

Формирование и роль гуминовых веществ в биосфере

© 2015. С. Н. Чуков, д.б.н., профессор,
Санкт-Петербургский государственный университет,
e-mail: S_Chukov@mail.ru

Роль гуминовых веществ как крупнейшего резервуара углерода в биосфере трудно переоценить. Они играют важнейшую роль в процессах сохранения питательных и энергетических ресурсов в биосфере, а их уникальная биологическая и физиологическая активность делает их своеобразными АТФ биосферы, аналогичными АТФ живого организма.

В почве, где пересекаются большой геологический и малый биологический круговороты, пути миграции макро- и микроэлементов, их значение особенно велико. Здесь они работают и как геохимический барьер, и как медиатор межфазных взаимодействий, формируют и стабилизируют почвенную структуру и поровое пространство почвы. Однако несмотря на важное значение гуминовых веществ, механизм их формирования до сих пор является дискуссионным.

Достаточно продуктивным явилось использование теории случайных переходов, аппарата супрамолекулярной химии, теории неравновесных шумоиндуцированных переходов, физических моделей кинетических переходов типа «беспорядок-порядок». С их использованием в обобщённом виде выделено три стадии формирования пространственной решётки самоорганизующихся систем (в нашем случае гуминовых веществ).

The role of humic substances as the largest reservoir of carbon in the biosphere can not be overestimated. They play a crucial role in the preservation of nutrients and energy in the biosphere, and their unique biology-cal and physiological activity makes them a kind of ATP biosphere similar to ATP of a living organism.

In the soil, where it crosses the great geological and small biological cycle, migration routes of macro- and microelements, their value is particularly high. Here they work and how geochemical barrier and as a mediator of interfacial interactions, form and stabilize soil structure and pore space of the soil. However, despite the importance of humic substances, the mechanism of their formation are still debatable.

Was a very productive use of the theory of random transitions apparatus supramolecular chemistry, the theory of nonequilibrium noise-induced transitions, physical models of kinetic transitions such as «order-disorder». With their use in summary form three stages of formation of the space lattice self-organizing systems (in our case, humic substances).

Ключевые слова: гуминовые вещества, механизмы гумификации, физиологическая активность, супрамолекулярная химия.

Keywords: humic substances, humification mechanisms, physiological activity, supramolecular chemistry.

Изучение гумусовых веществ почв, как крупнейшего аккумулятивного резервуара вещества и энергии в биосфере, имеет огромное значение для прогнозирования их участия в тех глобальных биосферных и атмосферных процессах, естественный ход которых существенно нарушен вмешательством человека.

Уместно привести здесь и удельный вес продуктов питания, которые человечество получает с почвенного покрова земного шара (табл. 1) [1]. Из этих данных следует, что роль почвы и её плодородия в существовании человечества и биосферы в целом трудно переоценить.

Процесс гумификации является поистине одним из самых масштабных процессов в планетарном цикле углерода. В результате формируется один из крупнейших резер-

вуаров углерода в биосфере – органическое вещество почв и его важнейший компонент – гумусовые вещества. Почвенный гумус долго недооценивался учёными и только после того как в 80–90-е годы прошлого века в связи с проблемой роста концентрации углекислого газа в атмосфере были предприняты серьёзные усилия по оценке основных параметров глобального цикла углерода, почвы заняли в нём достойное место. Количество углерода органических соединений в почвенном покрове планеты по оценкам разных авторов колеблется от 1500 до 3000 на 10^9 тонн [2], что более чем в три раза превышает количество углерода во всей наземной биомассе (500 10^9 тонн).

Неудивительно, что число публикаций по гуминовым кислотам за последние 20 лет по результатам анализа данных крупнейшей библио-

Таблица 1

Продукция земледелия, пастбищного животноводства и морского рыбоводства
(в пересчёте на зерновые эквиваленты по [1])

| Вид производства | Зерно, млн тонн | Удельный вес, % |
|--|-----------------|-----------------|
| Производство зерна в земледелии | 1855 | 77 |
| Продукция пастбищного животноводства (говядина, баранина) | 378 | 16 |
| Продукция морского рыбоводства | 172 | 7 |
| Всего: | 2405 | 100 |

графический базы ScienceDirect (<http://www.sciencedirect.com>) выросло в 5 раз (рис. 1). Однако существует и вторая причина такого роста. На этой диаграмме можно отметить характерный перелом, относящийся к началу XXI века. Это время широкого коммерческого внедрения универсальных стимуляторов роста на основе гуминовых препаратов, что резко увеличило интерес к гуминовым веществам (гуминовым и фульвокислотам) у широкого круга исследователей.

Однако рост числа исследований не привёл к кардинальному прорыву в изучении гумусовых веществ, и основные проблемы и вопросы до сих пор не решены. С одной стороны, гуминовые вещества выполняют целый ряд важнейших экосистемных и биосферных функций (рис. 2). Изучение экологических функций ГВ осложняется с одной стороны их синергизмом, с другой – антагонизмом, (рис. 3), что является отражением хорошо известного принципа «единства и борьбы противоположностей».

С другой стороны, до сих пор дискуссионной является проблема расшифровки процессов гумификации, а также дальнейшей трансформации и эволюции гумусовых веществ,

которые в биосфере происходят непрерывно. По всем этим направлениям в последнее время появились новые идеи и гипотезы.

Достаточно продуктивным явилось использование теорий случайных переходов, аппарата супрамолекулярной химии и т. п. с использованием:

- теории неравновесных шумоиндуцированных переходов с образованием пространственных диссипативных структур, возникающих во флуктуирующей среде [3];
- модифицированной модели Гирера-Майнхардта для случайных воздействий в биологических системах [4];
- физических моделей кинетических переходов типа «беспорядок-порядок», где приняты три частично перекрывающиеся стадии самоорганизации стохастических систем и понятийного аппарата супрамолекулярной химии [5, 6].

Можно в обобщённом виде выделить три стадии формирования пространственной решётки самоорганизующихся систем (в нашем случае ГВ).

В почве она начинается со стадии мелко-масштабных темплатных флуктуаций мономеров с образованием простейших ассоциатов из

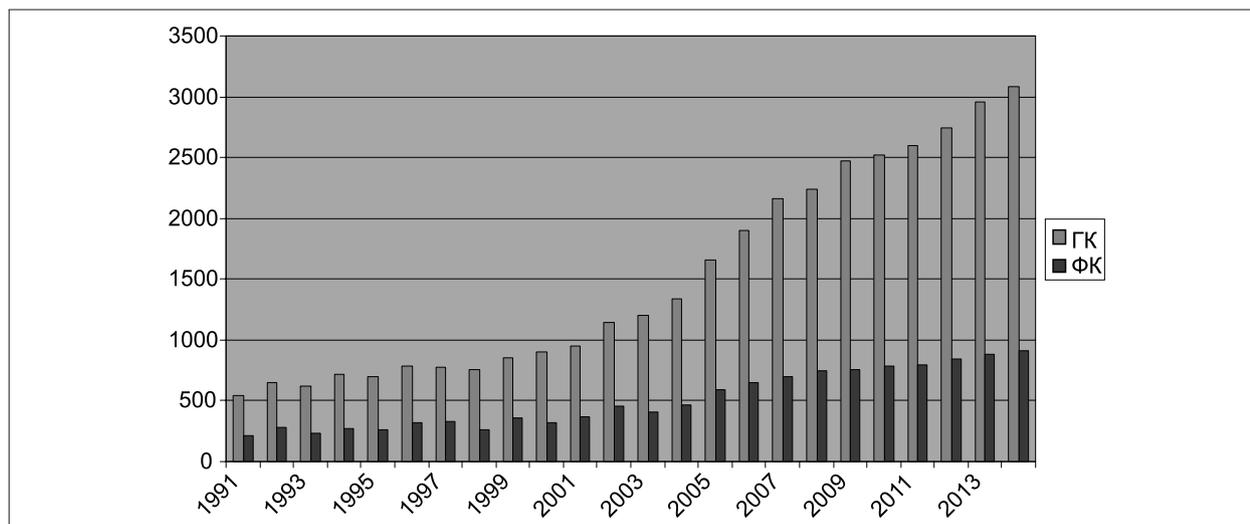


Рис. 1. Число публикаций по гуминовым и фульвокислотам по данным портала ScienceDirect (<http://www.sciencedirect.com>).

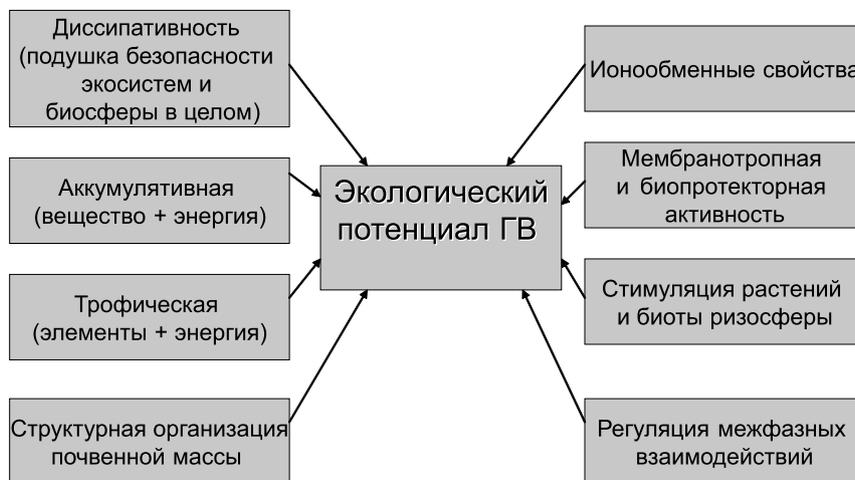


Рис. 2. Главнейшие экологические функции гумусовых веществ.

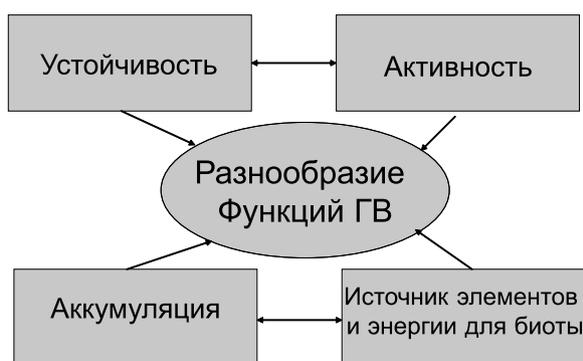


Рис. 3. Синергизм и антагонизм экологических функций гумусовых веществ.

- образование и распад в системе простейших ассоциатов из атомарных кластеров или молекул;
- минимальная степень комплементарного связывания простейших структурных единиц «прогуминовых» мономеров (продуктов разложения и трансформации органических остатков), сорбированных на поверхности минеральной частицы.

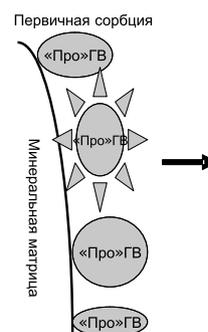


Рис. 4. Мелкомасштабные флуктуации – «темплатная» стадия.

атомарных кластеров или молекул, обеспечивая минимальную степень комплементарного связывания простейших структурных единиц «прогуминовых» мономеров (продуктов разложения и трансформации органических остатков), своей гидрофильной частью сорбированных на поверхности минеральных частиц (рис. 4.).

Далее развивается стадия среднемасштабных флуктуаций, в ходе которой происходит «самоорганизация» системы путём формирования более долгоживущих (стабильных) кластерных ансамблей прогуминовых веществ в форме коротких цепей, микрослоёв и микрокаркасов. Эта стадия в случае более крупных молекулярных систем, сорбированных на поверхности минеральных частиц, завершается комплементарным образованием двух- или трёхмерных ассоциатов в виде супрамолекулярных ансамблей путём свободнорадикальной полимеризации (рис. 5).

Эти две стадии проходят в оптимальных для микробиологической деятельности гидротермических условиях, когда в почвенном растворе в достаточном количестве присутствуют

продукты трансформации растительных остатков – мономеры органических соединений различной природы. Образующиеся в этих условиях прогуминовые вещества в достаточной степени гидратированы и имеют максимальный конформационный объём. Основным двигателем этого процесса является свободнорадикальная полимеризация как наиболее реальный механизм формирования структур, подобных данной модели (рис. 6). Исходными компонентами являются относительно низкомолекулярные мономеры – продукты разложения органических остатков. Однако формирование свободных радикалов и полимеризация по свободнорадикальному механизму тесно связаны с окислительными условиями среды [7].

Следующая стадия или процесс «собственно гумификации» (по Орлову) – это крупномасштабные флуктуации – автокатализ или «самосборка» системы: комплементарная трёхмерная конденсация или свободнорадикальная полимеризация кластерных сверхпредшественников или супрамолекулярных ансамблей ГВ в глобальные макромолеку-

лярные структуры ГВ. Она наступает при смене гидротермических условий, для которых характерна дегидратация и уменьшение конформационного объёма гумусовых веществ в результате дефицита влаги или других причин. Уменьшение объёма разветвлённых макромолекул приводит к сближению отдельных ветвей и возникновению ковалентных связей между ними и минеральной частью.

В результате в почве образуются макромолекулярные и надмолекулярные системы

- формирование более долгоживущих (стабильных) кластерных ансамблей прогуминовых веществ в форме коротких цепей, микрослоев и микрокаркасов;
- в случае более крупных молекулярных систем, сорбированных на поверхности минеральной частицы – комплементарное образование из молекул двух- или трехмерных ассоциатов в виде супрамолекулярных ансамблей.

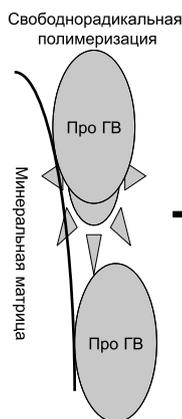


Рис. 5. Среднемасштабные флуктуации – «самоорганизация» системы.

ГВ стохастического характера на основе кольцевых структур с участием бензольных и пирольных ядер с образованием устойчивой «двухслойной» амфифильной пленки ГВ на поверхности твёрдых частиц (рис. 7).

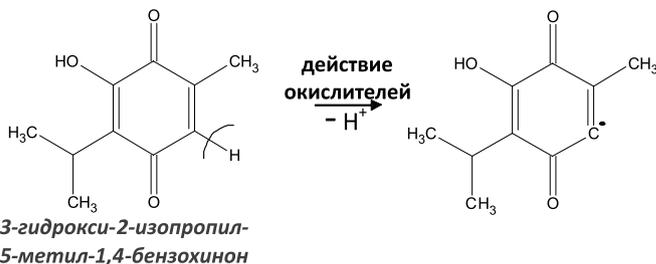
При достижении состояния равновесия (при сбалансированности процессов трансформации органических соединений углерода в почве) процесс окислительной свободнорадикальной полимеризации постепенно сменяется процессом фрагментарного об-

- комплементарная трехмерная конденсация или свободнорадикальная полимеризация кластерных сверхпредшественников или супрамолекулярных ансамблей ГВ;
- стадия формирования глобальных макромолекулярных структур ГВ;
- процесс «дальнейшей гумификации».

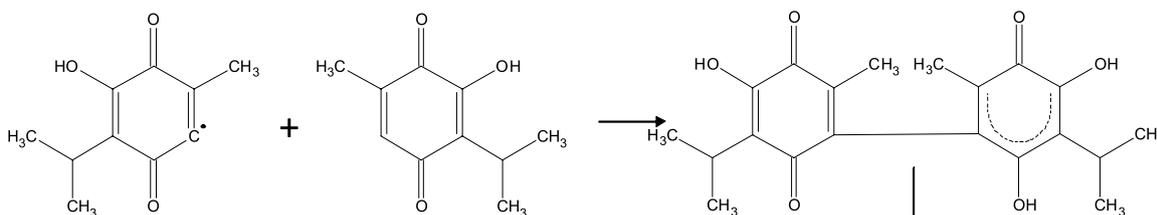


Рис. 7. Крупномасштабные флуктуации (явление автокатализа) – «самосборка» системы.

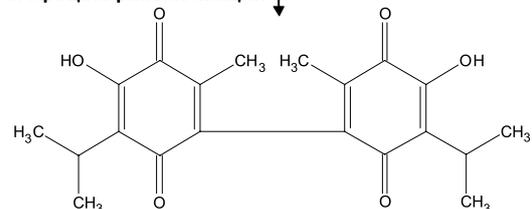
1. Под действием окислителя происходит отрыв атома водорода с образованием радикала



2. Реакция радикального замещения в ароматическом ядре осуществляется через стадию образования циклогексадиенильных радикалов



3. Процесс рекомбинации



4,4'-дигидрокси-5,5'-диизопропил-2,2'-диметил-1,1'-би(циклогекса-1,4-диен-1-ил)-3,3',6,6'-тетрон

Рис. 6. Вероятный механизм свободнорадикальной полимеризации.

новления ГВ в стадии «равновесной» почвы, когда состав и структурно-функциональные параметры органического вещества почв становятся константными. В случае резкого изменения факторов внешней среды вся система органического вещества почв начинает трансформироваться в сторону нового равновесного состояния.

Однако наибольший интерес в аспекте эволюции гуминовых веществ в биосфере представляет процесс «дальнейшей гумификации» (по Орлову), протекающий в условиях либо дефицита, либо полного отсутствия свежих органических остатков. Отчасти на эти вопросы могут ответить гумусовые вещества пахотных, а ещё лучше погребённых почв, максимально полно исключённых из биологического круговорота. По сути это механизмы длительной консервации гуминовых веществ в биосфере, конечным итогом эволюции которых являются максимально устойчивые в условиях современной биосферы структуры, подобные каменному углю.

Выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-04-01623.

Литература

1. Brown Lester R. World on the Edge: How to Prevent Environmental and Economic Collapse. W. W. Norton & Company, 2011. 265 p.
2. Кудяров В.Н., Заварзин Г.А., Благодатский С.А., Борисов А.В., Воронин П.Ю., Демкин В.А., Демкина Т.С., Евдокимов И.В., Замолодчиков Д.Г., Карелин Д.В., Комаров А.С., Курганова И.Н., Ларионова А.А., Лопес де Гереню В.О., Уткин А.И., Чертов О.Г. Пулы и потоки углерода в наземных экосистемах России. М.: Наука, 2007. 315 с.
3. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса: Новый диалог человека с природой: Пер. с англ./ Общ. ред. В. И. Аршинова, Ю. Л. Климонтовича и Ю. В. Сачкова. М.: Прогресс, 1986. 432 с.
4. Gierer A., Meinhardt H. A theory of biological pattern formation // Kybernetik. 1972.12. P. 30–39.
5. Сид Дж. В., Этвуд Дж. Супрамолекулярная химия. В 2-х томах. М.: Академкнига, 2007. 480 с., 416 с.
6. Пожарский А. Ф. Супрамолекулярная химия. Часть 2. Самоорганизующиеся молекулы // Соросовский образовательный журнал. 1997. Т. 9. С. 40–47.
7. Князев Д.А., А.Д. Фокин, А.В. Очкин Свободно-радикальная конденсация как естественный механизм образования гуминовых кислот // Почвоведение. 2009. № 9. С. 1061–1065.