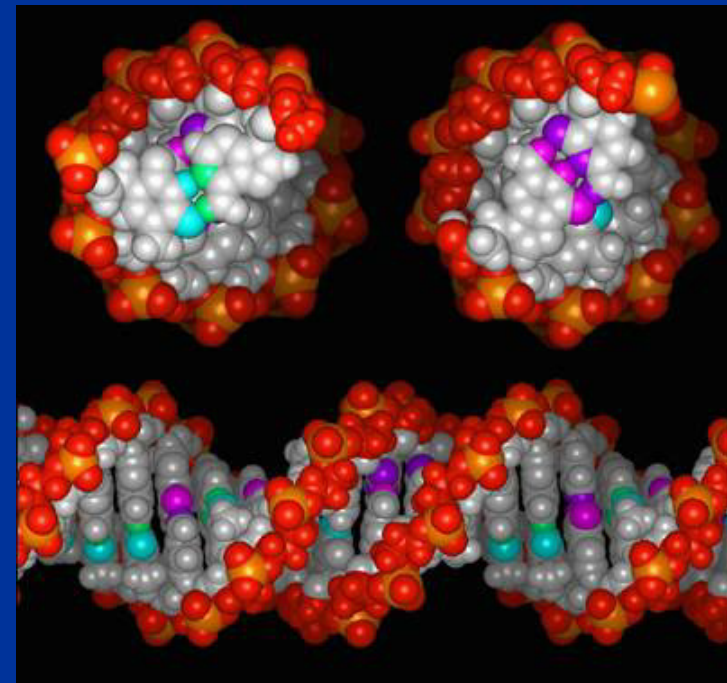
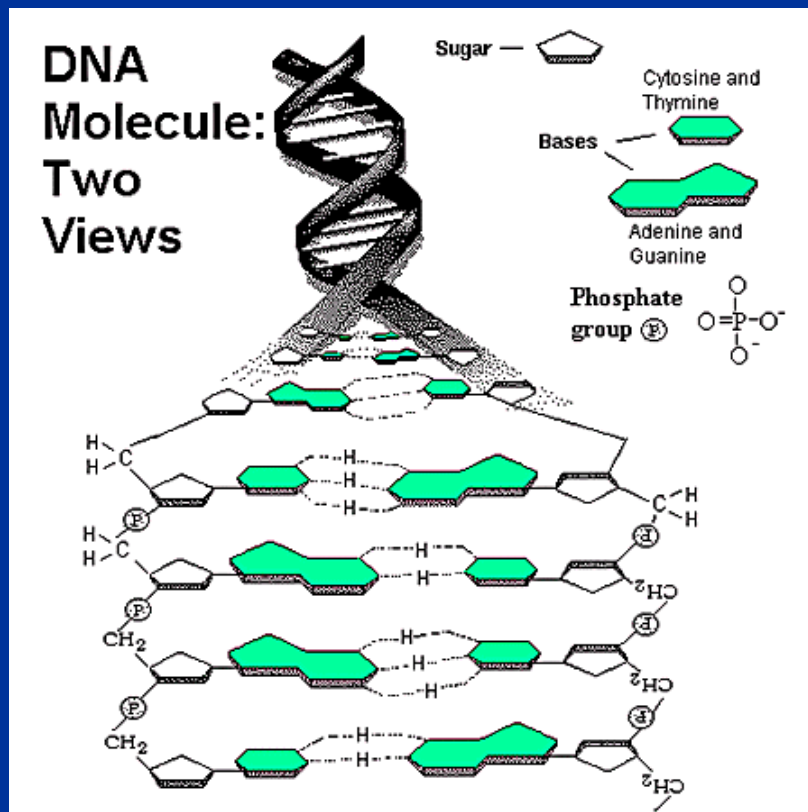
**Humic substances** – a series of relatively high molecular weight, yellow to black colored substances formed (in soil) by secondary synthesis reactions.  
(Stevenson, 1994, p. 33)

**Humic substances** are a general category of naturally occurring, biogenic, heterogeneous organic substances generally characterized as yellow to black in colour, of high molecular weight, and refractory.  
(Aiken et al. 1985)

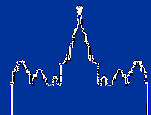


# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖИЗНИ. СТРУКТУРЫ ЖИВОГО ВЕЩЕСТВА

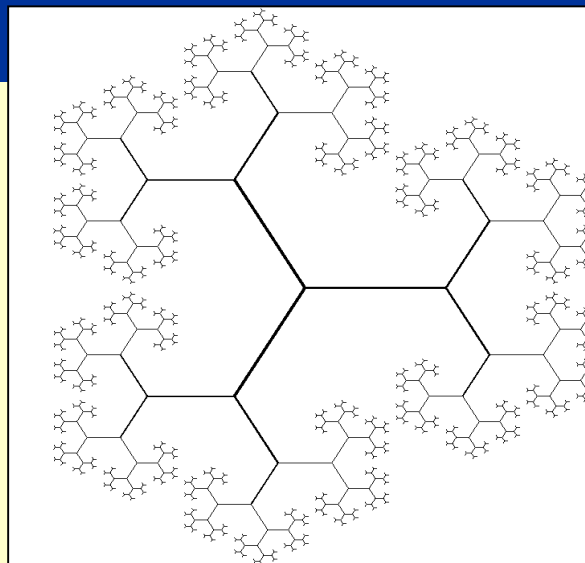
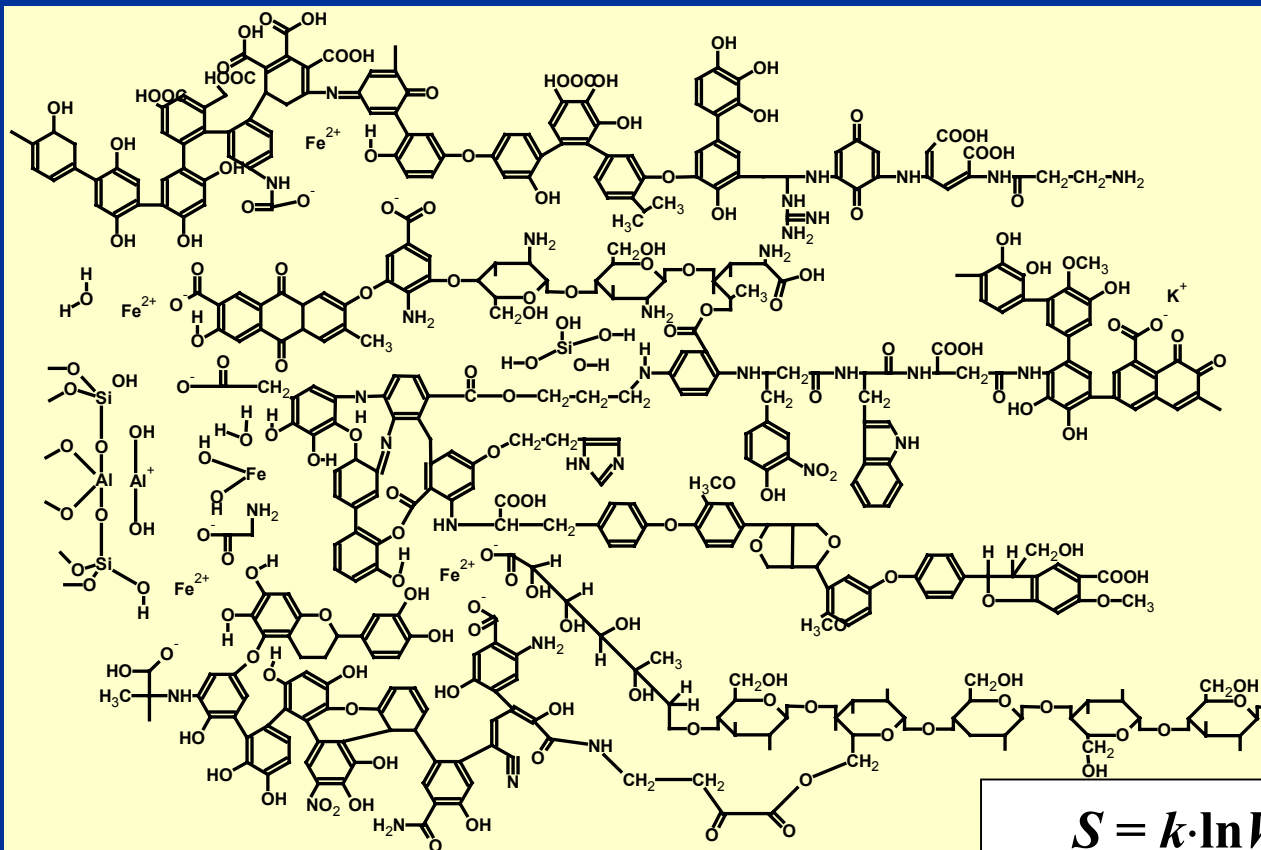
Жизнь – это способ существования белковых тел, который заключается в постоянном обновлении их химических составных частей путем питания и выделения (Ф. Энгельс)



$$U = \text{work (w)} + q (\text{heat})$$



# СТРУКТУРА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ (Kleinhempel, 1970)



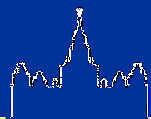
**Фрактал - множество  
нерегулярных,  
но самоподобных  
структур**

$$S = k \cdot \ln W \Rightarrow \Delta S = k \cdot \ln(W_t / W_0),$$

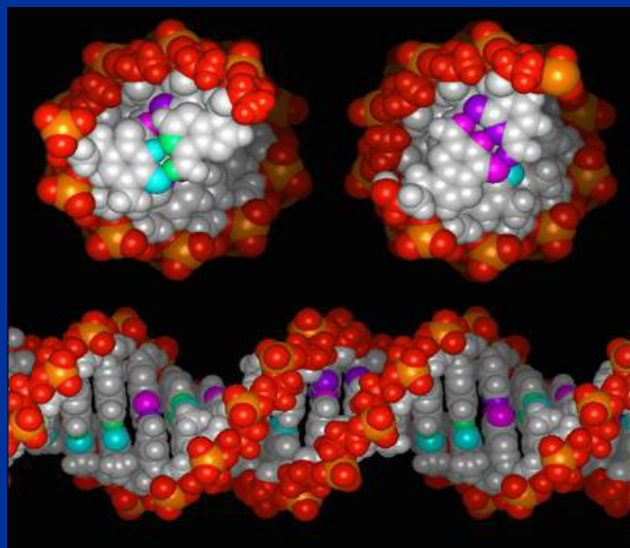
где  $k$  – постоянная Больцмана,

$W$  – число микросостояний

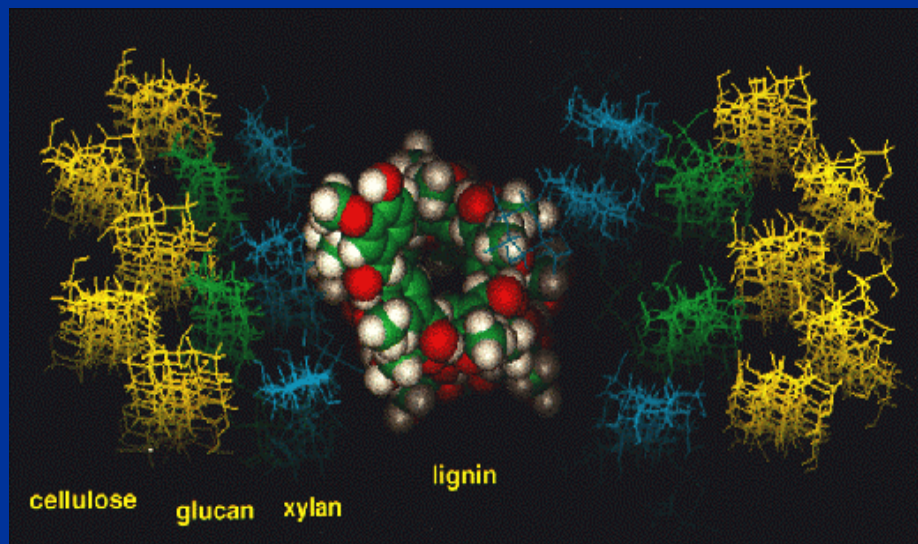
в данном макросостоянии



# РАЗРУШЕНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР



+



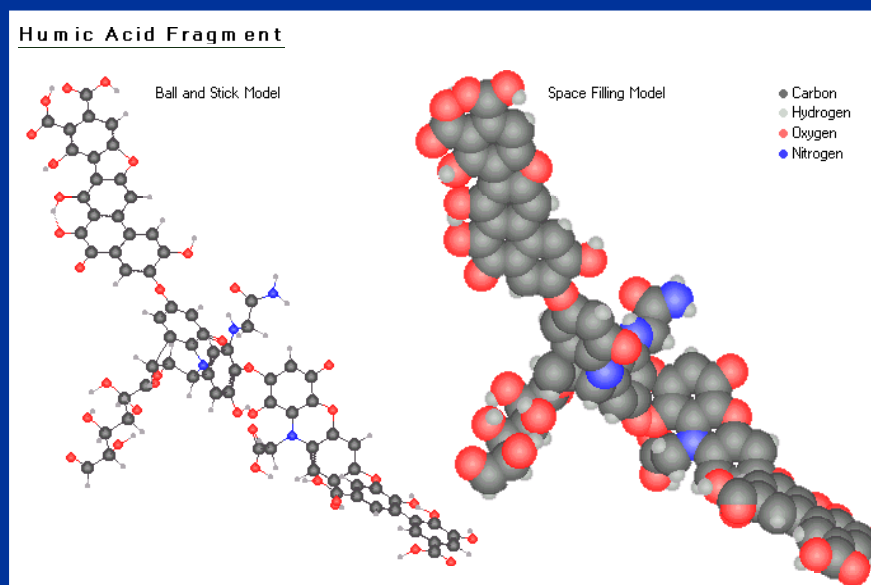
T, P



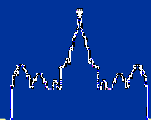
$\Delta G$

$\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$   
олигомерные интермедиаты

+



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$\Delta G < 0$$



# КОНЦЕПЦИЯ И ТИПЫ СИСТЕМ

**Система** – это множество элементов, находящихся в отношениях и связях друг с другом, которые образуют определенную целостность, единство (Садовский)

**Система** – это совокупность объектов, обладающая интегративным свойством (Жилин)

**A system** is a set of interacting elements that form an integrated whole (Hall and Fagen)

**A system** is a set of elements in dynamic interaction, organized for a goal (De Rosnay)

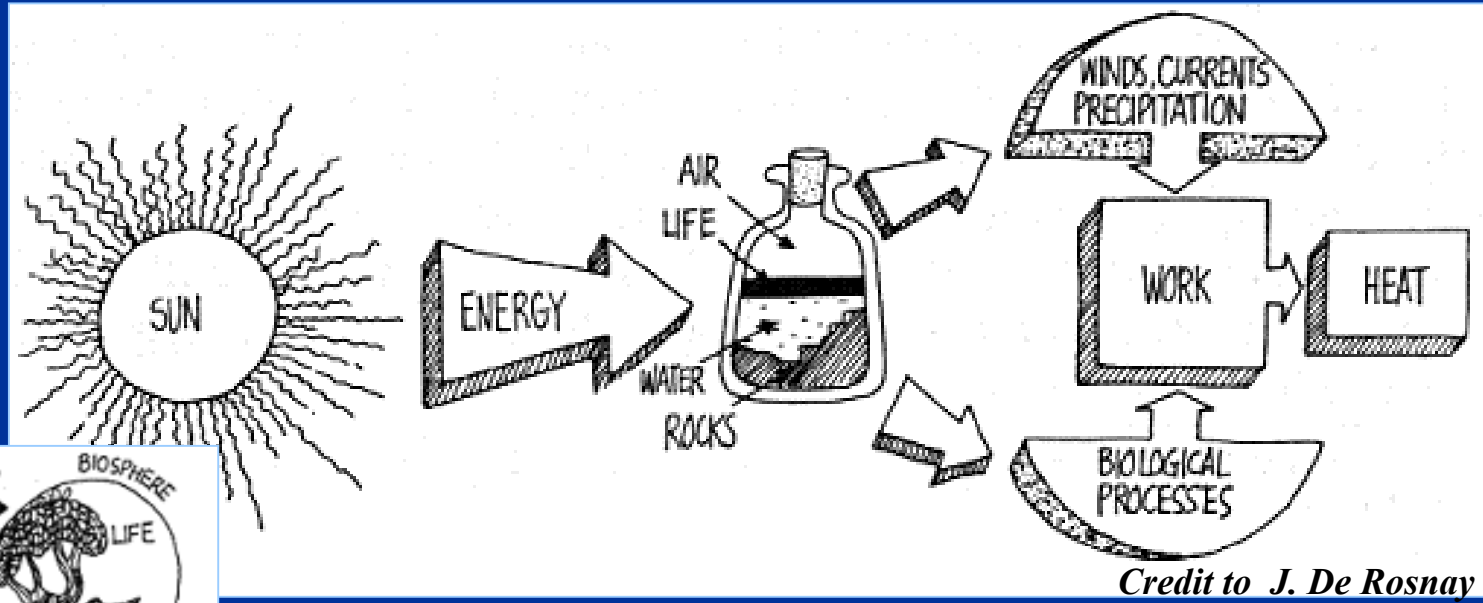
**Открытая система** – обменивается веществом и энергией с окружающим миром, в отличие от **закрытой системы**, в которую и из которой ни вещество, ни энергия не могут войти или выйти

**Сложная система** определяется наличием в ней нелинейного процесса. Физические и природные системы, обладающие стохастическими свойствами, всегда **сложные**.

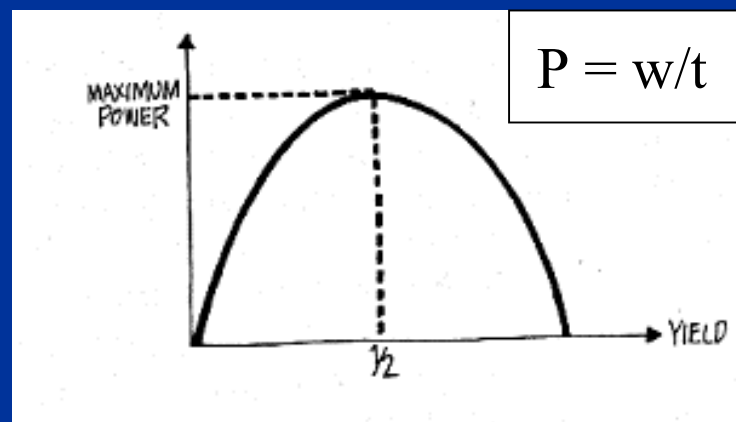




# ПОДДЕРЖАНИЕ СТРУКТУРЫ В ОТКРЫТОЙ СИСТЕМЕ

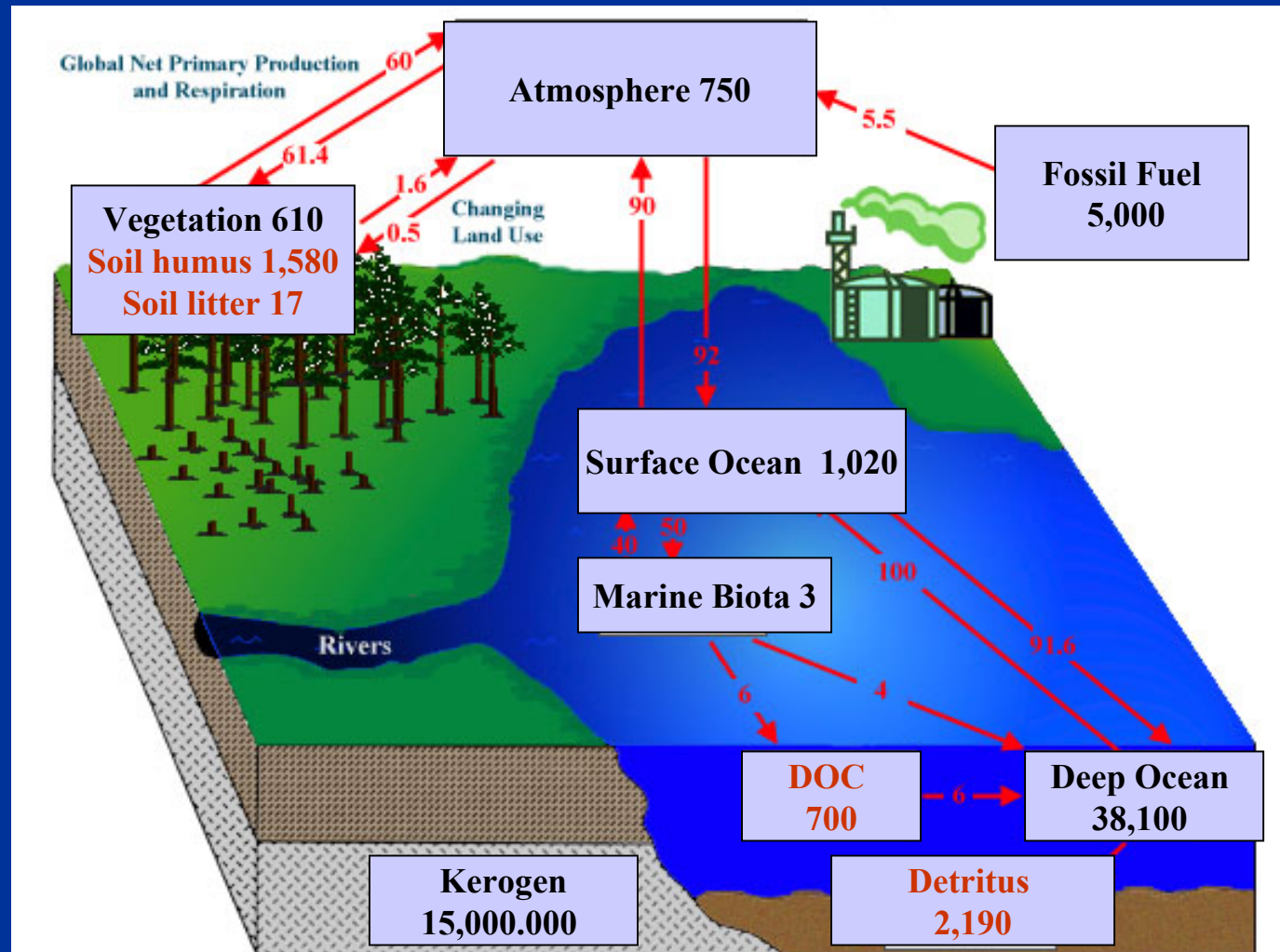


*Credit to J. De Rosnay*



← Предельная полезность

# ГЛОБАЛЬНЫЙ ЦИКЛ УГЛЕРОДА



Photosynthesis - 60 Gt C per year  
 Humification - 20 Gt C per year  
 (Hedges and Oades, 1997)

Source: Schimel, 1995  
 Adapted by: Craig Nickel

# ХРОНОЛОГИЯ

Исторический период

Научная парадигма

1786-1900

ГВ как индивидуальные вещества почв и горючих ископаемых  
(*Achard, Berzelius, Mulder*)

1900-1940

ГВ как смесь групповых фракций и индивидуальных веществ (*Oden*)  
ГВ – смесь близких, но не идентичных соединений (*Шмук*)

1940-1980

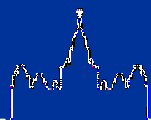
ГВ как сложная смесь специфических высокомолекулярных соединений – подсистема почвенного органического вещества  
(*Кононова, Александрова, Орлов, Schnitzer, Flaig, Stevenson*)

1980-2000

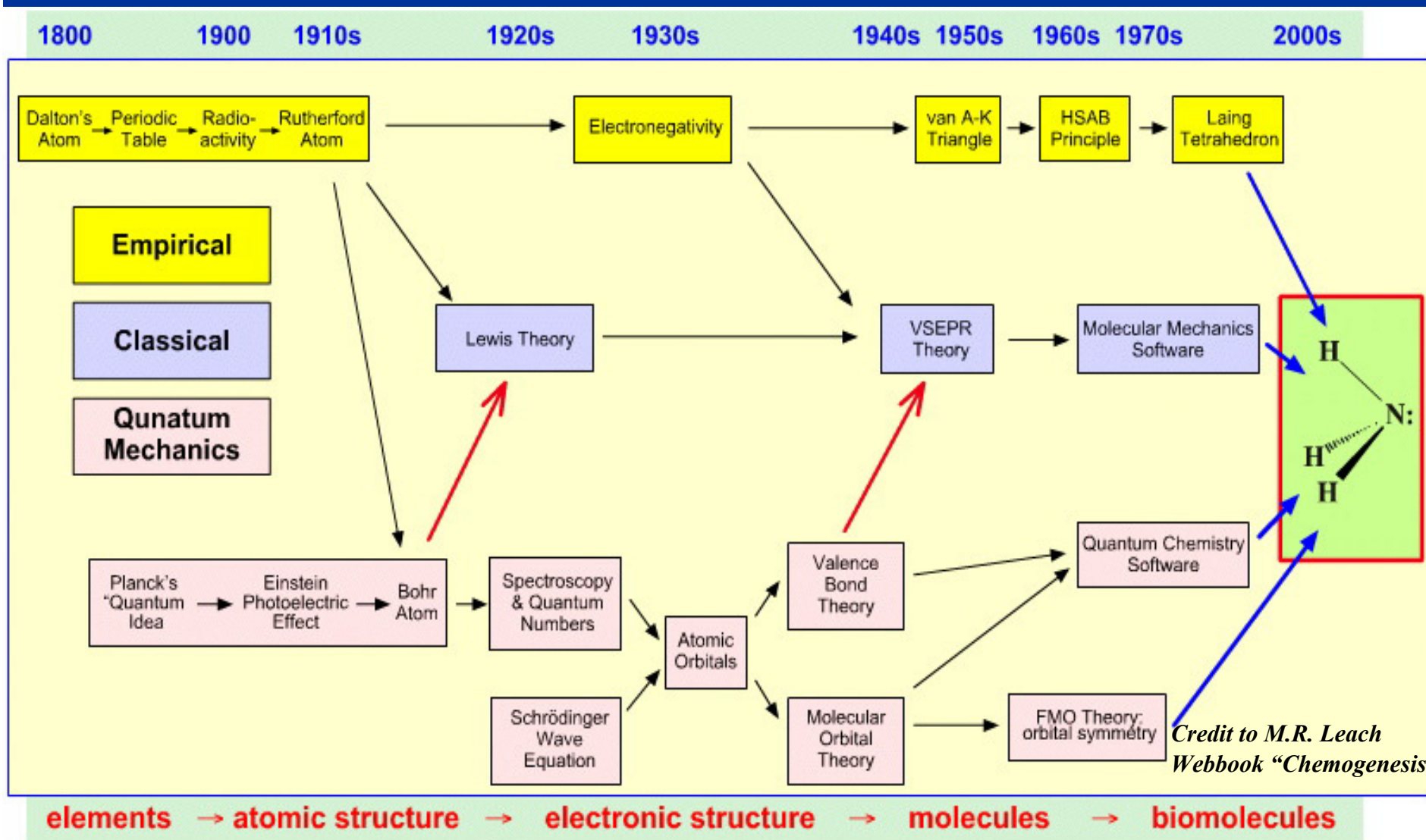
ГВ как составная часть природного ОВ вод и почв,  
- агрегаты и мицеллы низкомолекулярных соединений,  
суперсмеси, супрамолекулярные системы  
(*Wershaw, Piccolo, Gaetano, Hatcher, Cooper*)

2000-2005-.....

ГВ как молекулярный ансамбль, сложная система,  
подчиняющаяся стохастическим законам развития???  
(*Cabaniss, Diablo, Schmitt-Kopplin, Перминова&Co*)



# РАЗВИТИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ



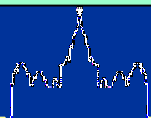
1786

1900

1940

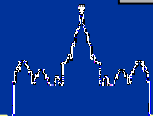
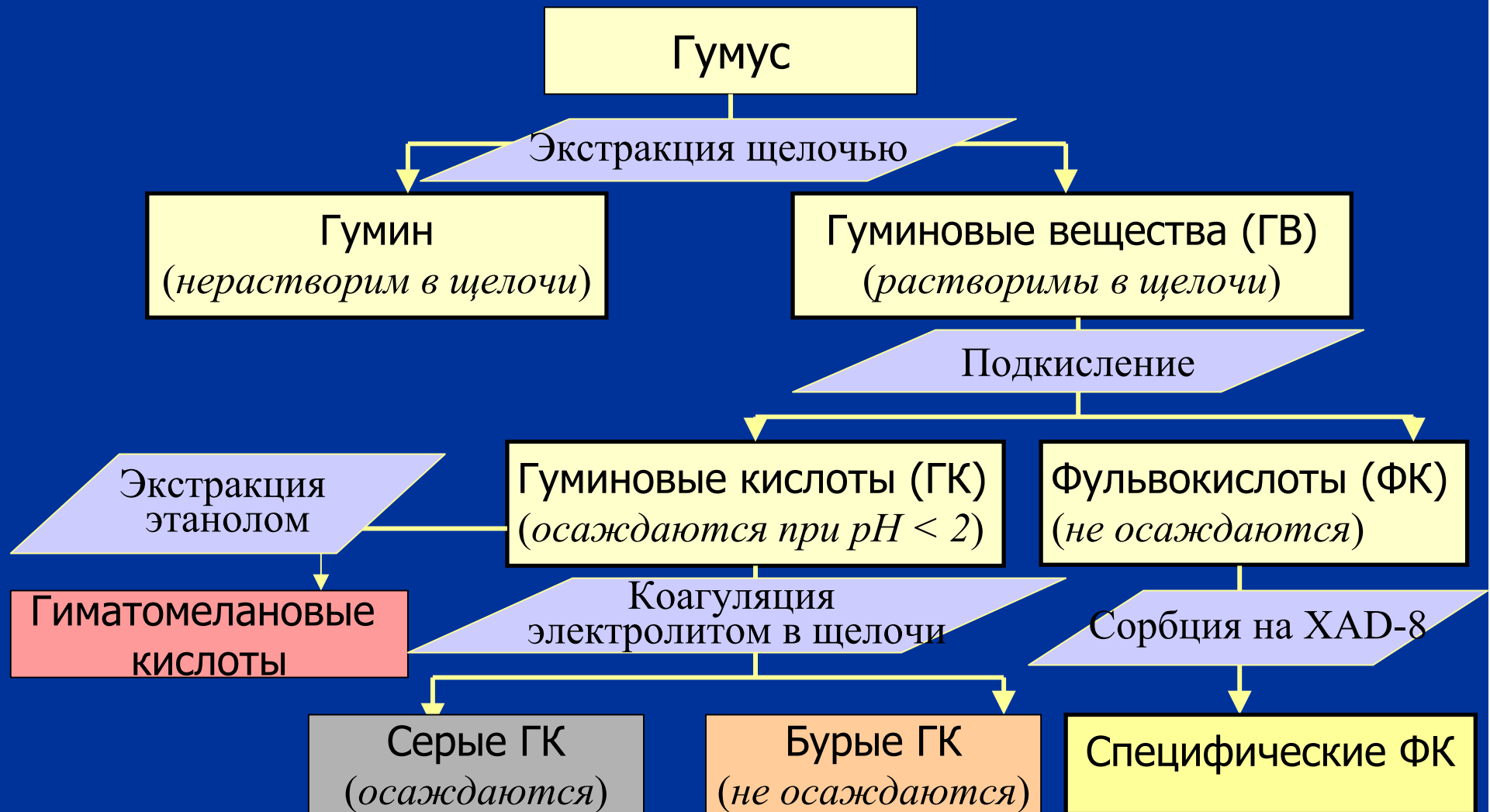
1980

2000

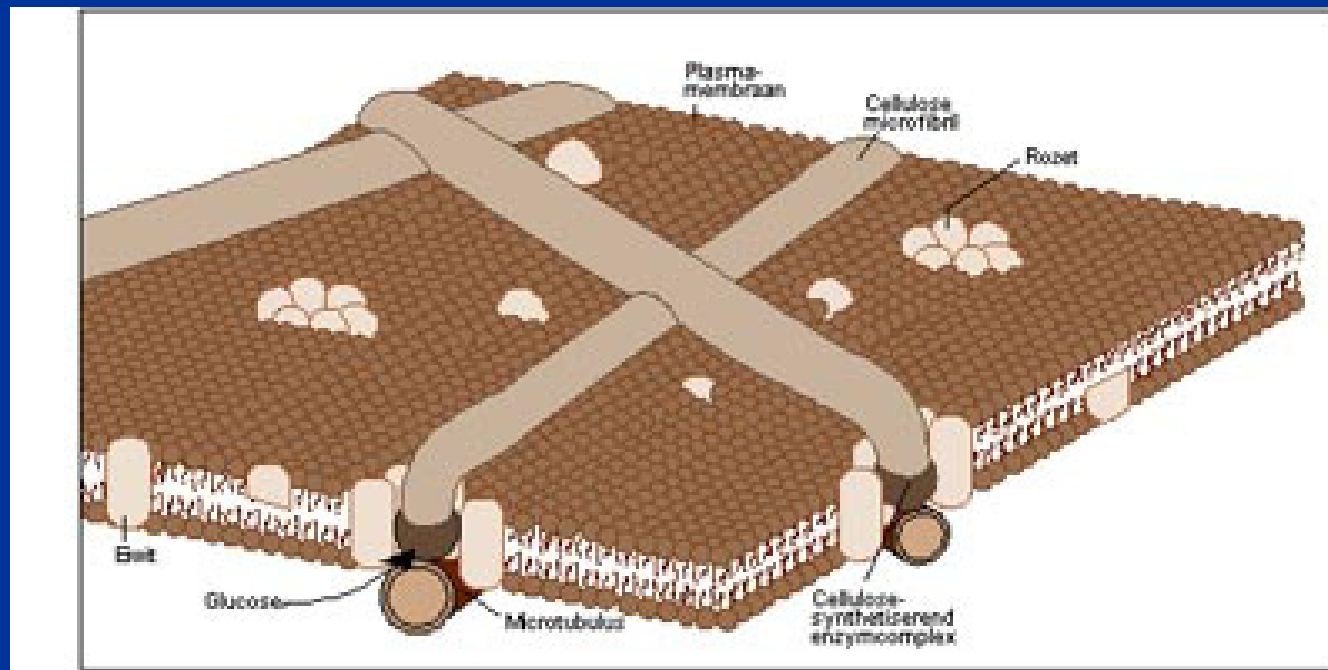
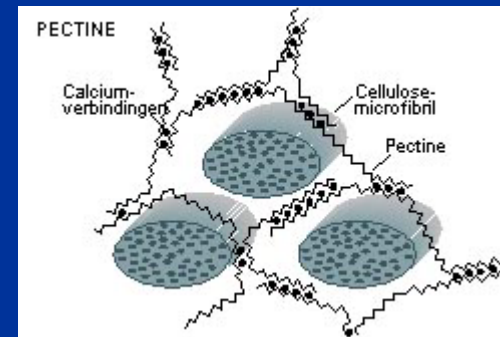
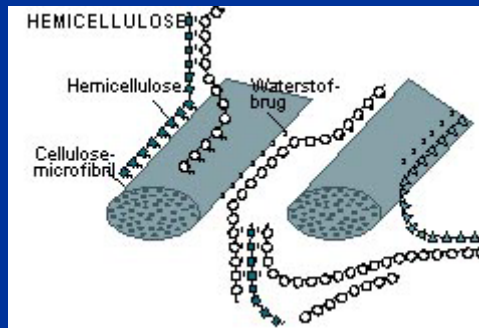
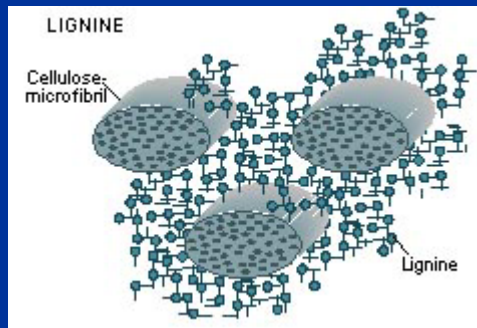


LOMONOSOV MOSCOW STATE UNIVERSITY

# КЛАССИФИКАЦИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ (Stevenson, 1994)



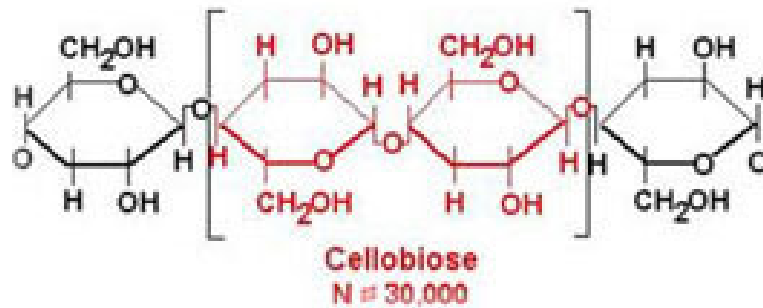
# СОСТАВ РАСТИТЕЛЬНЫХ ТКАНЕЙ



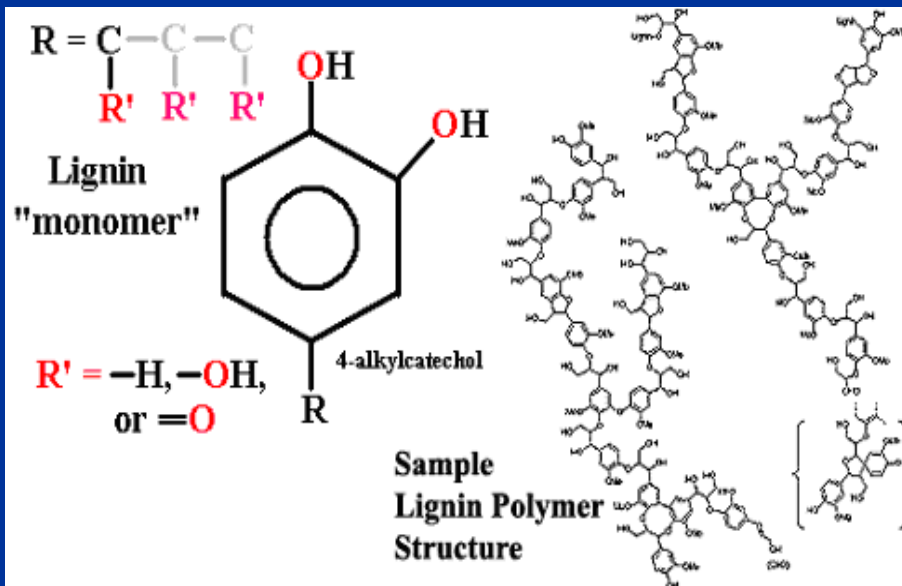
Credit to:  
M.M.A. Sassen,  
Natuur & Techniek  
1993, v. 61 # 11

# ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ГВ

## Cellulose

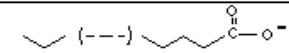


## Lignins

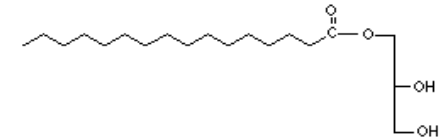


## Lipids

Free fatty acids:  
(FFA)

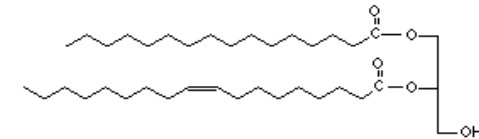


Monoacylglycerol:  
(MAG)

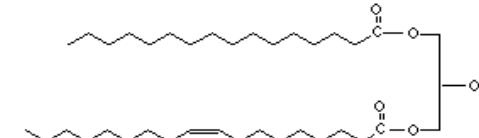


Diacylglycerol:

*sn*1,2 DAG

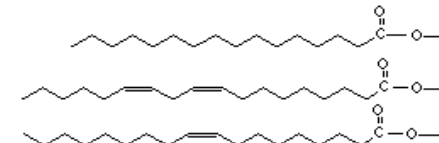


*sn*1,3 DAG



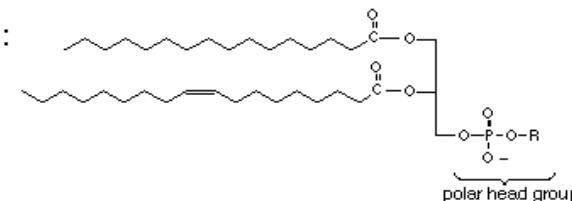
Triacylglycerol:

(TAG)

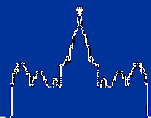
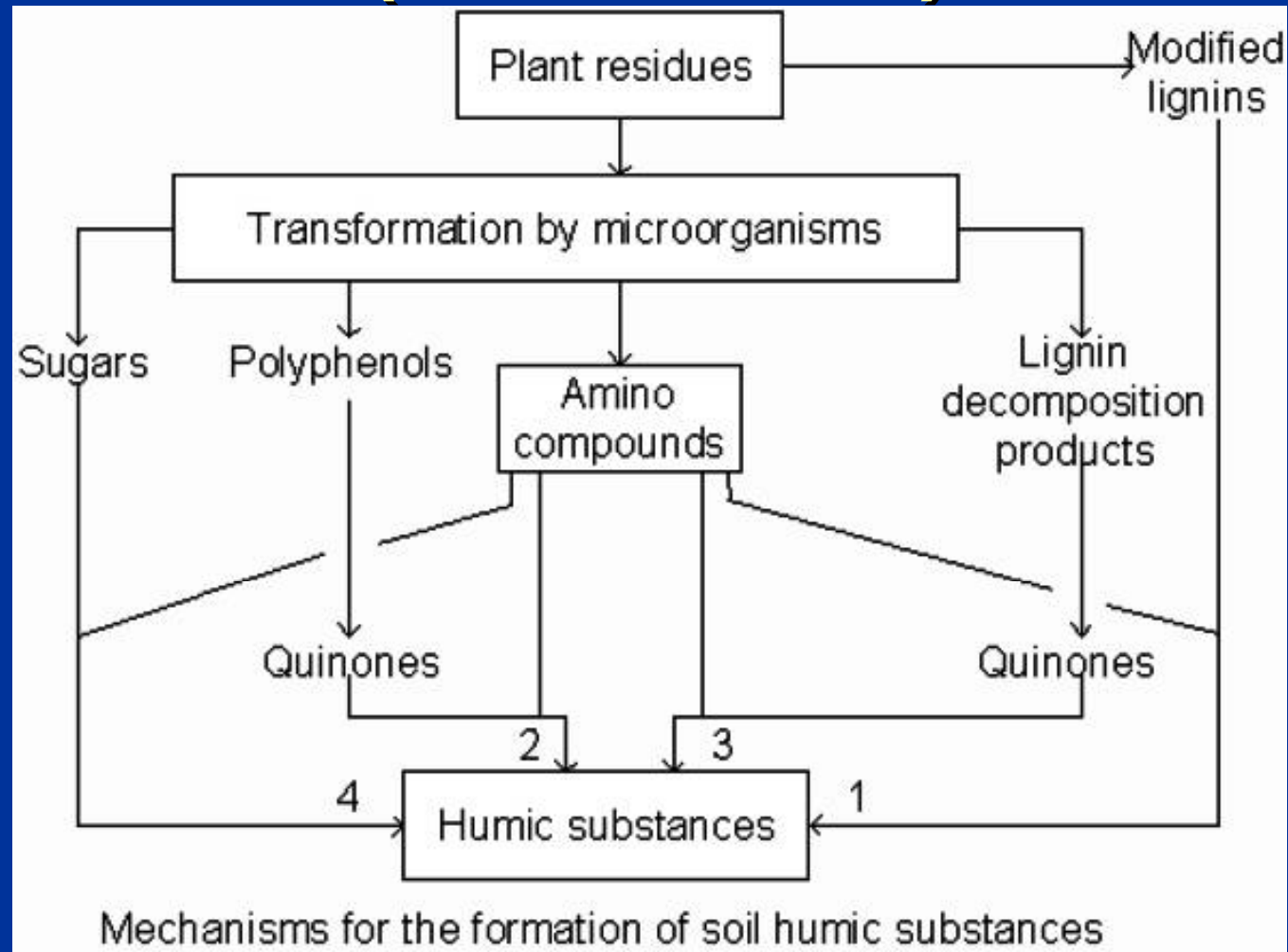


Phospholipids:

(PL)



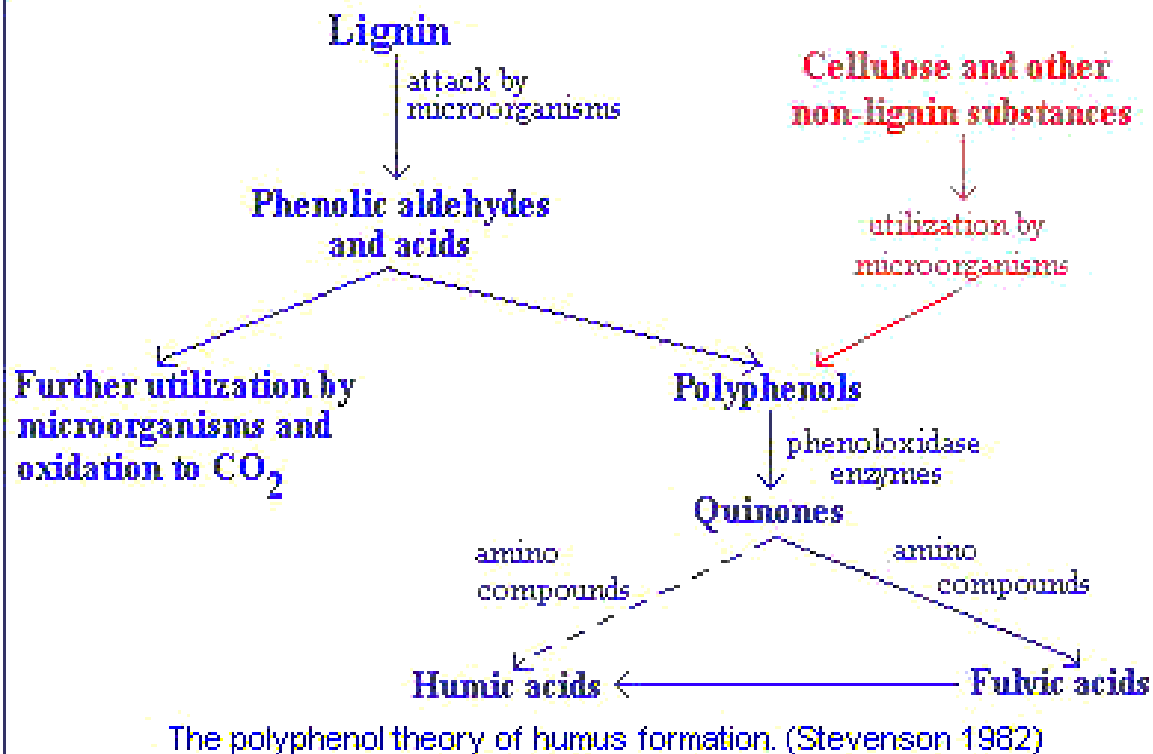
# ОСНОВНЫЕ ГИПОТЕЗЫ ГУМИФИКАЦИИ (*Stevenson, 1994*)



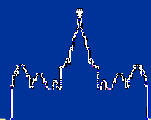
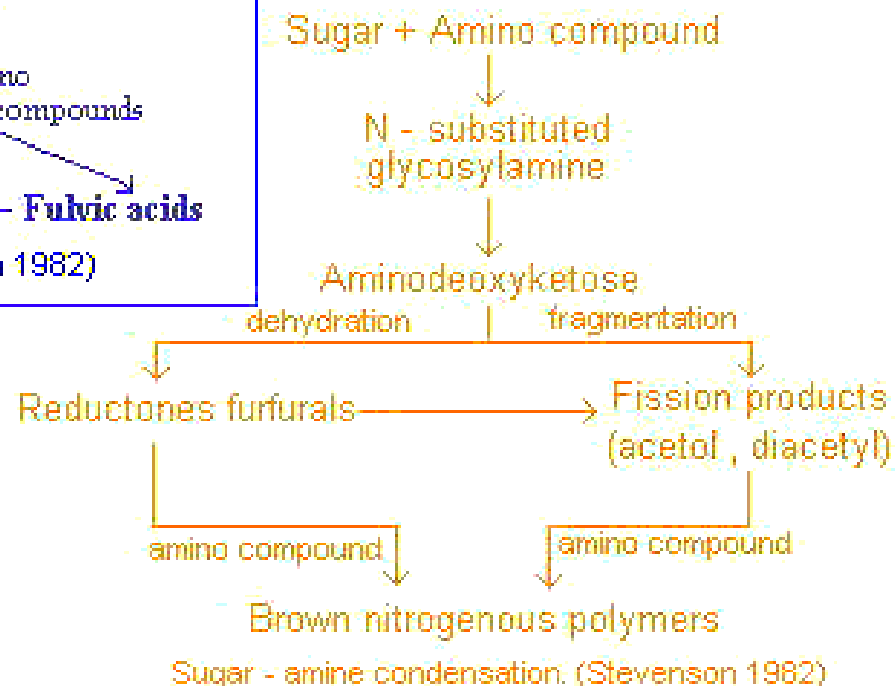


# АБИОТИЧЕСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

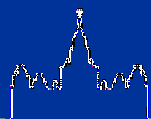
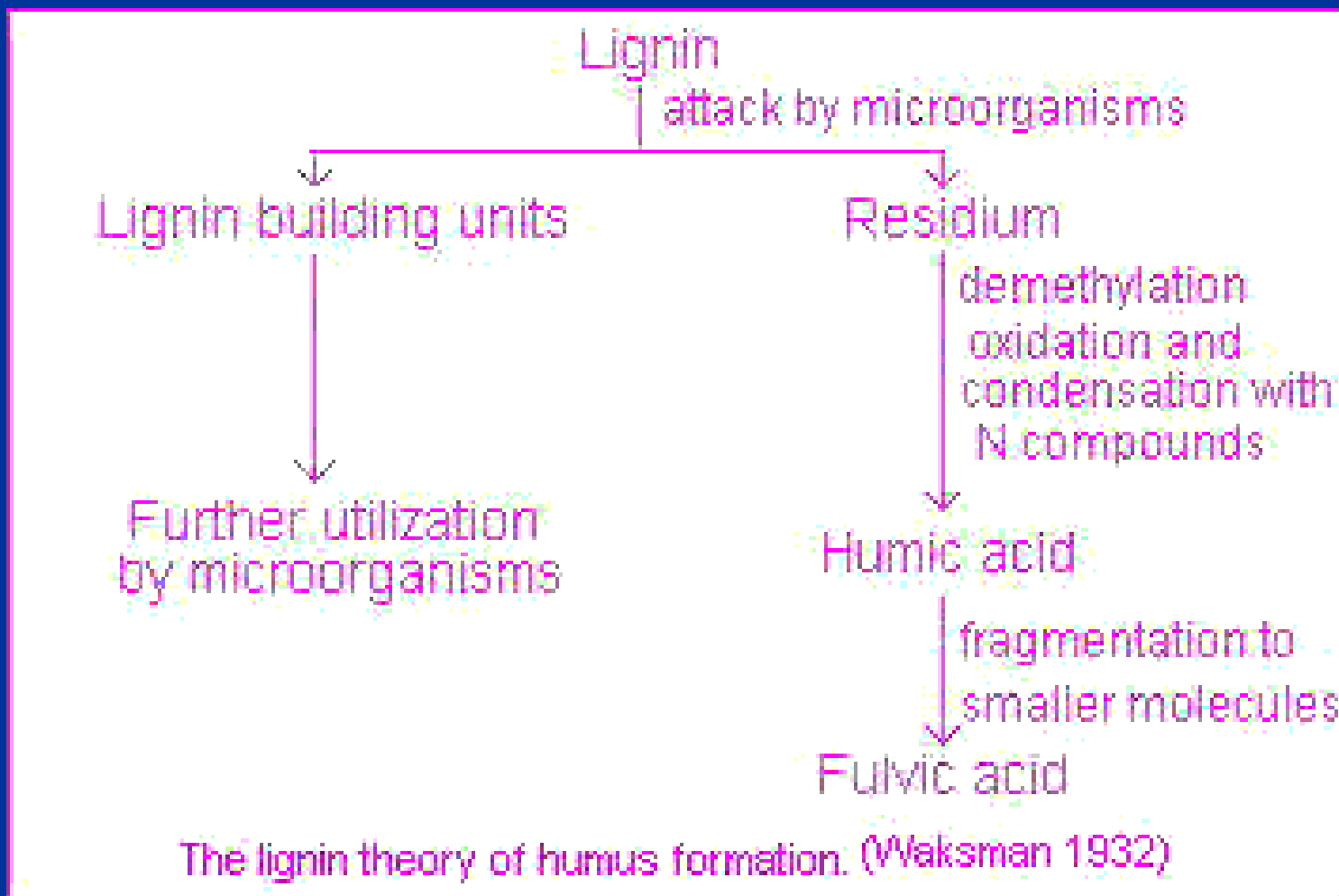
## Гипотеза полифенольной конденсации



## Конденсация углеводов и аминов (реакция Майярда)



# БИОДЕГРАДАЦИОННАЯ ГИПОТЕЗА



# КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГУМИФИКАЦИИ

(Орлов, 1990)

## Уравнение глубины гумификации:

$$HL = f(Q, I, t)$$

**HL** – глубина гумификации, которая аппроксимируется экспериментально определяемым параметром, отражающим вклад ГК (высокогумифицированная фракция) к ФК (слабогумифицированная фракция) в общий пул ГВ почв:

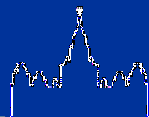
$$HL = C_{HA} : C_{FA}$$

**Q** – общий объем растительных остатков;

**I** – интенсивность трансформации, пропорциональная периоду биологической активности, определяется числом отдельных актов реакции (**n**) в единицу времени **t**:

$$I = n/t$$

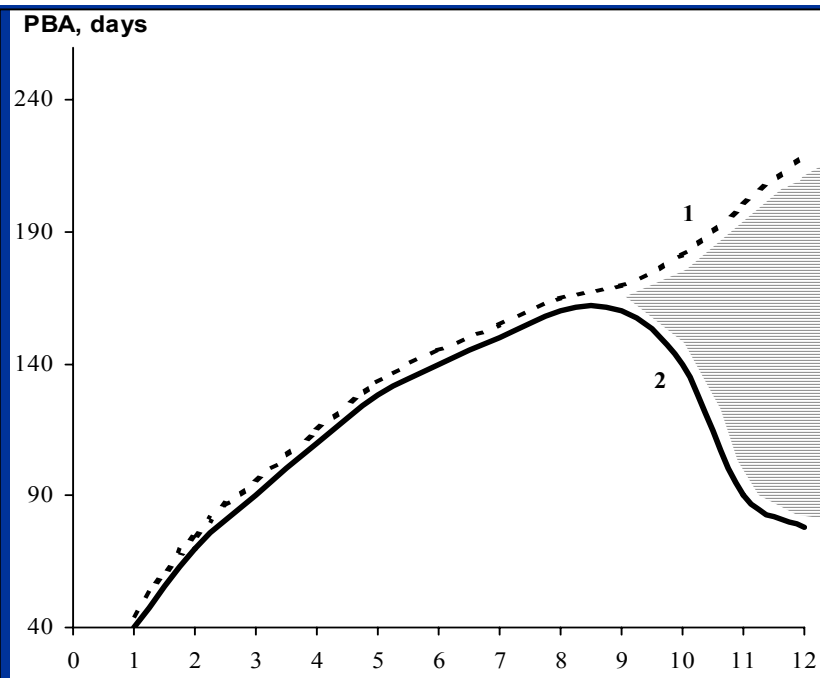
**t** – время воздействия почвы на растительные остатки.



# КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГУМИФИКАЦИИ

(Орлов, 1990)

## Оценка продолжительности периода биологической активности (РВА)

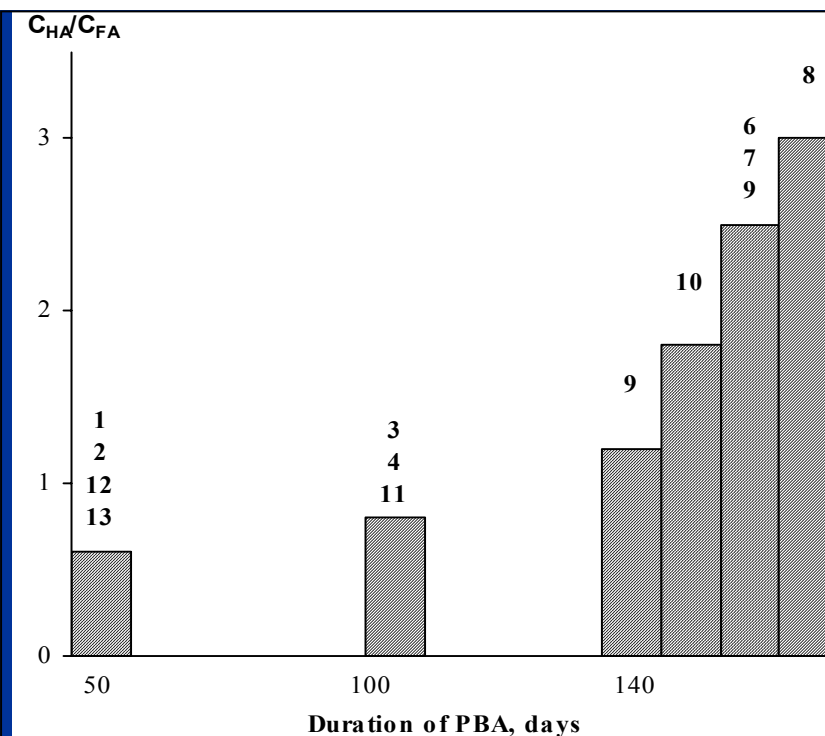


1 – number of days with temperature consistently above +10°C;  
2 – duration of PBA.

Horizontal lines define the period with water reserve < 1-2%.

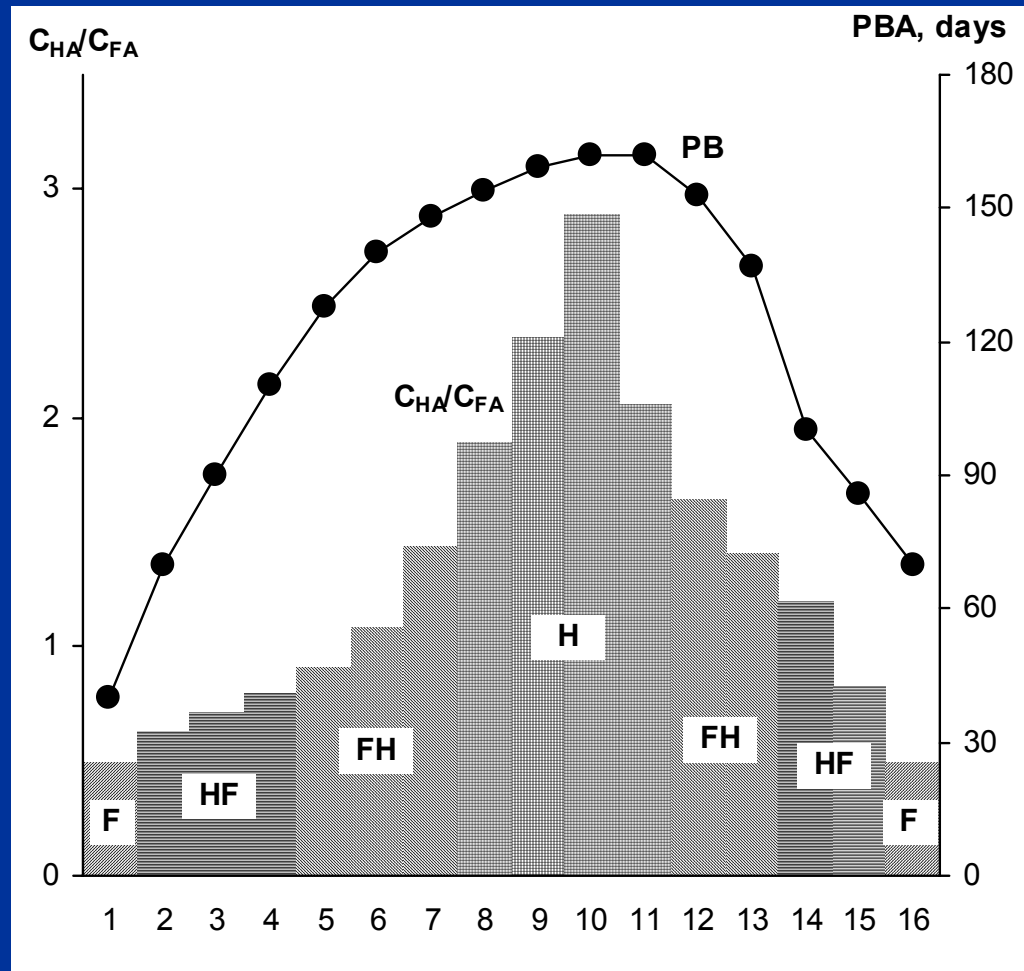
Soils: 1 – tundra; 2 – gley-podzolic; 3 – podzol; 4 – sod-podzolic;  
5 – grey forest; 6 – leached chernozem; 7 – typical chernozem;  
8 – common chernozem; 9 – southern chernozem; 10 – chestnut;  
11 – brown steppe; 12 – grey-brown; 13 – greyzem.

## Зависимость глубины гумификации от периода биологической активности (РВА)



**Soils:** 1 – tundra; 2 – gley-podzolic; 3 – podzol; 4 – sod-podzolic;  
5 – grey forest; 6 – leached chernozem; 7 – typical chernozem;  
8 – common chernozem; 9 – southern chernozem; 10 – chestnut;  
11 – brown steppe; 12 – grey-brown; 13 – greyzem.

# Взаимосвязь глубины гумификации и РВА



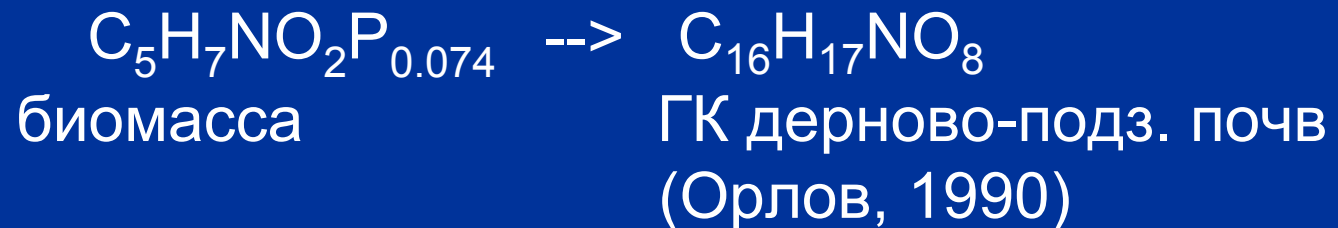
Soils: 1 – tundra; 2 – slightly-podzolic; 3 – podzol; 4 – sod-podzolic; 5 – light grey forest; 6 – grey forest; 7 – dark grey forest; 8 – leached chernozem; 9 – typical chernozem; 10 – common chernozem; 11 – southern chernozem; 12 – dark chestnut; 13 – chestnut; 14 – light chestnut; 15 – brown semi-desert; 16 – grey-brown.

# КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ

Синтез биомассы (Droste, 1997):



Гумификация????



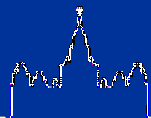
## **Biomass Heating Value**

~20 GJ/dry tonne HHV, or 18.5 GJ/t LHV at 10% moisture (ash free)

## **Теплота сгорания (ккал/г)**

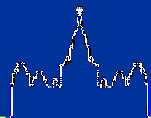
ГВ дерново-подзолистых почв :

ГК– 4.2; ФК – 2.9; ГМК- 5.2



# ВЫВОДЫ

1. Гуминовые вещества – сложные диссипативные системы, образующиеся в процессе разрушения высокоупорядоченных живых систем.
2. Определение и классификация гуминовых веществ базируются на способе выделения и совокупности свойств, а не на законах их химического строения
3. Гумификация составляет второй по величине (после фотосинтеза) поток органического углерода в глобальном цикле углерода
4. Превалирующими гипотезами гумификации являются биodeградационная и абиотической конденсации
4. Количественное описание процесса гумификации отсутствует
5. Первостепенная задача: разработка термодинамического обоснования процесса гумификации



# РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

## (список неполный – будет дополнен и уточнен!)

### История изучения и определение ГВ, гипотезы гумификации

1. Орлов, Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. 1990. М.: Изд-во МГУ.
2. Stevenson, F. Humus chemistry. 1994.
3. Humic substances and their role in the environment. Frimmel, F.H. and Christman, R. (eds). 1988. John Wiley and Sons. Chichester.  
Chapters: Polymerization of soil and aquatic humic substances (J.I. Hedges),  
Selective biodegradation of plant biomolecules (P.G. Hatcher and E.C. Spiker);  
Generation of model chemical precursors (W.J.A. Flaig)  
Genesis (group report)
4. MacCarthy, P.
5. Wershaw, R.
6. Ziechman, W. Huminstoffe. 1980.

### Системный взгляд на жизнь и химию

1. Leach, M.R. Chemogenesis: The story of how Chemical Reactivity emerges from the Periodic Table. (Web book). 1999-2005.  
<http://www.meta-synthesis.com/webbook.html>
2. Зоркий, П.М. Структурная химия на рубеже веков. Российский химический журнал. 2001. XLM, № 2, с. 1-8.
3. De Rosnay, J. The Macroscopic: A new world scientific system. 1979. Translated by R. Edwards. Harper & Row, Publishers, Inc. New York.  
(<http://pespmc1.vub.ac.be/macroscope/default.html>)
4. Capra, F. The Turning Point: Science, Society, and the Rising Culture. 1982. Simon & Schuster, New York, 1982. (<http://www.wplus.net/pp/Julia/Capra/CONTENTS.htm>)
6. Жилин, Д.М. Теория систем: опыт построения курса.

