

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

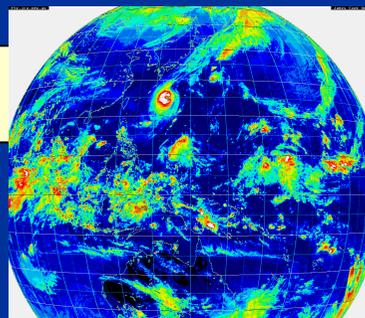
- Происхождение жизни и гуминовых веществ
- Определение гуминовых веществ
- Структура живого и неживого органического вещества и их взаимосвязь
- ГВ в глобальном цикле углерода
- Исторический экскурс в изучение ГВ
- Предшественники ГВ и гипотезы гумификации
- Проблемы количественного описания процесса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



ЗЕМЛЯ, ПО ЛАТЫНИ – HUMUS...

ПЛАНЕТАРНАЯ

МАТЕРИЯ



Живое вещество

Неживое вещество



Гумус – продукт
коэволюции живого и
неживого вещества

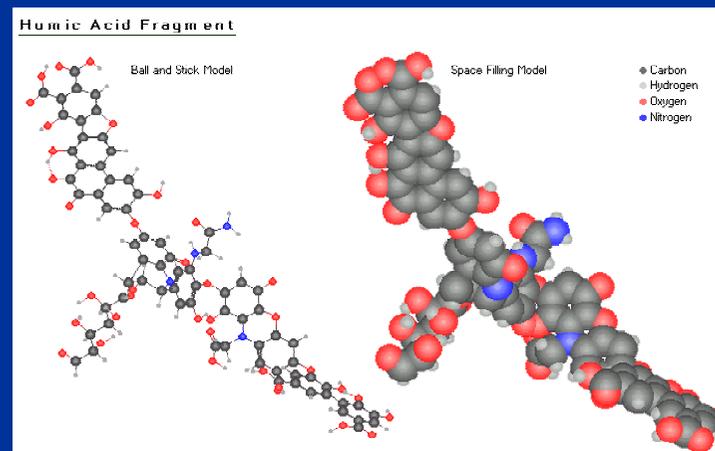
LOMONOSOV MOSCOW STATE UNIVERSITY

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

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

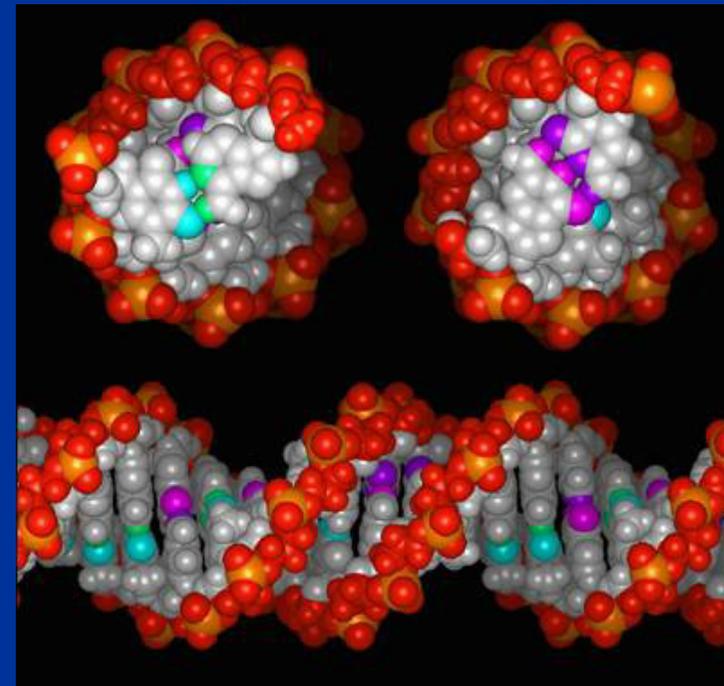
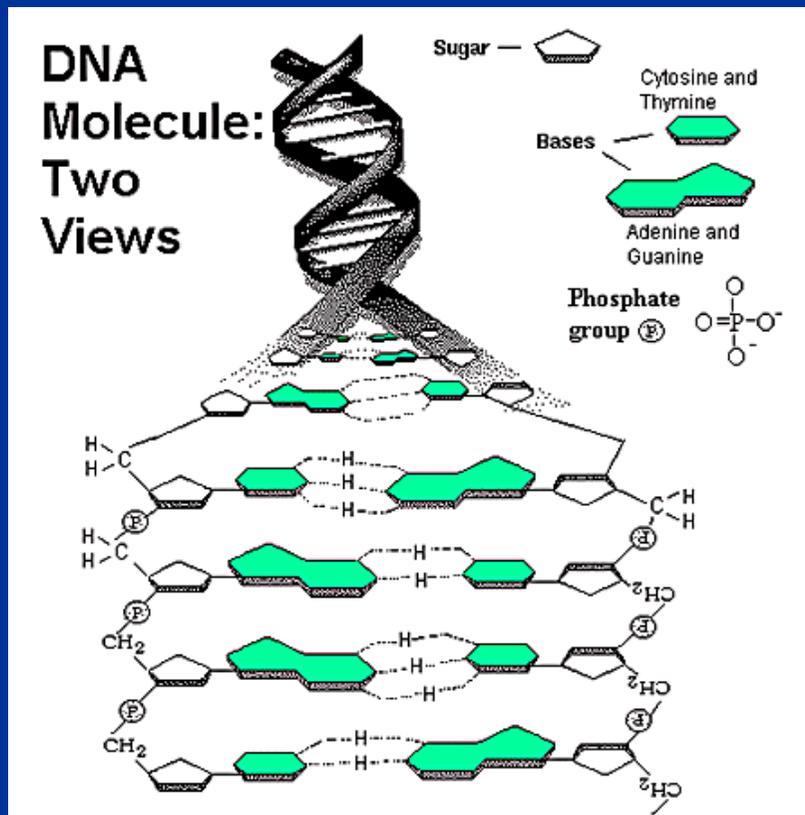
Humic substances – a series of relatively high molecular weight, yellow to black colored substances formed (in soil) by secondary synthesis reactions.
(Stevenson, 1994, p. 33)

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

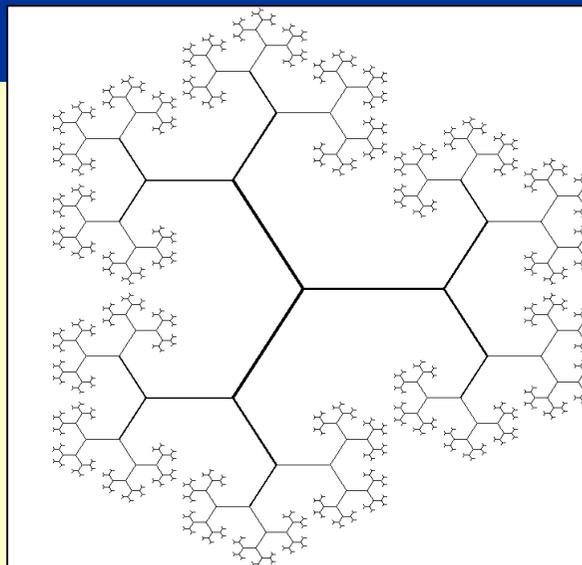
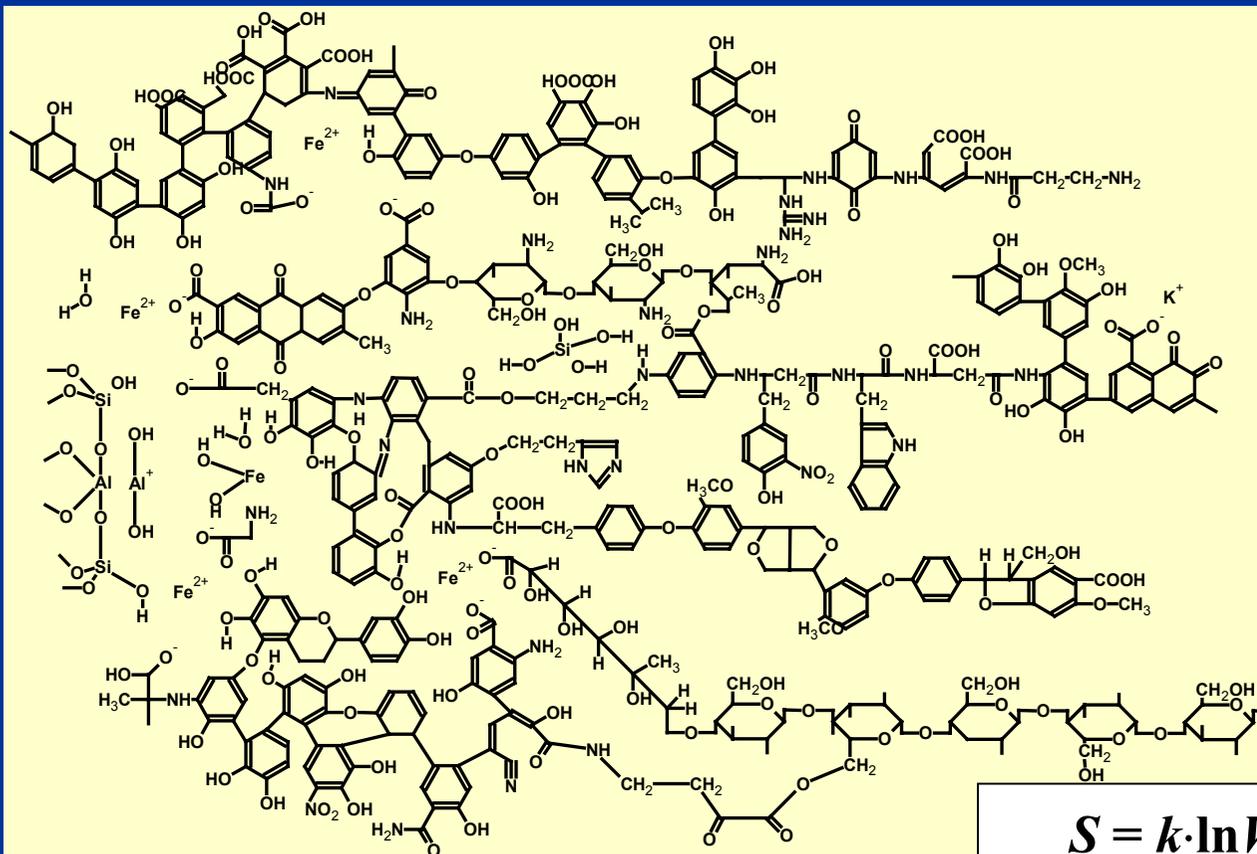
Жизнь – это способ существования белковых тел, который заключается в постоянном обновлении их химических составных частей путем питания и выделения (Ф. Энгельс)



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



СТРУКТУРА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ (Kleinhempel, 1970)



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

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

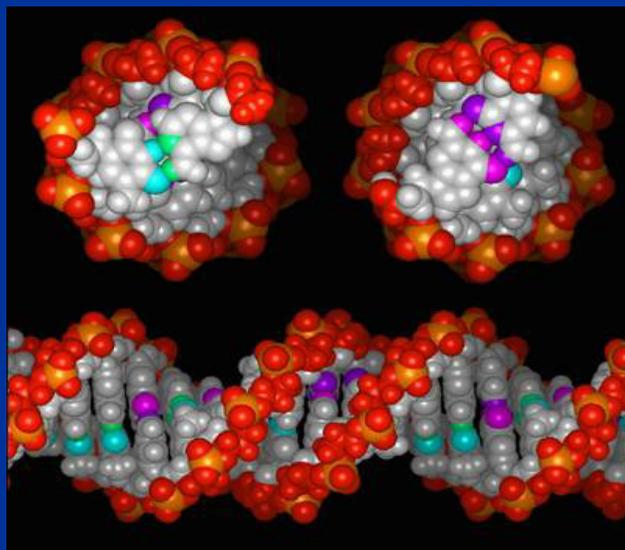
где k – постоянная Больцмана,

W – число микросостояний

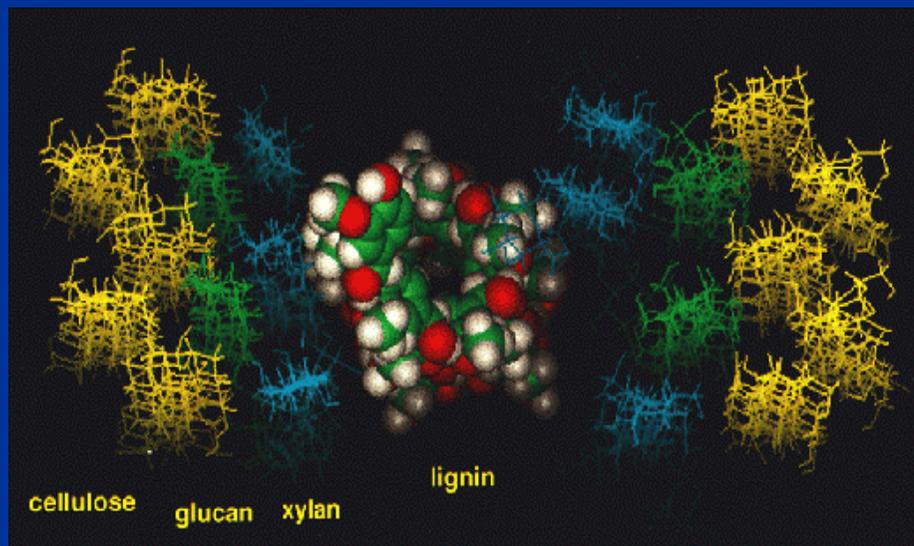
в данном макросостоянии



РАЗРУШЕНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР



+



T, P

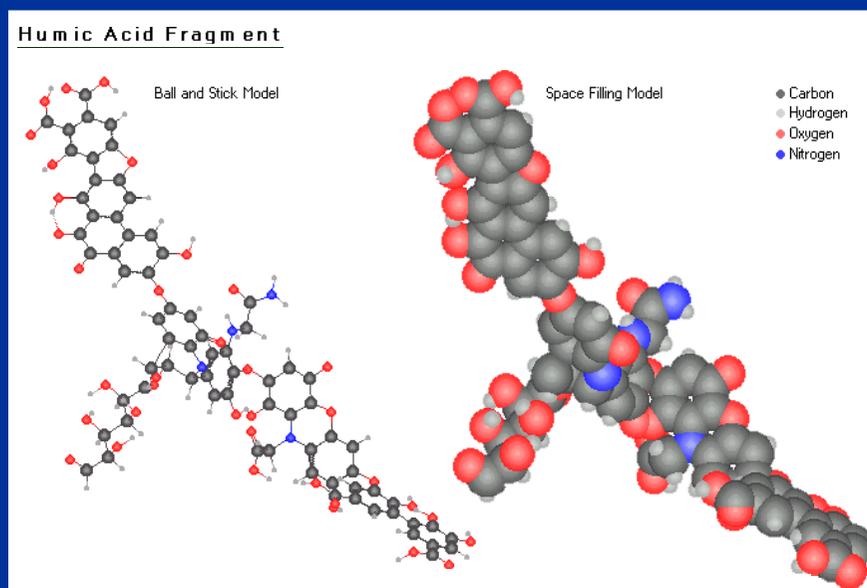


ΔG

CO_2 , H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}
олигомерные интермедиаты

+

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



LOMONOSOV MOSCOW STATE UNIVERSITY



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)

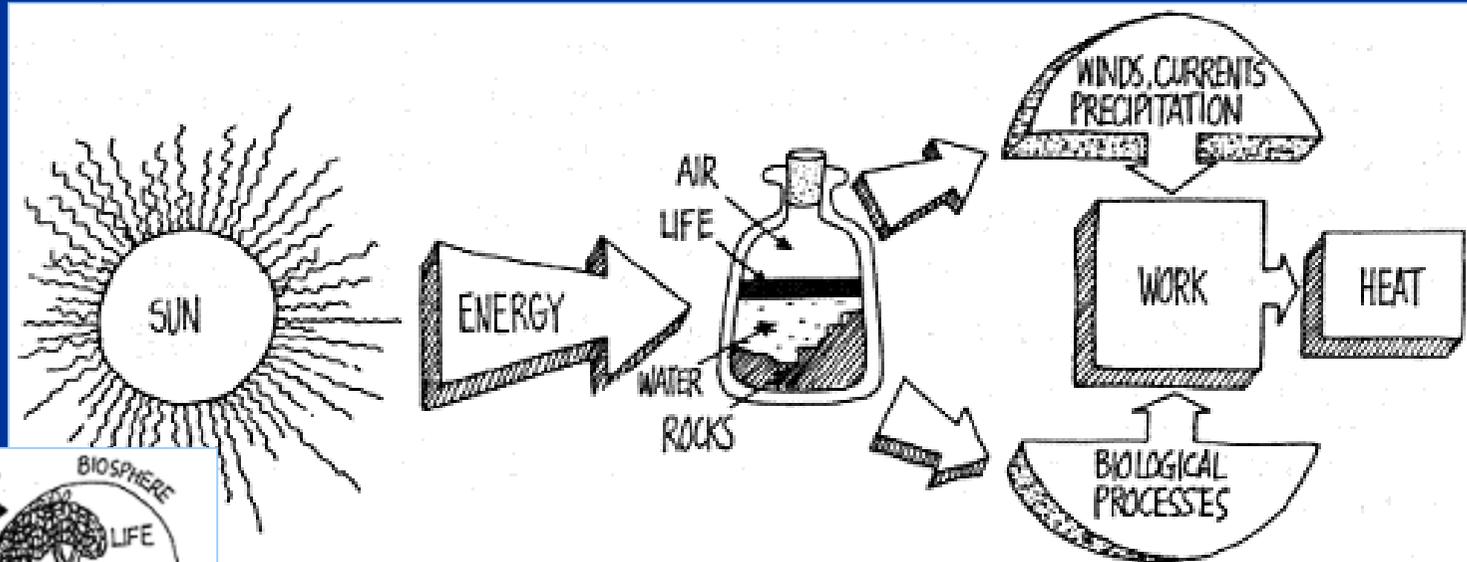
A system is a set of elements in dynamic interaction, organized for a goal (De Rosnay)

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**.



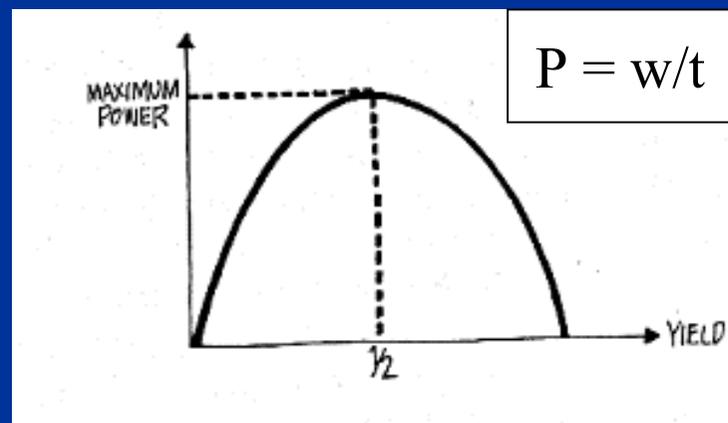
ПОДДЕРЖАНИЕ СТРУКТУРЫ В ОТКРЫТОЙ СИСТЕМЕ



Credit to J. De Rosnay

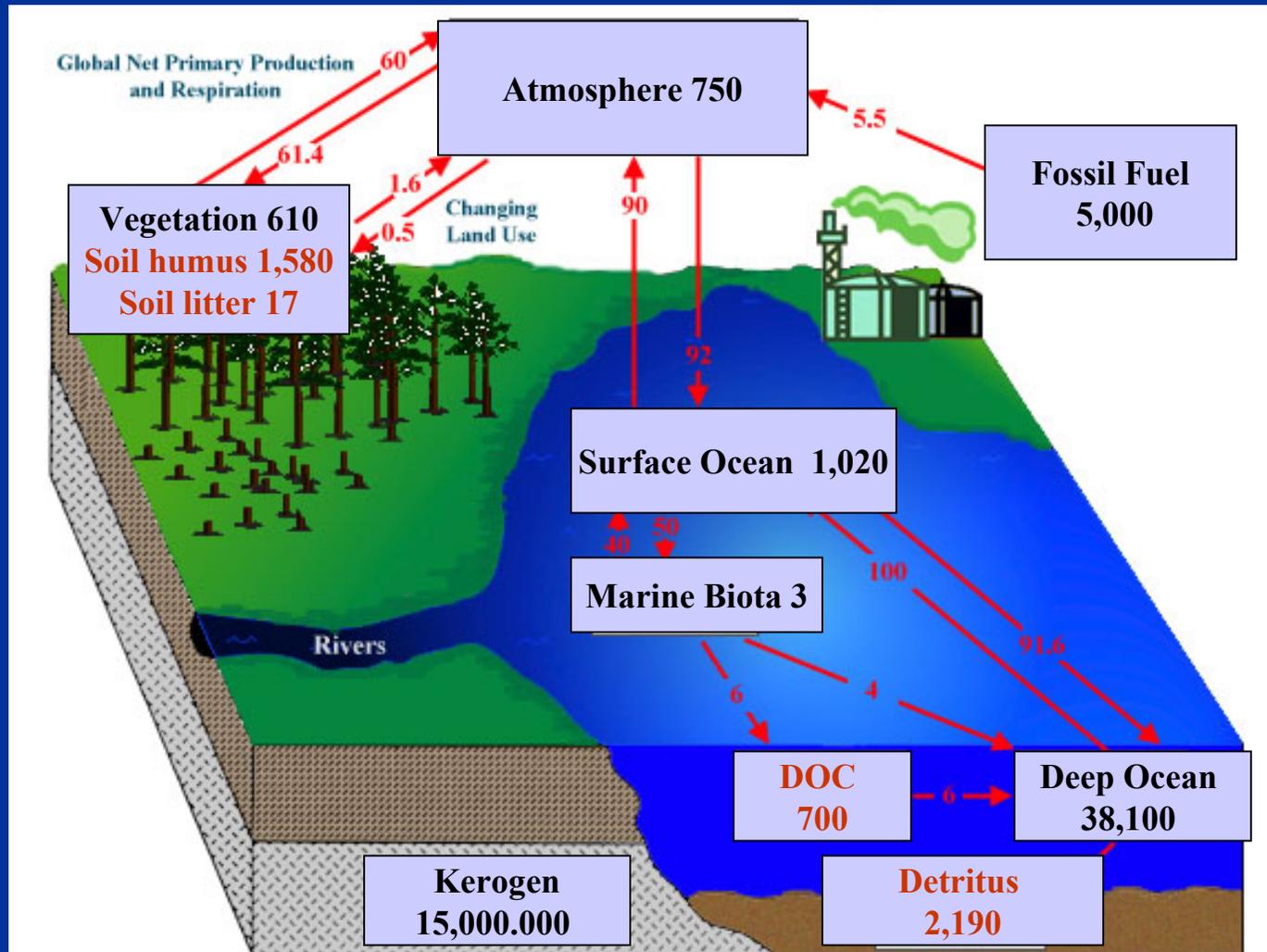


Credit to J. De Rosnay



← 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

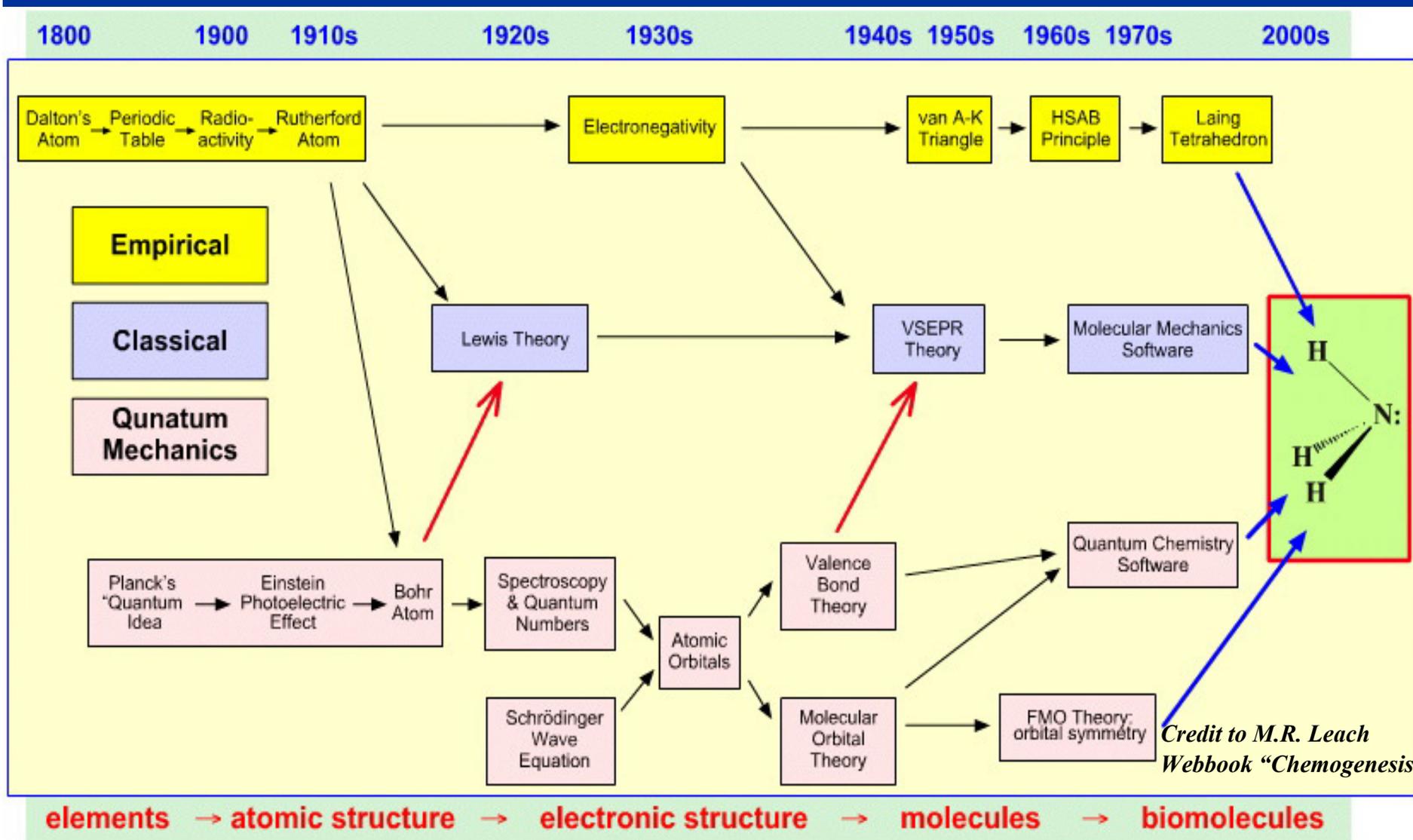
ГВ как составная часть природного ОВ вод и почв,
- агрегаты и мицеллы низкомолекулярных соединений,
суперсмеси, супрамолекулярные системы
(*Wershaw, Piccolo, Gaetano, Hatcher, Cooper*)

2000-2005-.....

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



РАЗВИТИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ



1786

1900

1940

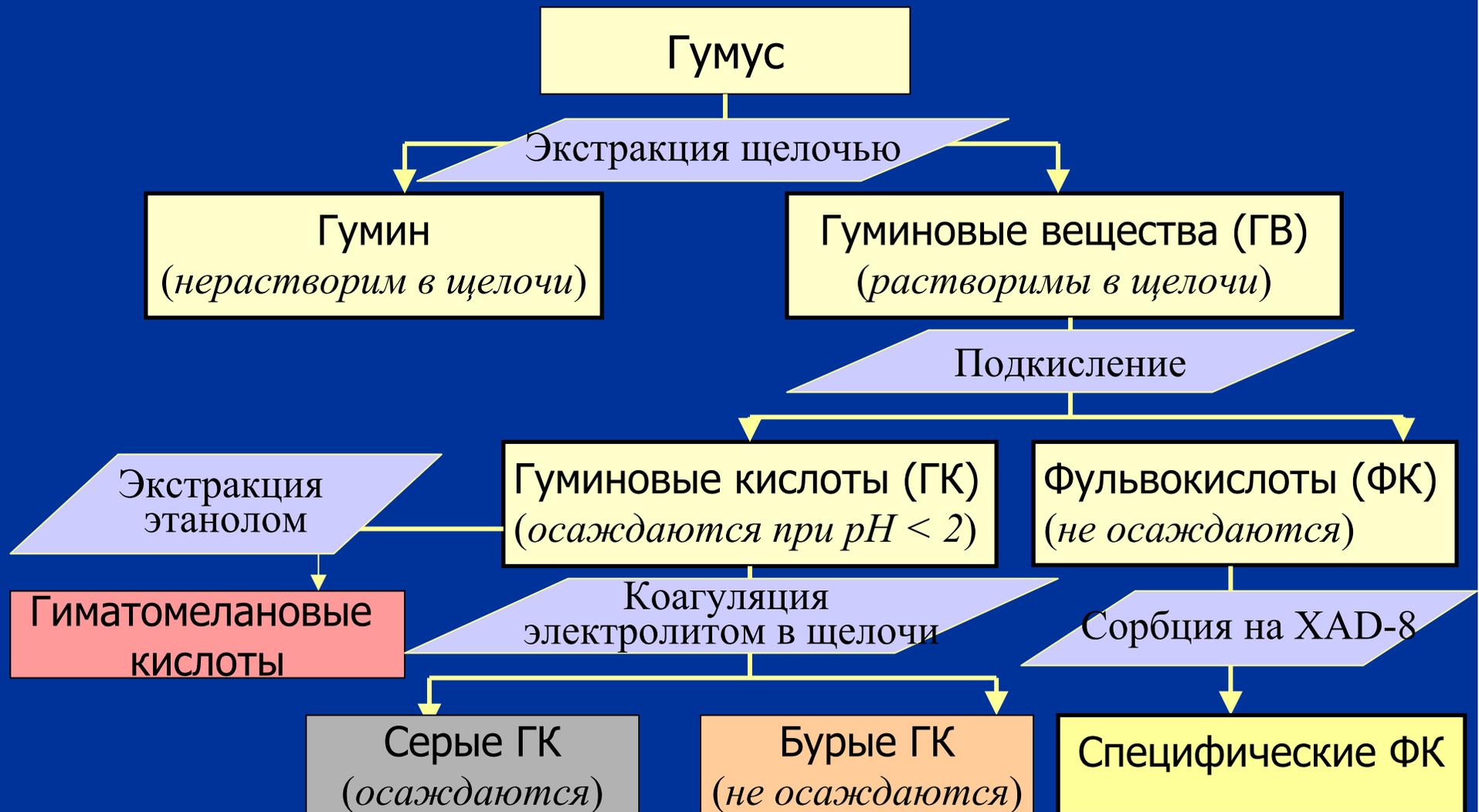
1980

2000

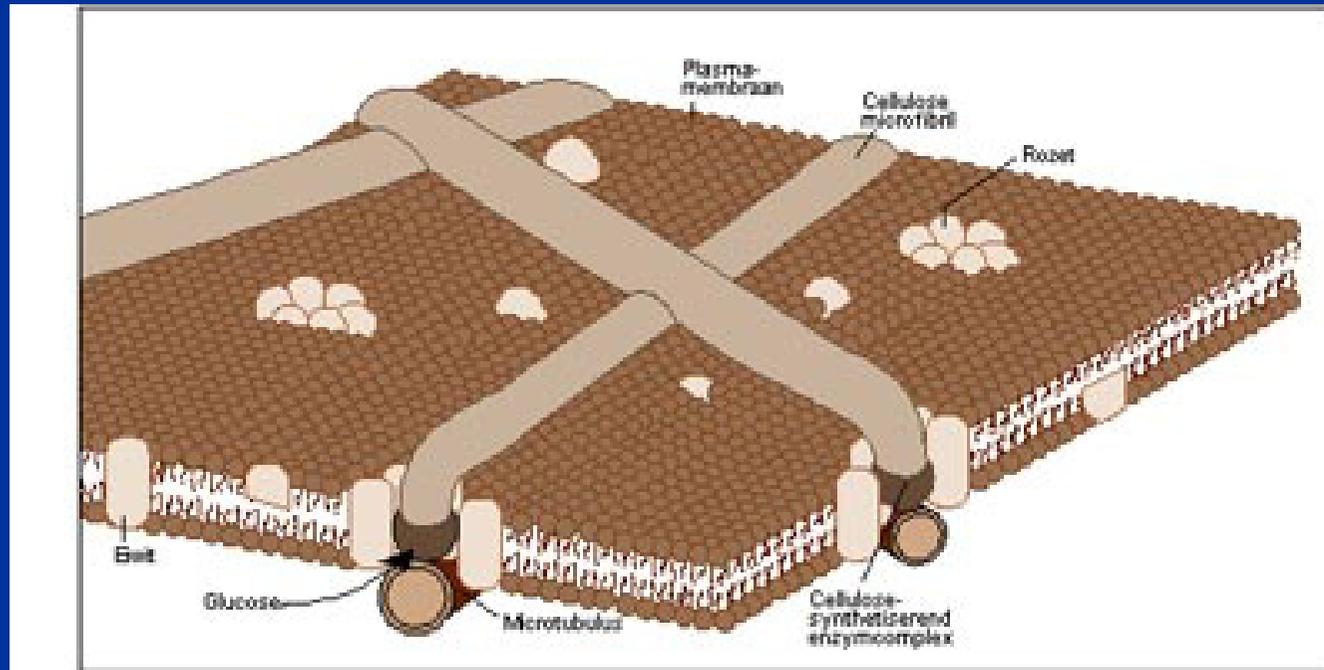
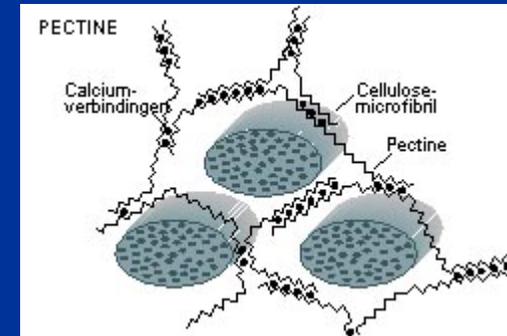
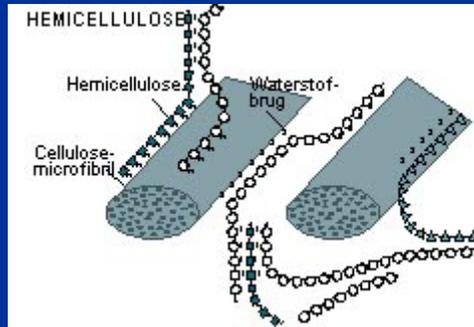
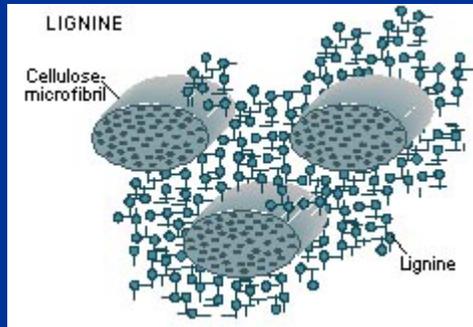


LOMONOSOV MOSCOW STATE UNIVERSITY

КЛАССИФИКАЦИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ (Stevenson, 1994)



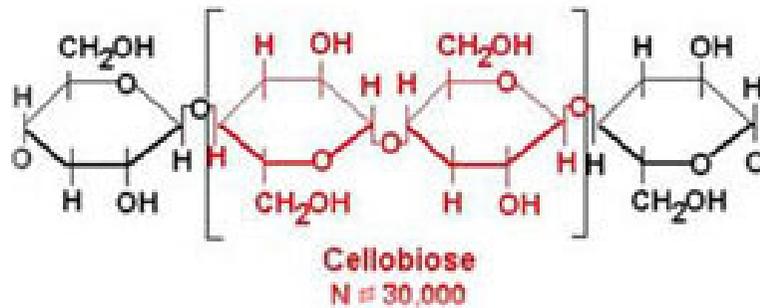
СОСТАВ РАСТИТЕЛЬНЫХ ТКАНЕЙ



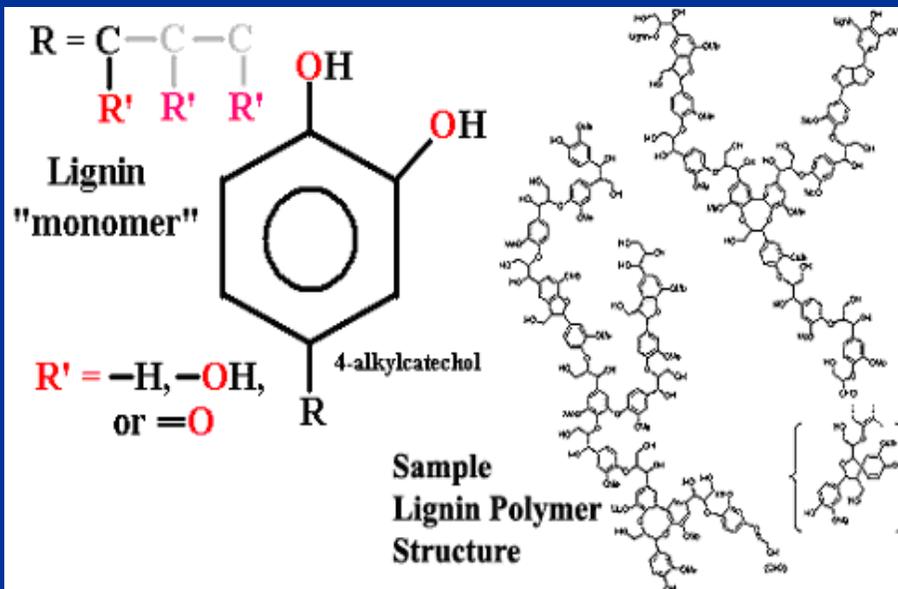
Credit to:
M.M.A. Sassen,
Natuur & Techniek
1993, v. 61 # 11

ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ГВ

Cellulose

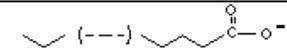


Lignins

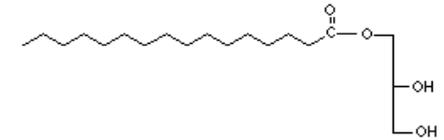


Lipids

Free fatty acids:
(FFA)

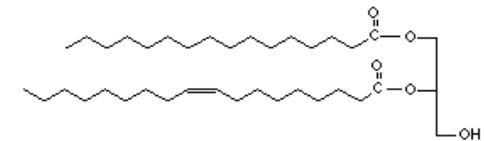


Monoacylglycerol:
(MAG)

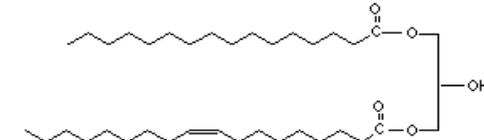


Diacylglycerol:

*sn*1,2 DAG

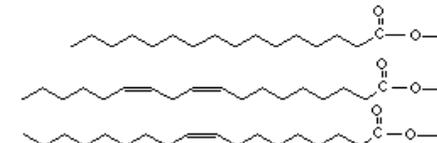


*sn*1,3 DAG



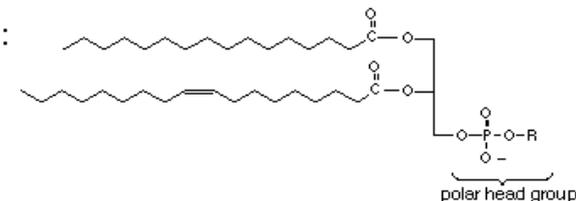
Triacylglycerol:

(TAG)

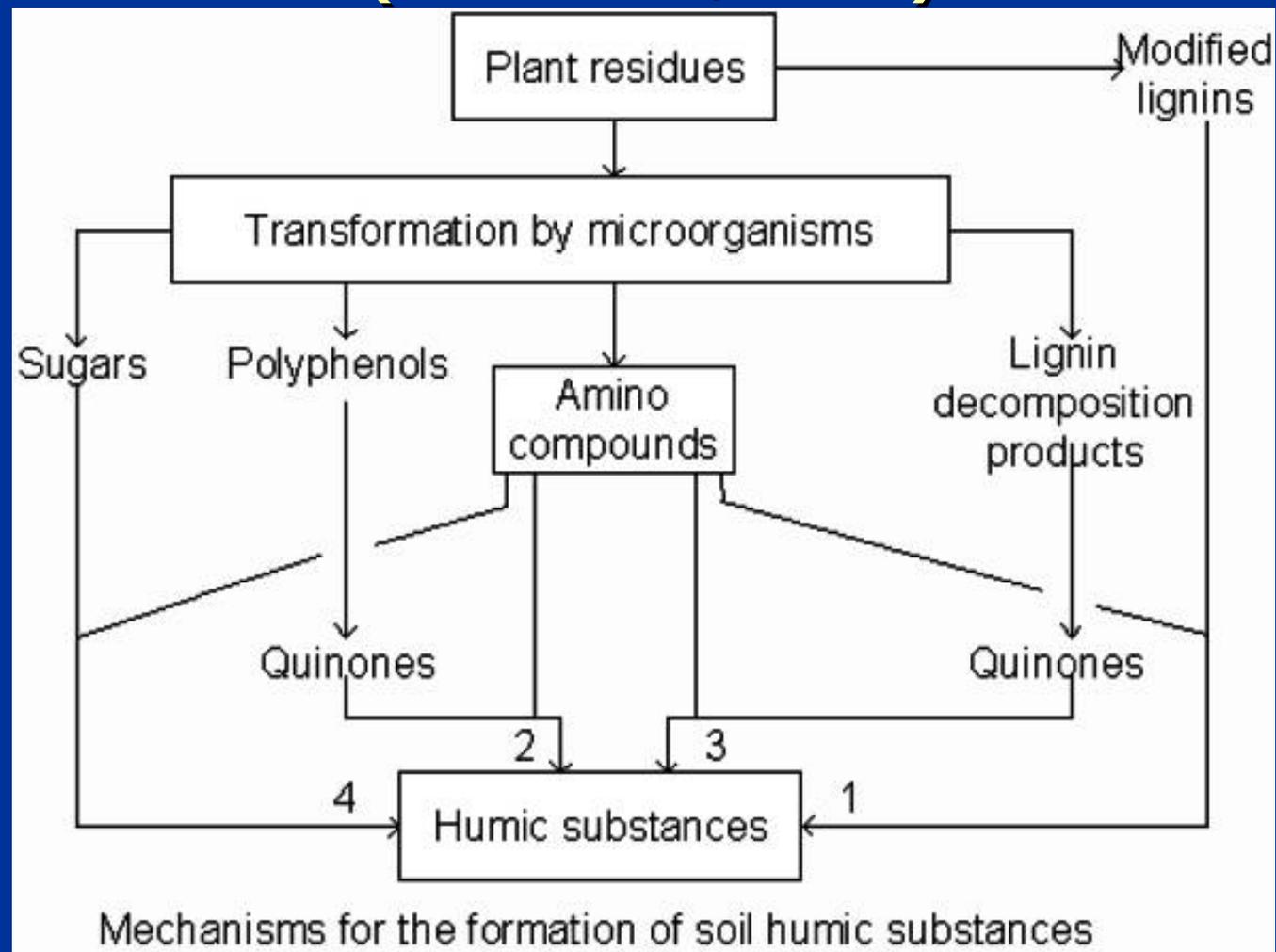


Phospholipids:

(PL)

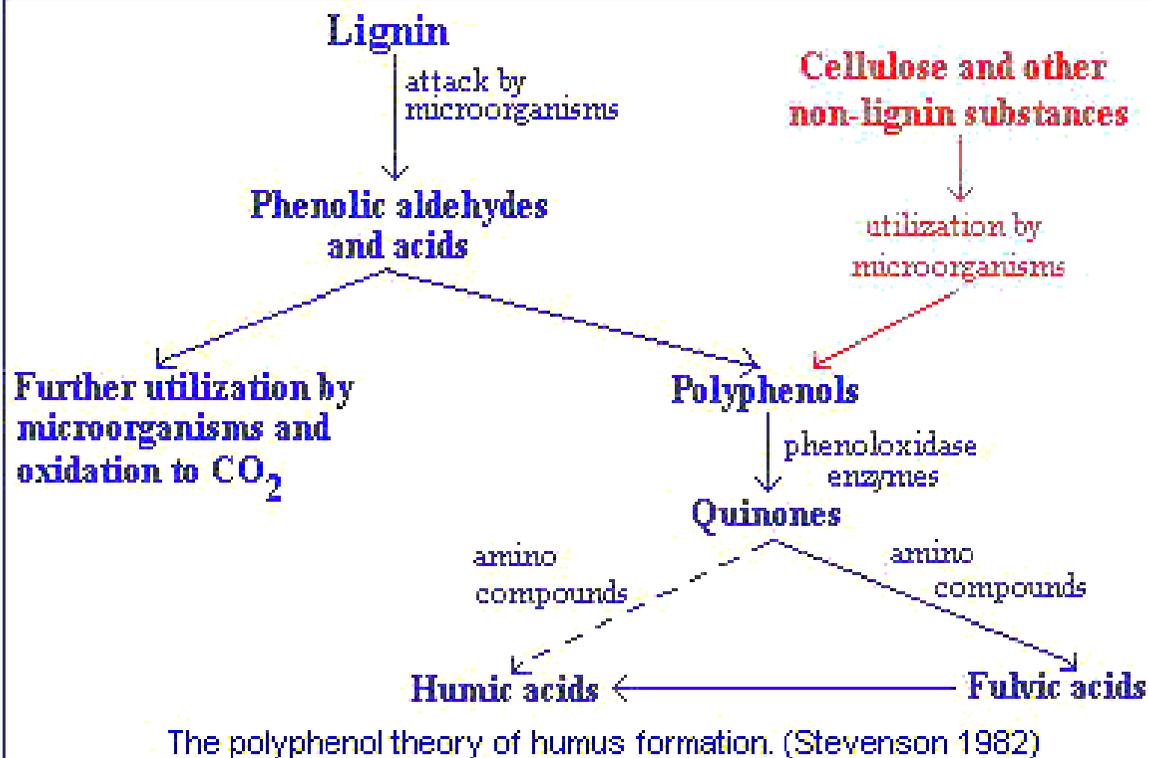


ОСНОВНЫЕ ГИПОТЕЗЫ ГУМИФИКАЦИИ (*Stevenson, 1994*)

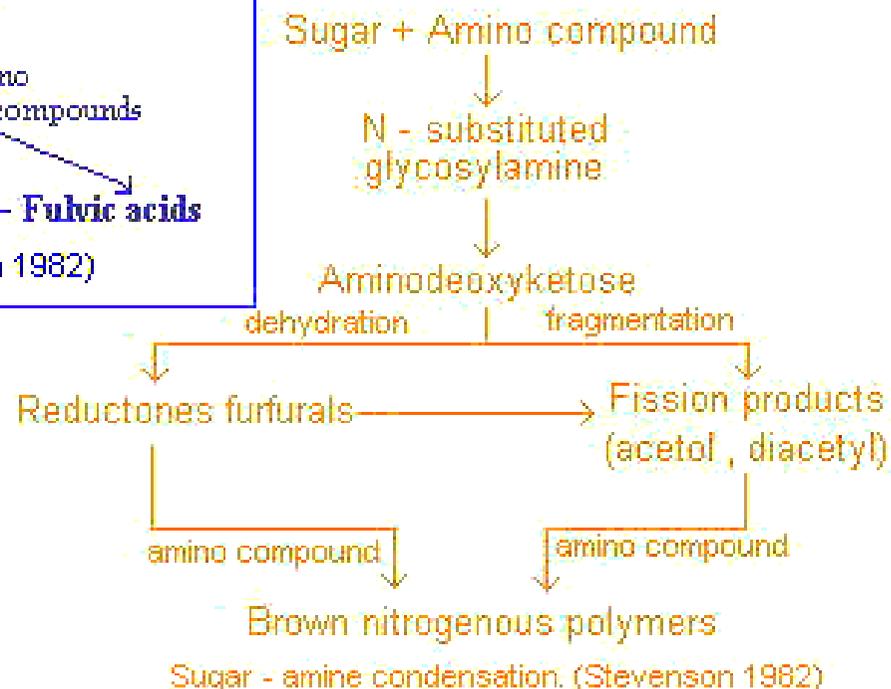


АБИОТИЧЕСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

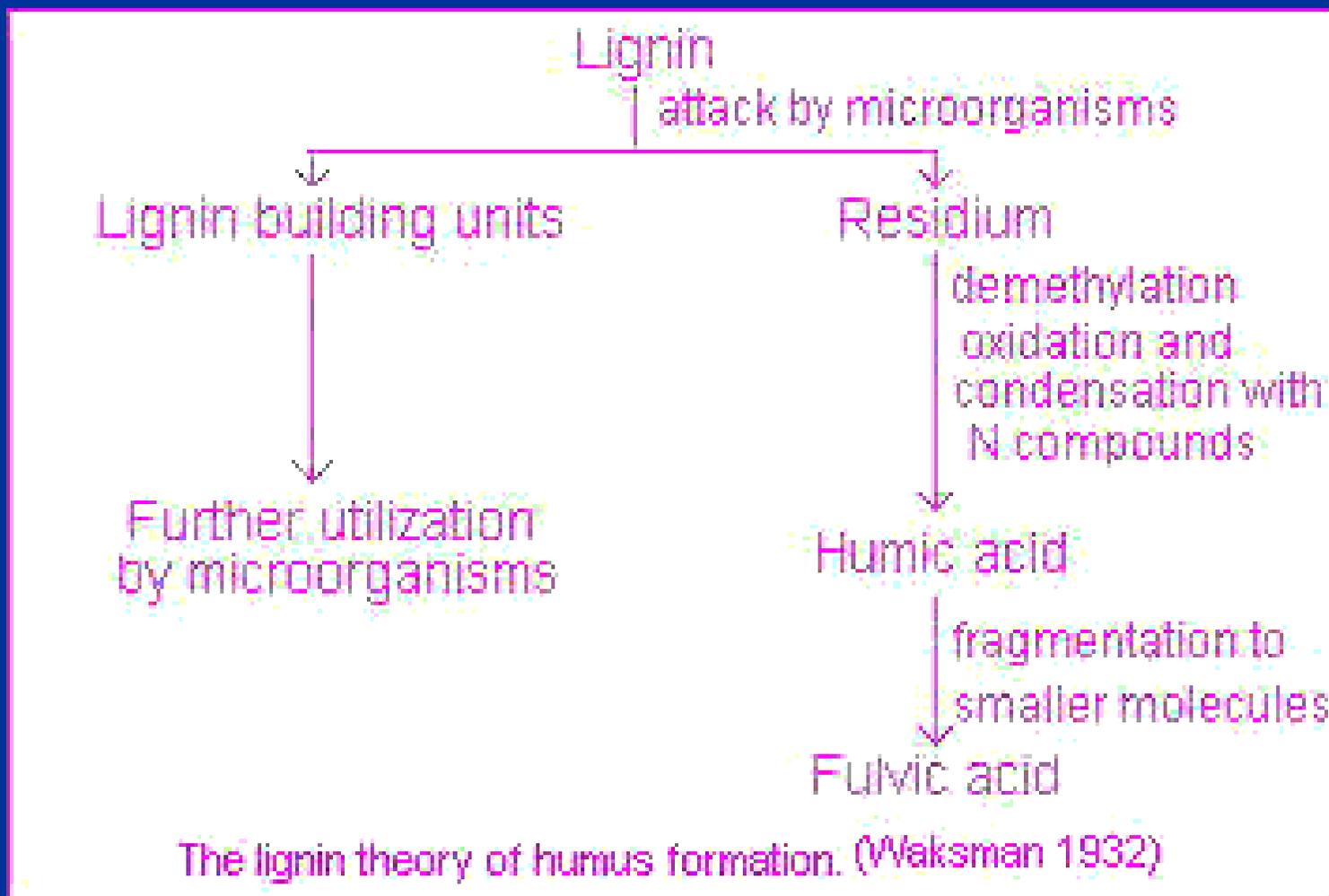
Гипотеза полифенольной конденсации



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**:

$$I = n/t$$

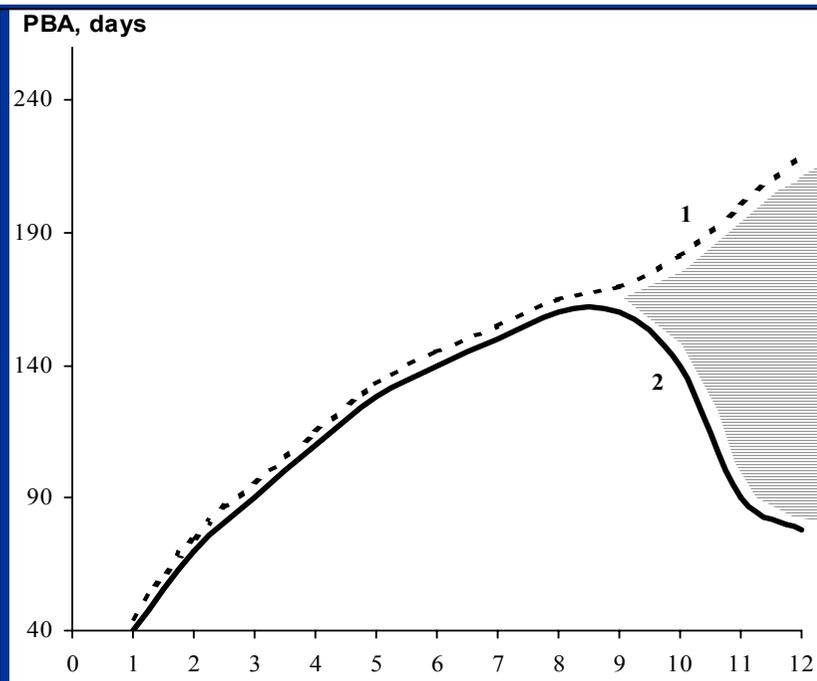
t – время воздействия почвы на растительные остатки.



КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГУМИФИКАЦИИ

(Орлов, 1990)

Оценка продолжительности периода биологической активности (РВА)

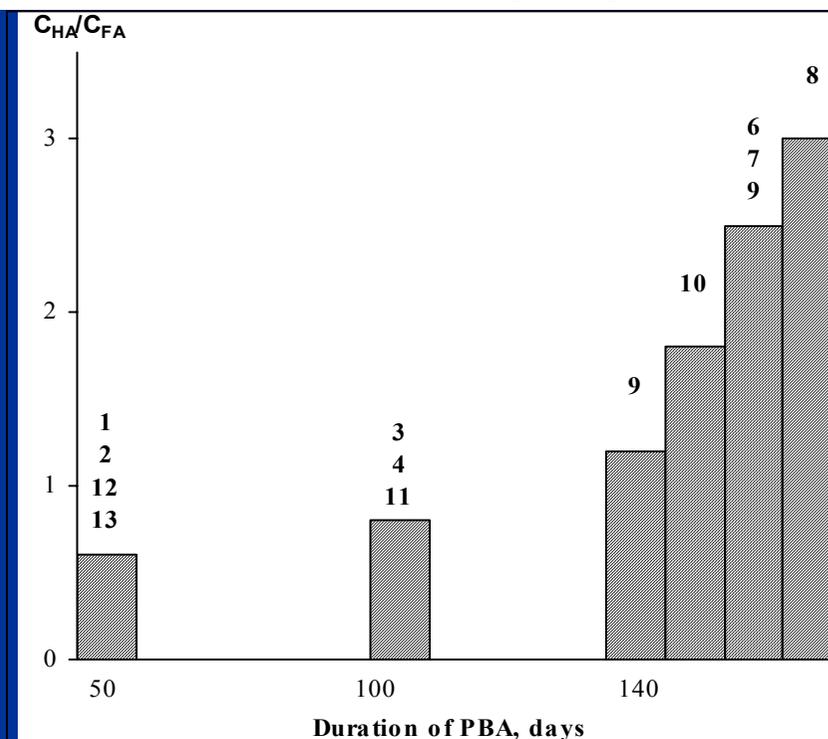


1 – number of days with temperature consistently above +10°C;
2 – duration of PBA.

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

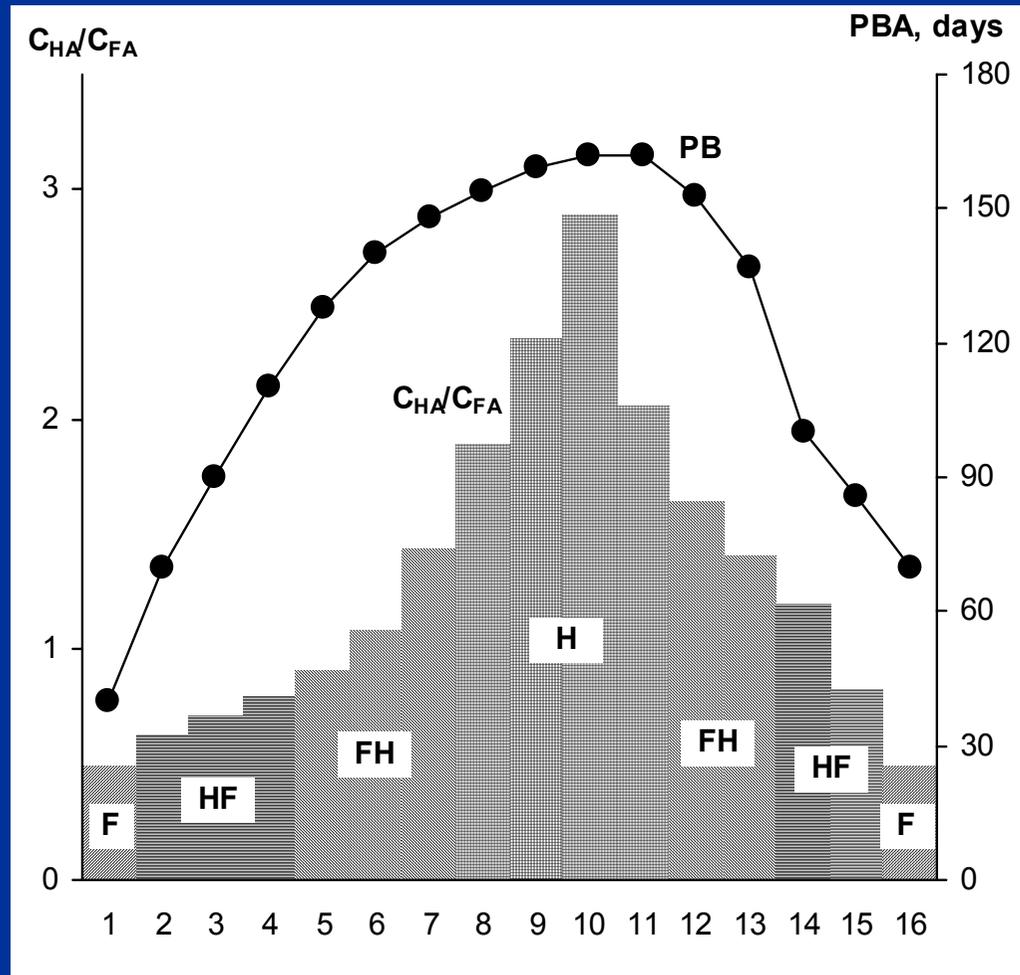
Soils: 1 – tundra; 2 – gley-podzolic; 3 – podzol; 4 – sod-podzolic;
5 – grey forest; 6 – leached chernozem; 7 – typical chernozem;
8 – common chernozem; 9 – southern chernozem; 10 – chestnut;
11 – brown steppe; 12 – grey-brown; 13 – greyzem.

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.

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.

