

Chemie životního prostředí II – Znečištění složek prostředí Pedosféra

(04)

Půdotvorné procesy - humifikace

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Složky půdního systému

Abiotické:

- ↪ **tuhá fáze** – zbytky matečné horniny z větší části chemicky a fyzikálně přeměněné procesem zvětrávání; nejdůležitější anorganickou složkou jsou jílové minerály – výměna iontů, adsorpce; 35 – 45 % objemu půdy;
- ↪ **kapalná fáze (půdní roztok)** – transport živin vegetaci, transport polutantů; 15 – 35 % objemu půdy;
- ↪ **plynná fáze (půdní plyn)** – v podstatě stejné složení jako vzduch obohacený o CO₂, HCs a další produkty rostlinného a živočišného metabolismu, 15 – 35 % objemu půdy;
- ↪ **humus** – půdní organická hmota - neživá biomasa v různém stupni rozkladu; 5 – 15 %

Složky půdního systému

Biotické:

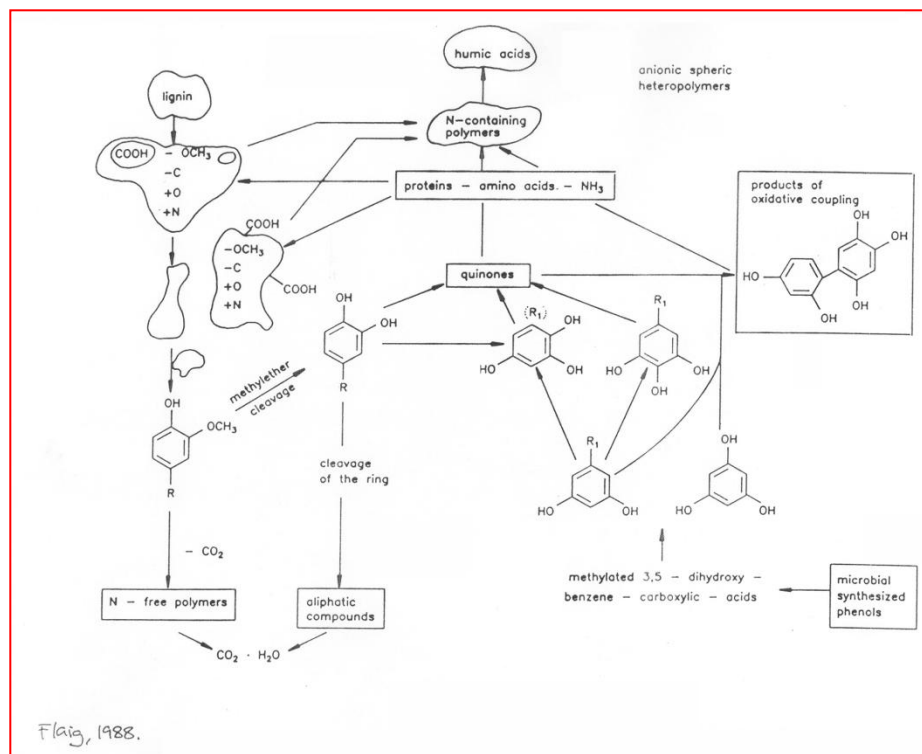
- ↪ **edafon** – společenstvo všech mikroorganismů, rostlin a živočichů žijících v půdě
 - fytoedafon – bakterie, plísně, houby, sinice, řasy,
 - zoodafon – všechny formy živočichů od prvoků až po obratlovce
- ↪ **kořenový systém rostlin**

Suma živých organismů - < 0,1 %

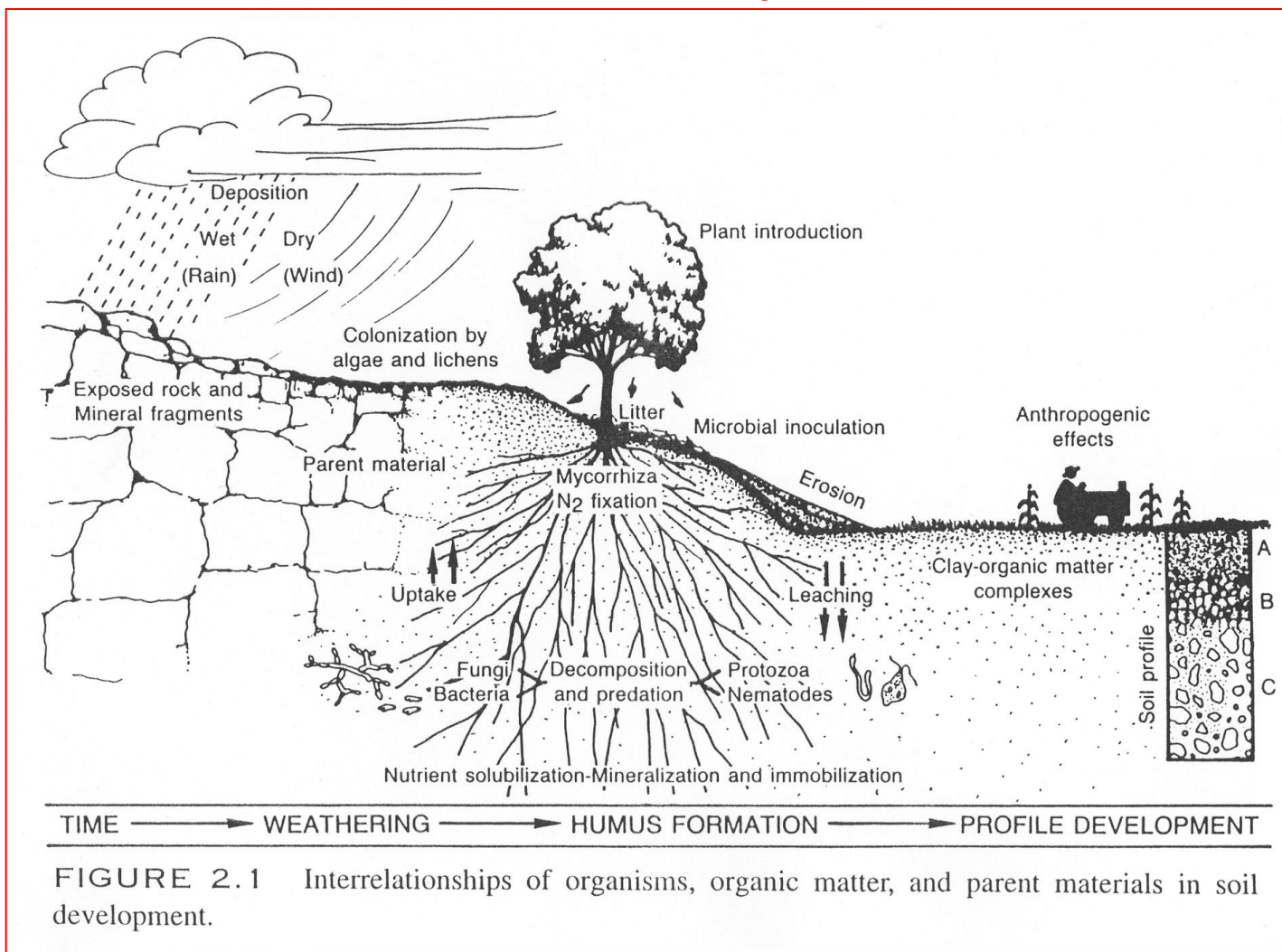
Bio-organo-minerální komplex

Půdotvorné procesy

Humifikace – mikrobiální a chemické procesy, při kterých se mění organické zbytky v humus – probíhá ve větší či menší míře ve všech půdách a je tím nejvlastnějším půdotvorným pochodem, který podmiňuje vznik půdy;



Vztahy mezi organismy, půdní organickou hmotou a minerály



Diagenese a humifikace

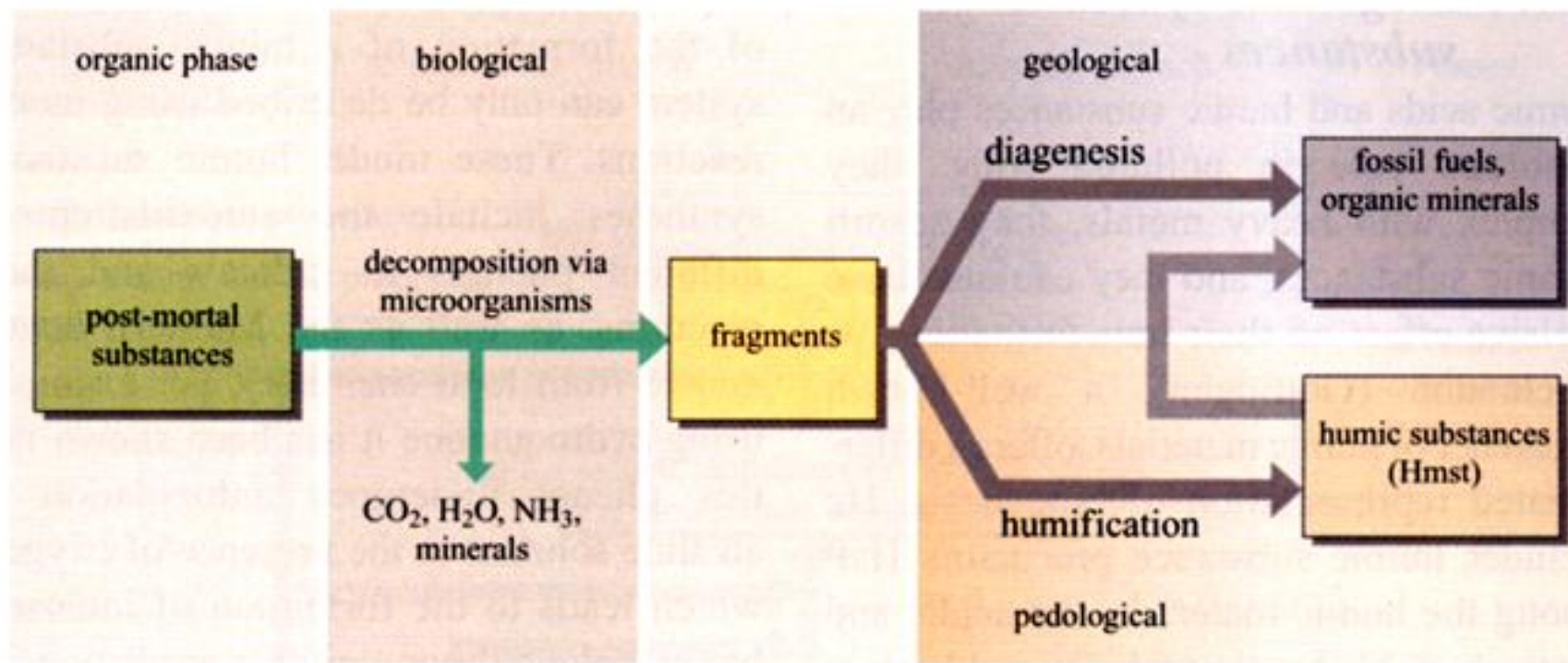
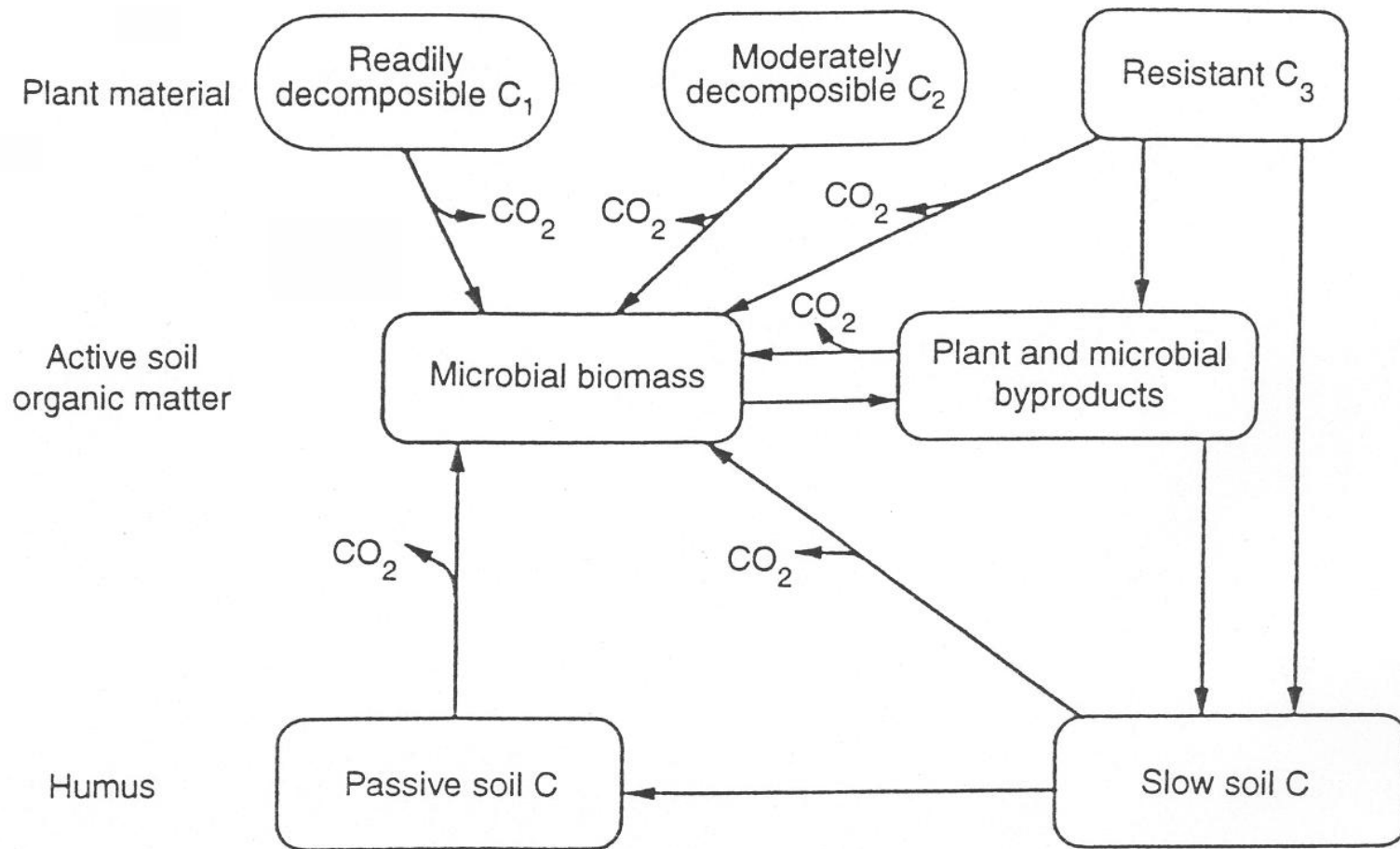


Figure 4.2.12 Diagenesis and humification

Humus

- ↪ ovlivňuje dynamiku teplotních a vlhkostních poměrů v půdě, dynamiku vodního a vzdušného režimu,
- ↪ jako teplotní izolátor zmenšuje teplotní výkyvy – denní i sezónní,
- ↪ zachycuje srážky, rozhoduje o průsaku, výparu, jímavosti, odtoku vody,
- ↪ ovlivňuje tvorbu půdní struktury,
- ↪ brání škodlivým účinkům vodní a větrné eroze,
- ↪ ovlivňuje dynamiku kyselosti půd, koloběh živin (C, N, P), tvorbu CO₂,
- ↪ ovlivňuje biologickou aktivitu půdy – zdroj potravy a energie pro půdní organismy,
- ↪ komplexace živin a polutantů.

Význam živých organismů pro produkci půdní organické hmoty



The role of living organisms in the production of soil organic matter.

Půdní organická hmota

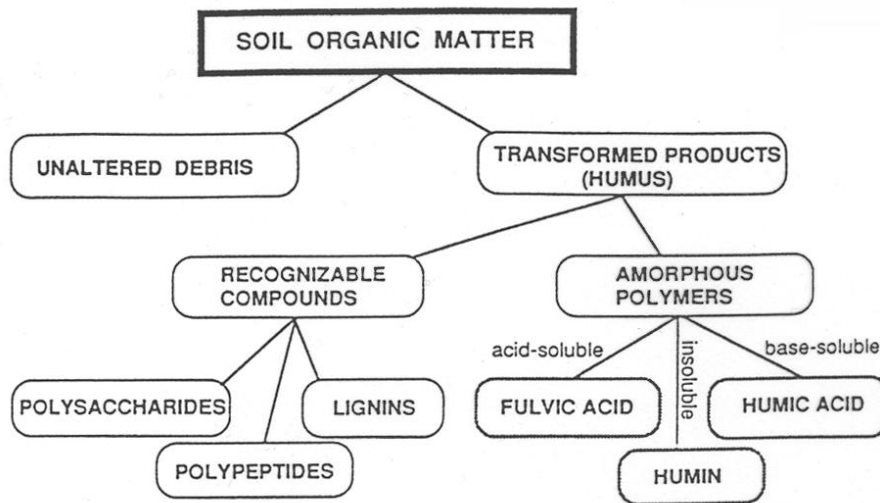


Figure 2.21. A classification scheme for soil organic matter. (After M.H.B. Hayes and R. S. Swift. 1978. The chemistry of soil organic colloids. In D. J. Greenland & M.H.B. Hayes (eds.), *The Chemistry of Soil Constituents*. New York: Wiley.)

Table 2.5. Some Fundamental Properties of Humic Substances

	Fulvic Acid	Humic Acid	Humin ^a
Molecular wt.	1000–5000	10,000–100,000	> 100,000
% C	42–47	51–62	>62
% O	45–50	31–36	<30
% N	2.0–4.1	3.6–5.5	>5
Acid content (moles/kg) ^b	14	5	<5

^aValues for humin are uncertain because of difficulty in separating this fraction from the mineral particles for elemental analysis.

^bThe acid content is equivalent to the potential cation exchange capacity once the acidity is neutralized by alkali.

Püda a humus

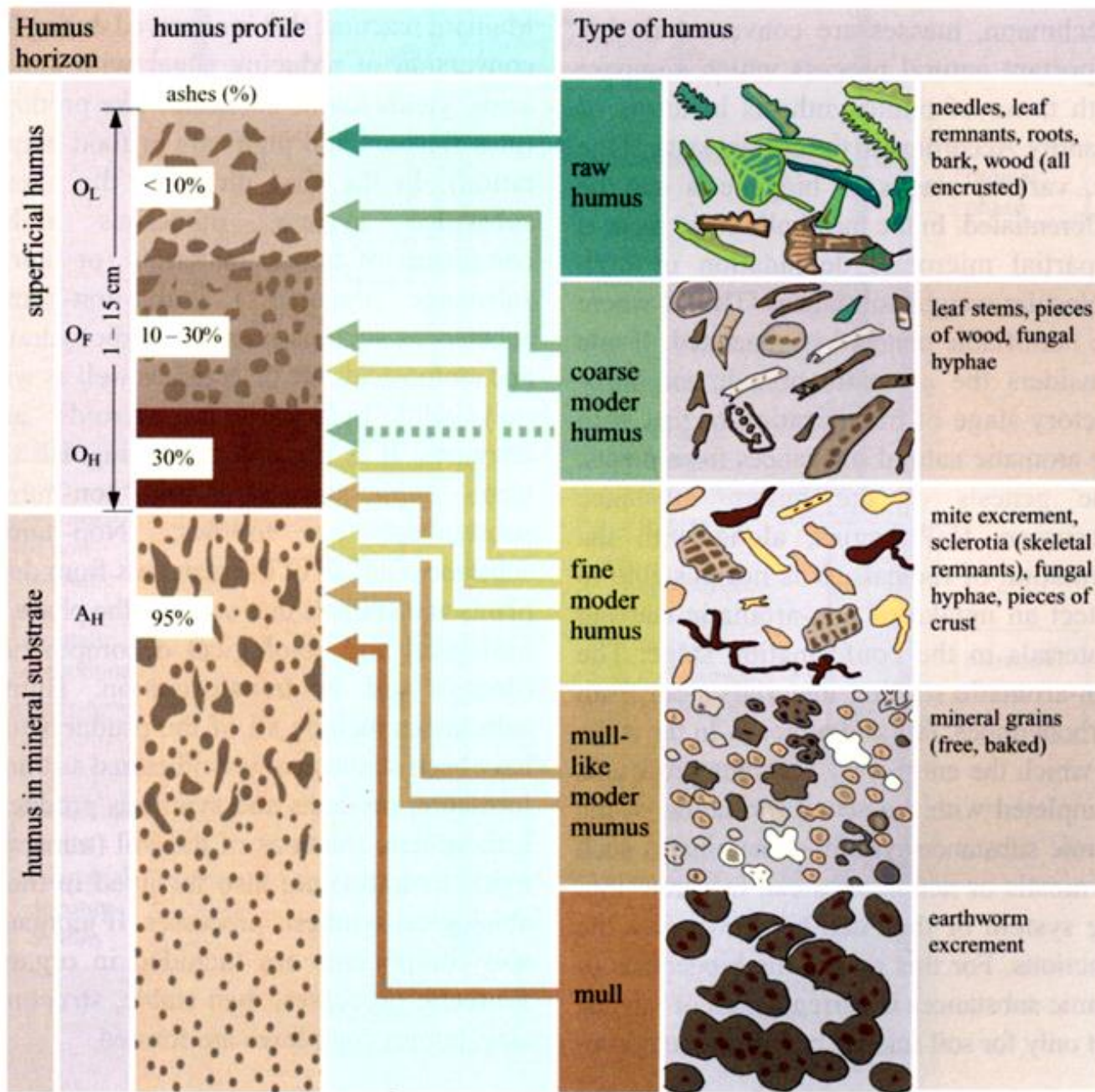


Figure 4.2.13 Soil and humus

Biogeneze huminových látek

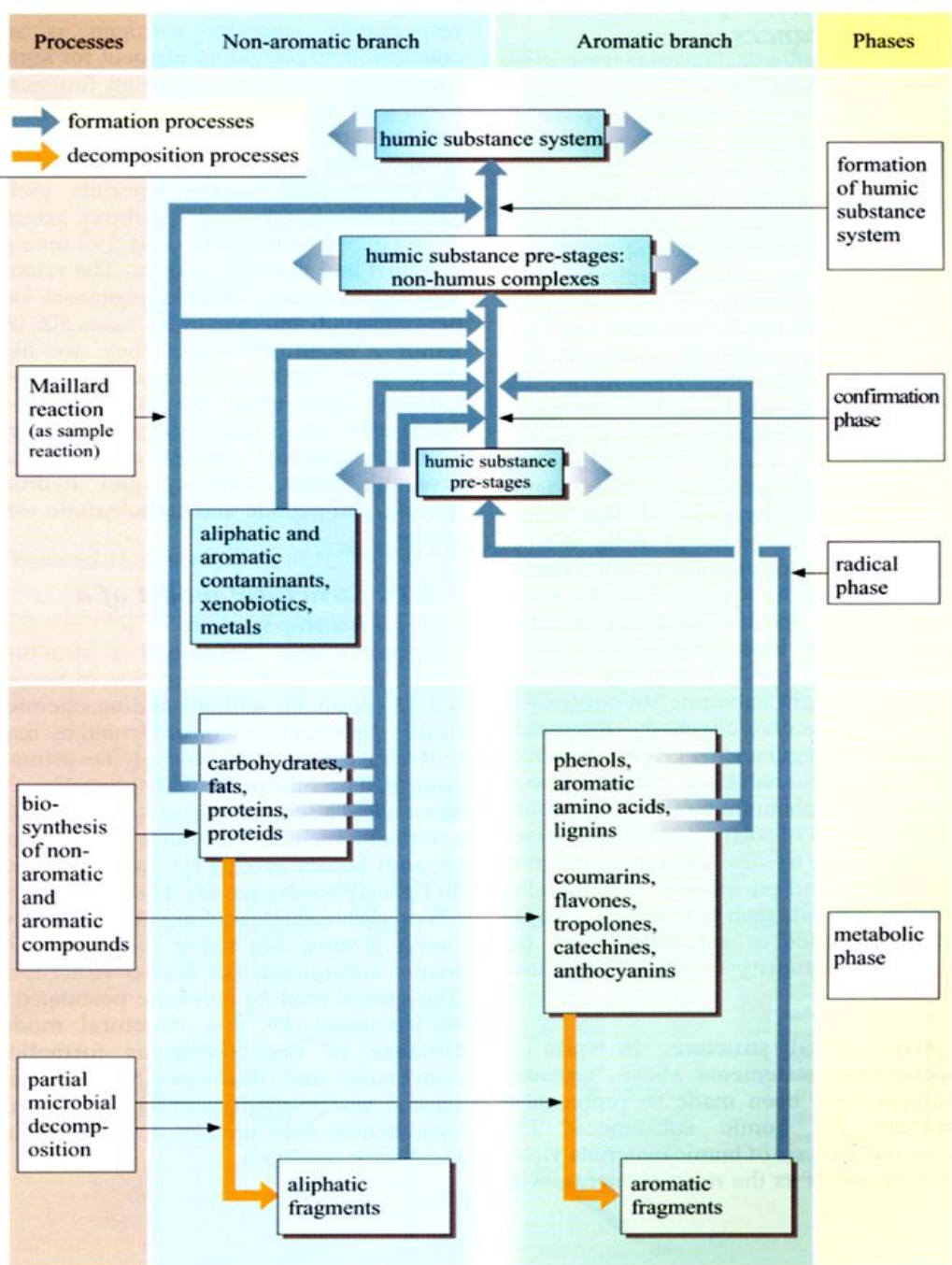
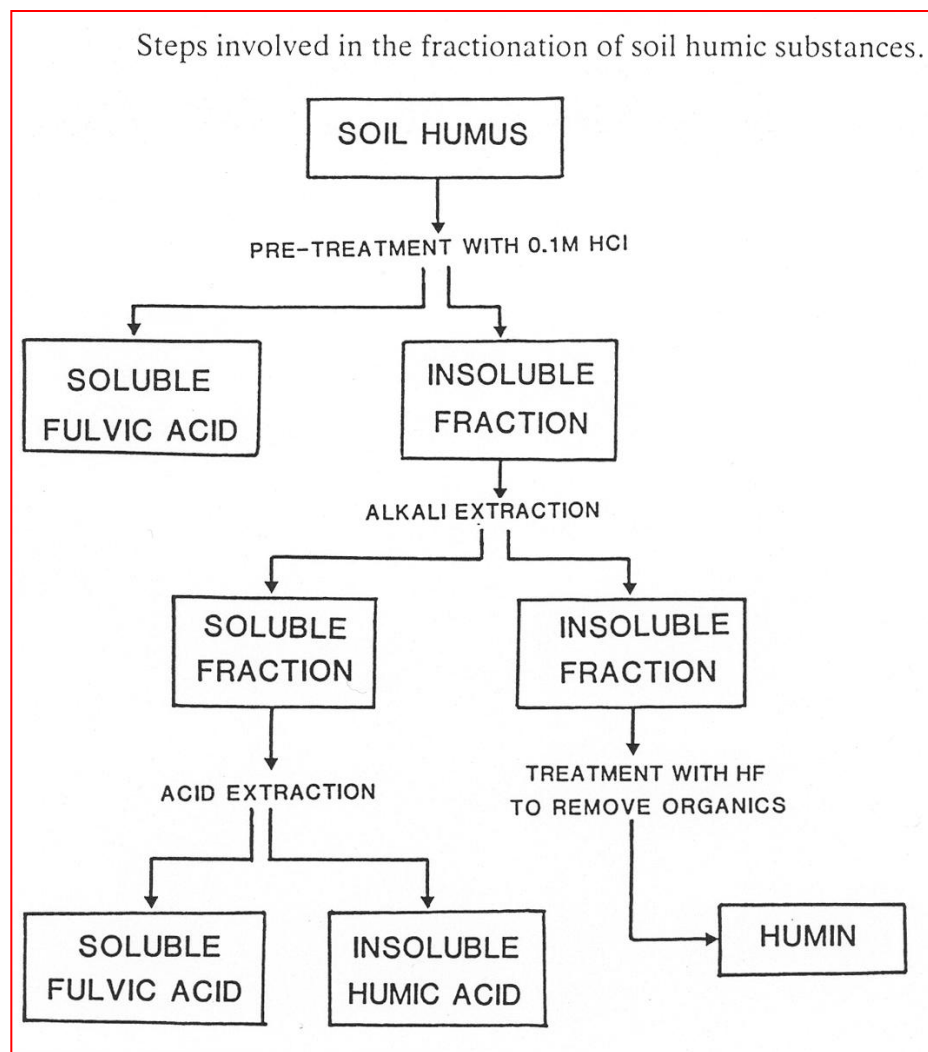


Figure 4.2.14 Biogenesis of humic substances

Kroky frakcionace půdních huminových látek



Huminové kyseliny

Všechny skupiny HL jsou si strukturně podobné, liší se MH, obsahem funkčních skupin, kyselostí, komplexačními schopnostmi a rozpustností v některých rozpouštědlech.

HK

- ↪ Rozpustné v zásadách
- ↪ Nerozpustné v kyselinách

FK

- ↪ Rozpustné v zásadách
- ↪ Rozpustné v kyselinách

Huminy

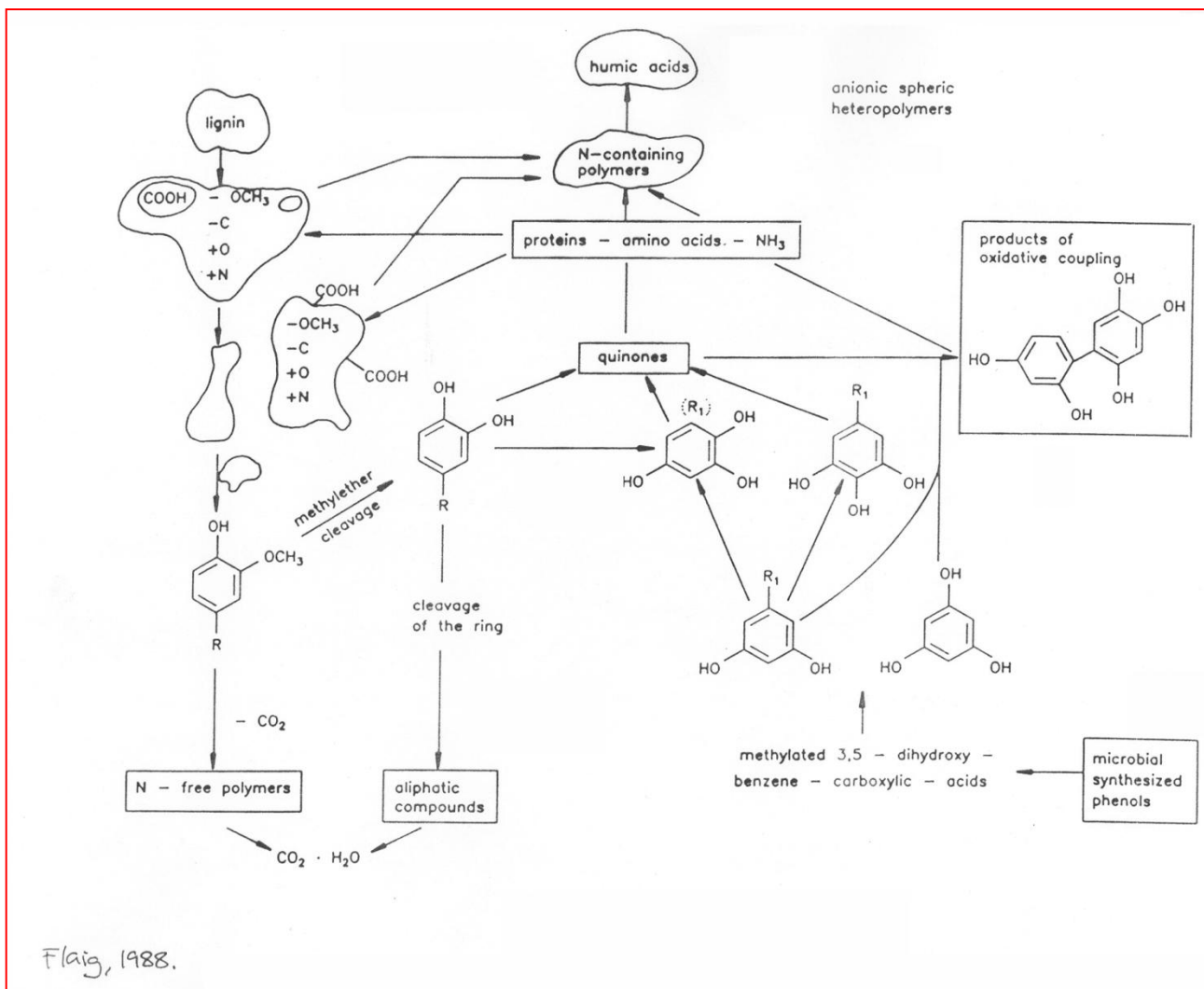
- ↪ Nerozpustné v kyselinách
- ↪ Nerozpustné v zásadách

Ve vodách díky větší rozpustnosti převažují FK

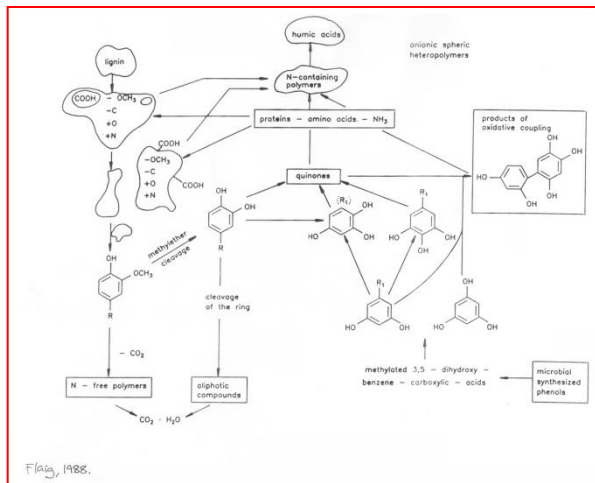


- ↪ Růst intenzity zbarvení
- ↪ Růst stupně polymerizace
- ↪ Růst MH (2 000 – 300 000 ?)
- ↪ Růst obsahu C (45 – 62 %)
- ↪ Pokles obsahu C (48 – 30 %)
- ↪ Pokles výměnné acidity (1 400 – 500)
- ↪ Pokles rozpustnosti

Humifikace



Humifikace



Tvorba humusu

Mineralizace

V podmínkách příznivých teplot, vlhkosti, provzdušnění.

V půdě je v těchto podmínkách pozorovatelná **silná činnost aerobních bakterií, které rozkládají organickou hmotu na jednoduché složky (CO₂, H₂O, NH₃, oxidy)** v tomto případě se humus netvoří, nebo je velmi rychle rozkládán.

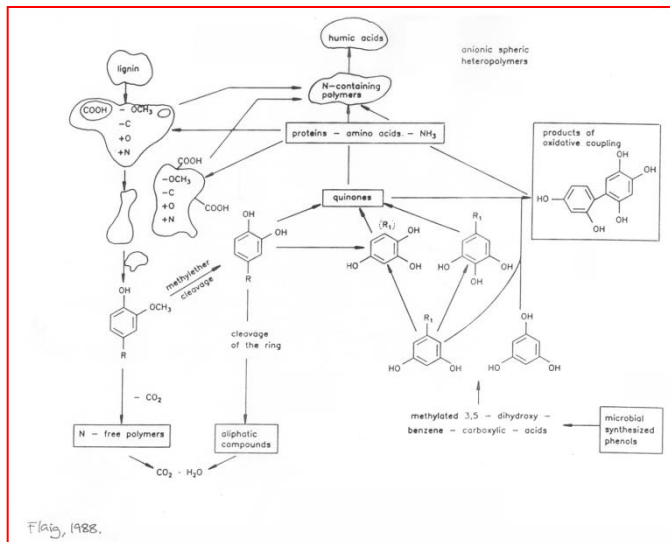
Rašelinění nebo uhelnatění

V podmínkách kyselé reakce prostředí, nízké teploty, vysoké vlhkosti, za omezeného přístupu vzduchu, anaerobních podmínek, nedostatečné oxidace.

Nedokonalá přeměna organické hmoty - nedokonalý rozklad organický zbytků, enzymatický a biochemický proces způsobený zejména anaerobními bakteriemi

Výsledkem jsou huminové a ulminové látky tmavohnědé-černé barvy s vysokým obsahem uhlíku.

Humifikace



Humifikace

Optimální podmínky jsou periodické ovlhčování a vysychání, střídání aerobních a anaerobních procesů.

Proces humifikace je převážně anaerobní, soubor převážně enzymatických a biochemických pochodů, při nichž se z meziproductů rozkladu tvoří resyntézou tzv. huminové látky.

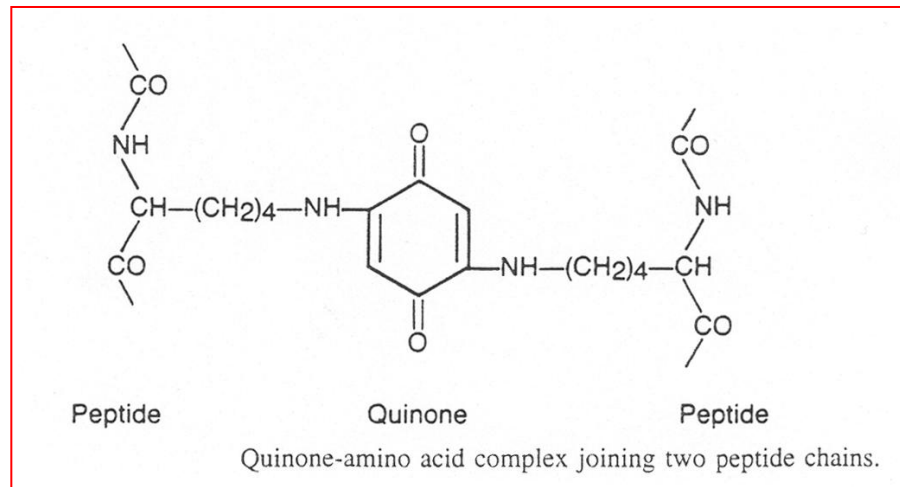
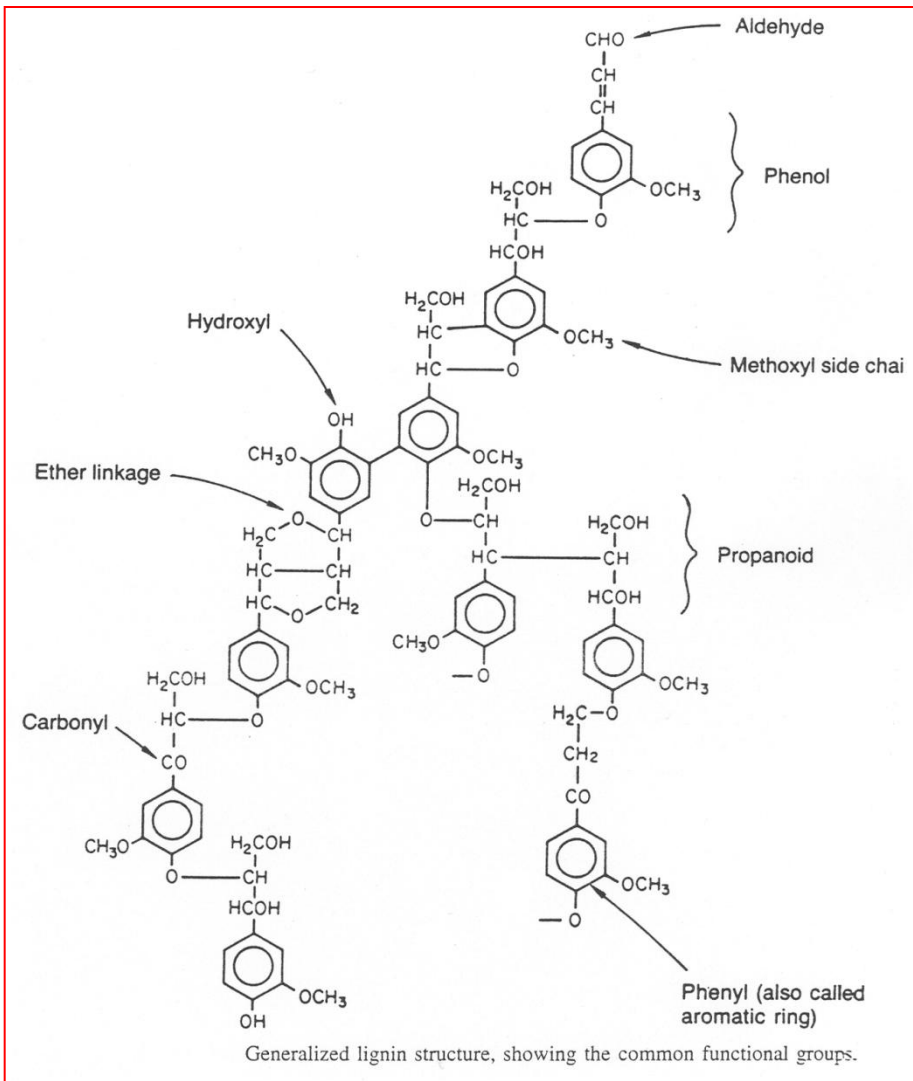
Mají obsah uhlíku k dusíku 1:10, hnědou až černohnědou barvu a vlastnosti koloidů.

Humifikace je provázena mineralizací výchozích látek (nikdy nezhumifikuje všechna organická hmota).

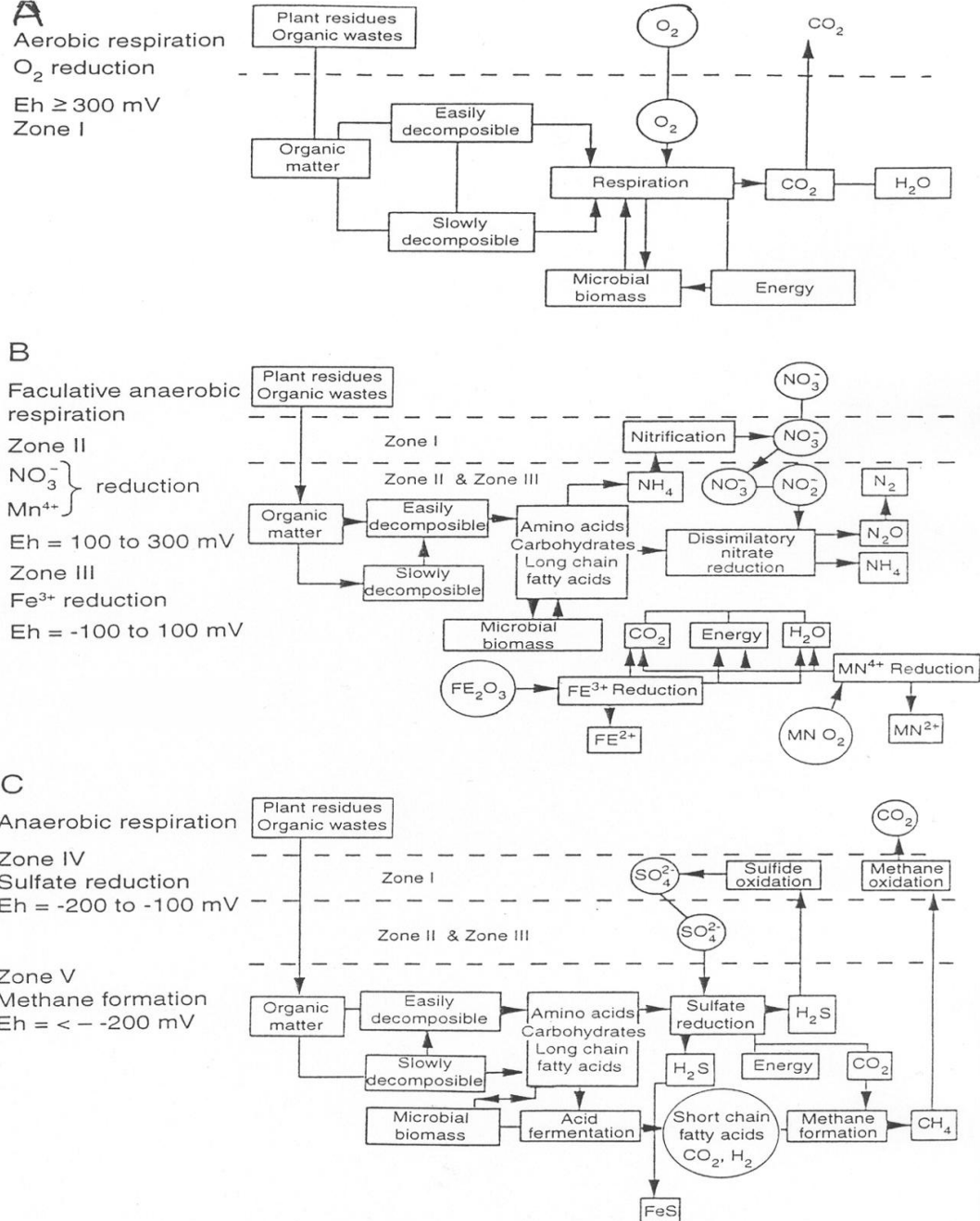
Článkem tvorby humusových látek je kondenzace strukturních jednotek, ke které dochází oxysličením fenolů přes fermenty typu fenoloxidáz vedoucím k tvorbě chinonů a vzájemným reakcím chinonů s aminokyselinami a peptidy, závěrečnou fází je polymerace (polykondenzace).

Ta je reverzibilním procesem a proto je nutné aby byl produkt z prostředí odváděn, jinak může dojít k rozpadu již vytvořených kondenzátů (např. při nadbytku vody v půdě).

Prekurzory vzniku huminových látek



Rozklad půdní organické hmoty aerobními a anaerobními procesy



ounds in the Environment

FIGURE 7.8 (A) Pathways of organic matter decomposition during aerobic respiration. (B) Pathways of organic matter decomposition during facultative anaerobic respiration. (C) Pathways of organic matter decomposition during anaerobic respiration. (From Reddy *et al.*, 1986.)

Potenciální struktura huminových kyselin

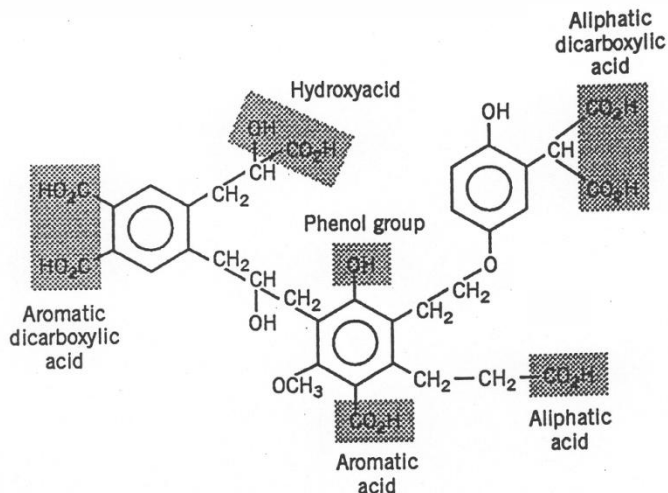


Figure 3.12. Exemplification of different possible —OH and —COOH groups in a hypothetical humic acid polymer. (From Thurman, 1985.)

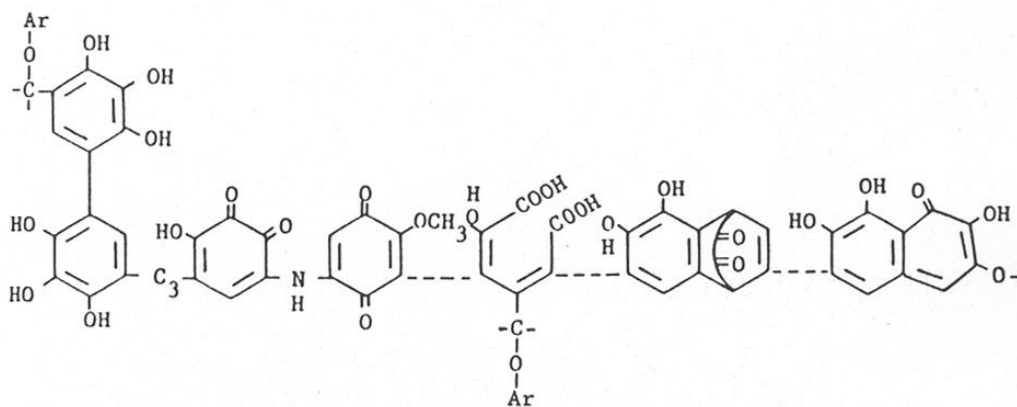


FIGURE 3. Hypothetical structure of humic acid according to Flaig (1960b).

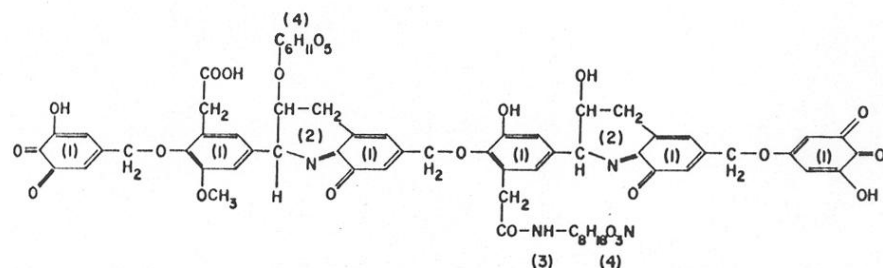


FIGURE 2. Dragunov's structure of humic acid as recorded by Kononova (1966): (1) Aromatic ring of the di- and trihydroxybenzene type, part of which has the double linkage of a quinone group. (2) Nitrogen in cyclic forms. (3) Nitrogen in peripheral chains. (4) Carbohydrate residue.

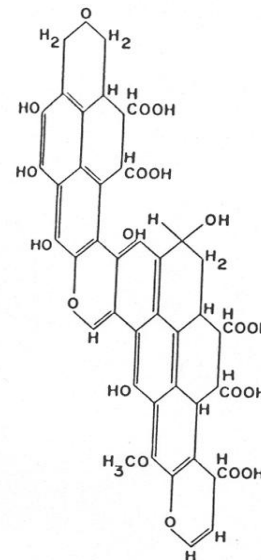


FIGURE 1. Structure of humic acid according to Fuchs.

Potenciální struktura huminových kyselin

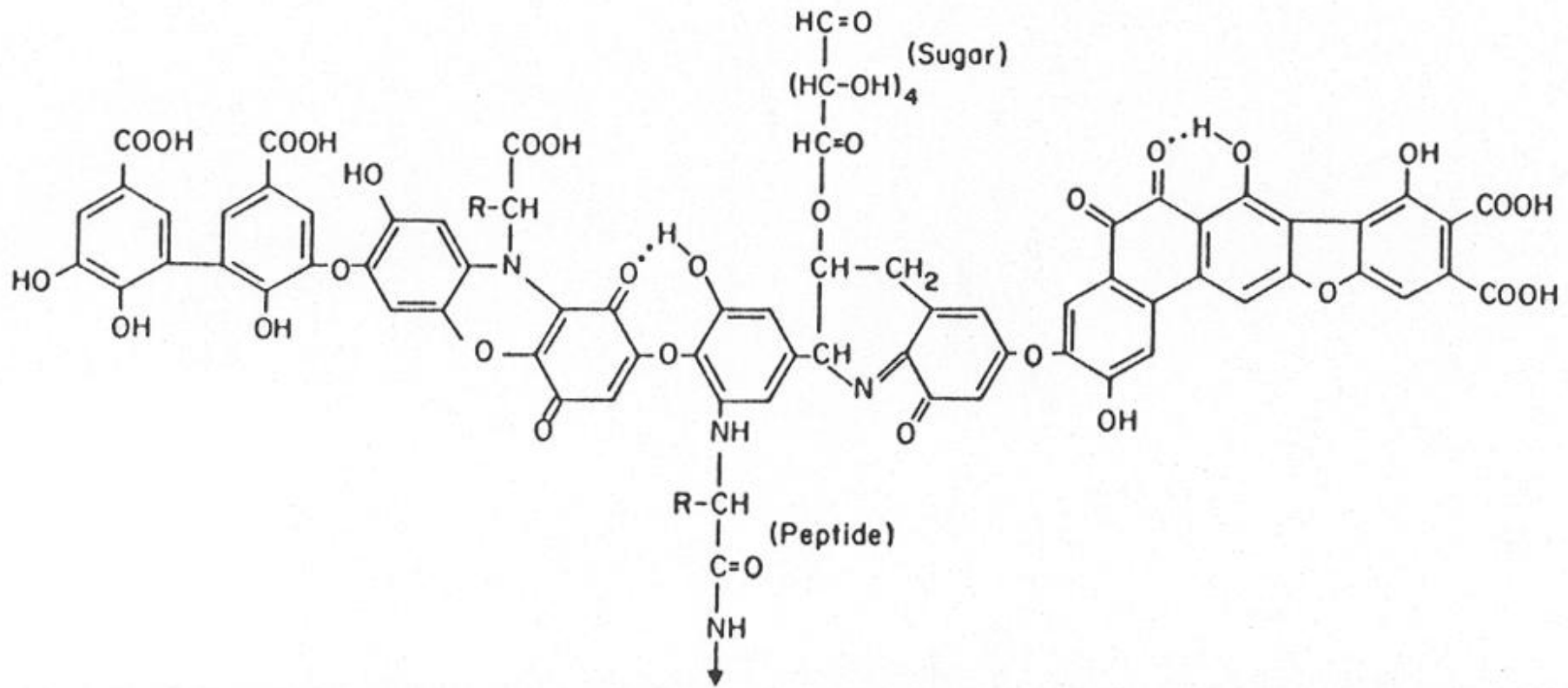


FIGURE 4. Hypothetical structure of humic acid showing free and bound phenolic OH groups, quinone structures, oxygen as bridge units, and carboxyls variously placed on the aromatic ring. From Stevenson (1982).

Obsahují cca 50 – 57 % C, 34 – 38 % O, 4 – 6 % H, < 1 % N a S

Potenciální struktura fulvo kyselin

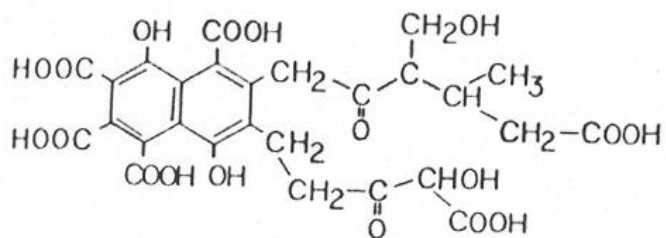


FIGURE 6. Type structure of fulvic acid as proposed by Buffle (1977).

Obsahují cca 46 – 55 % C, 37 – 50 % O, 4 – 5 % H, < 1 % N a S

Humus

Struktura

- ↪ aromatické a cyklické struktury,
- ↪ boční řetězce,
- ↪ funkční skupiny: - COOH, - OH, C=O, -OCH₃,
- ↪ identifikace - po frakcionaci, hydrolýze, oxidaci, redukci – typické produkty – aldehydy, ketony, alkoholy, karboxylové kyseliny, aminokyseliny,
- ↪ frakce – huminové, fulvo, hymatomelanové kyseliny, humin,
- ↪ huminové kyseliny – slabě disociované, vícesytné organické kyseliny; $K = 10^{-4} - 10^{-5}$,
- ↪ v roztoku se chovají jako micelární koloidy, koloidní částice mají záporný náboj, isoelektrický bod – v kyselé oblasti,
- ↪ v silně alkalické oblasti – tvoří pravé roztoky.

Strukturní podobnost huminových kyselin

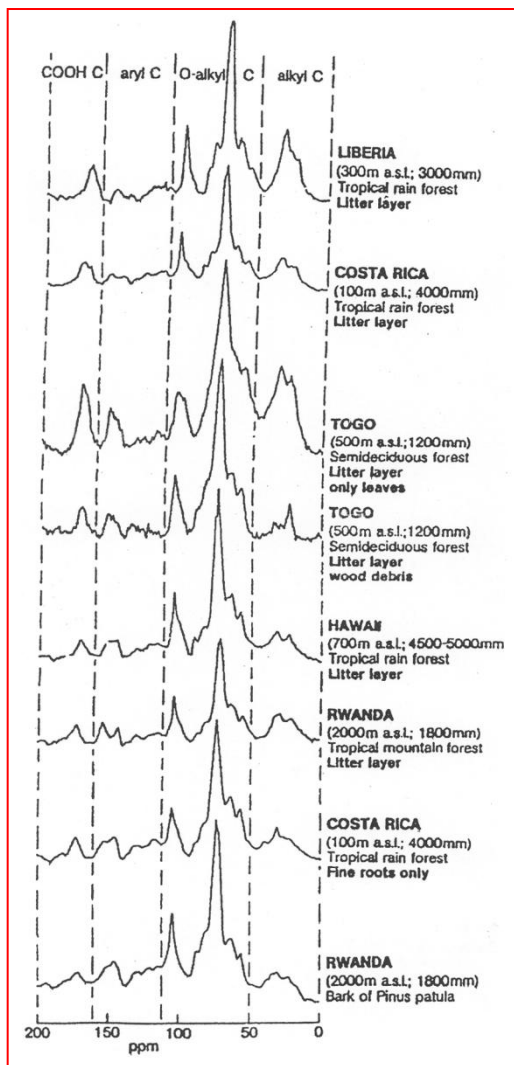
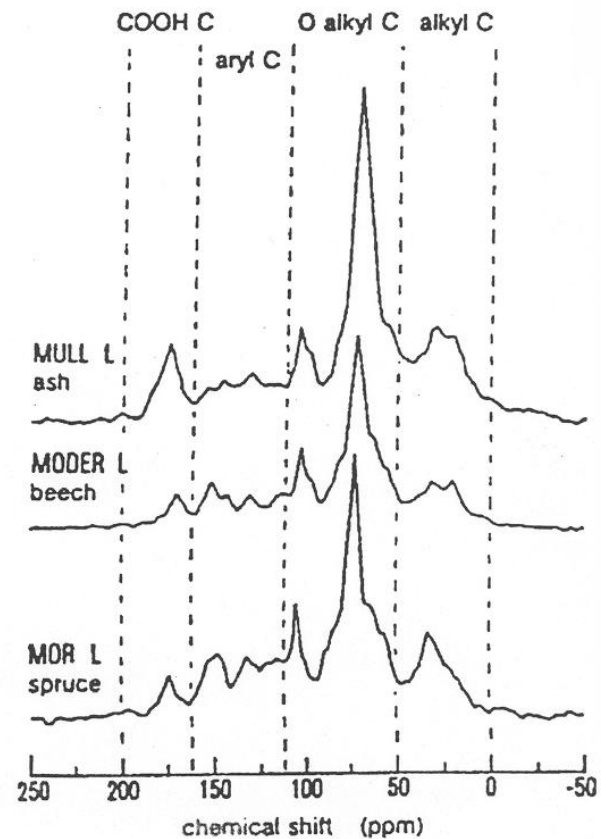
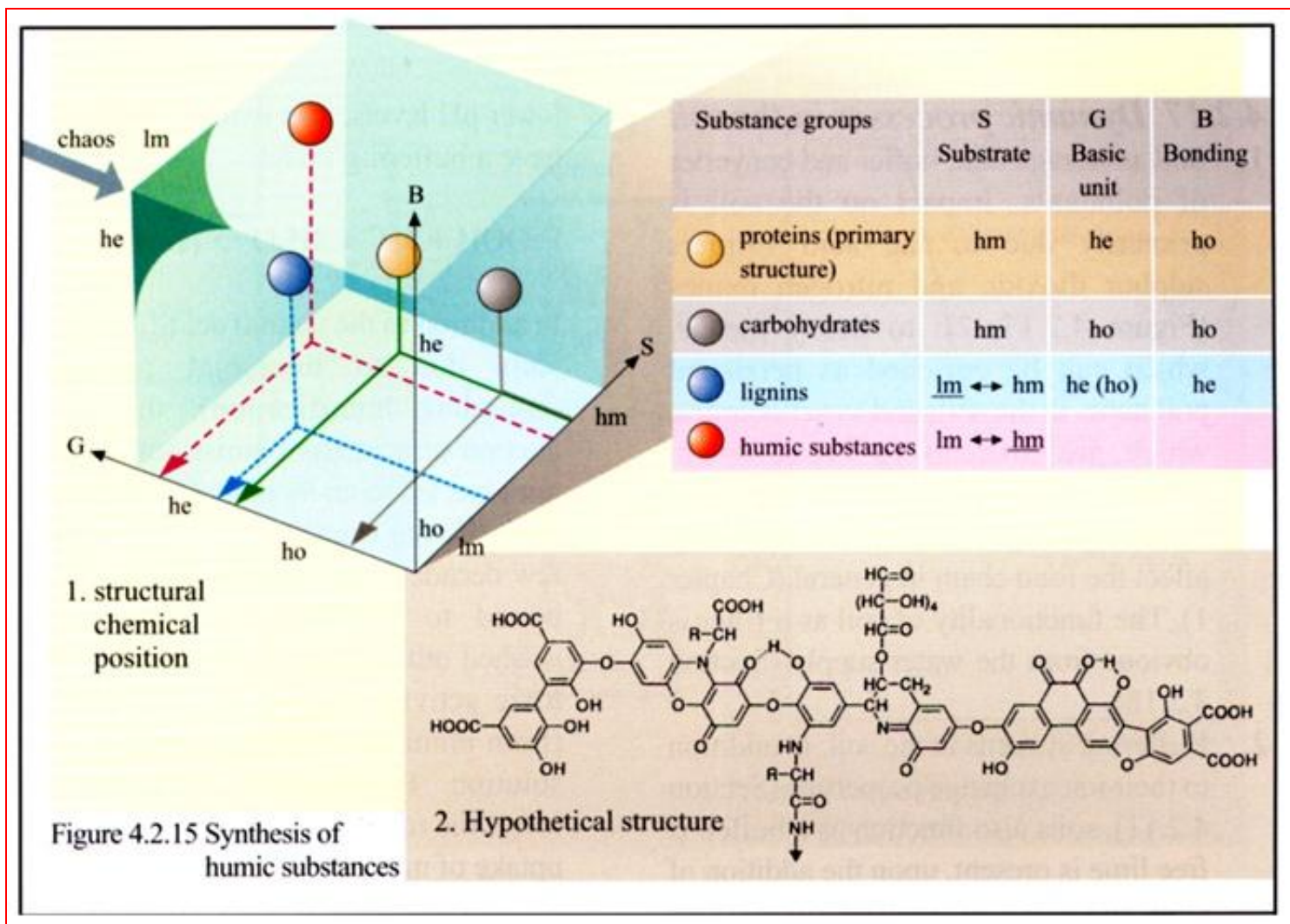


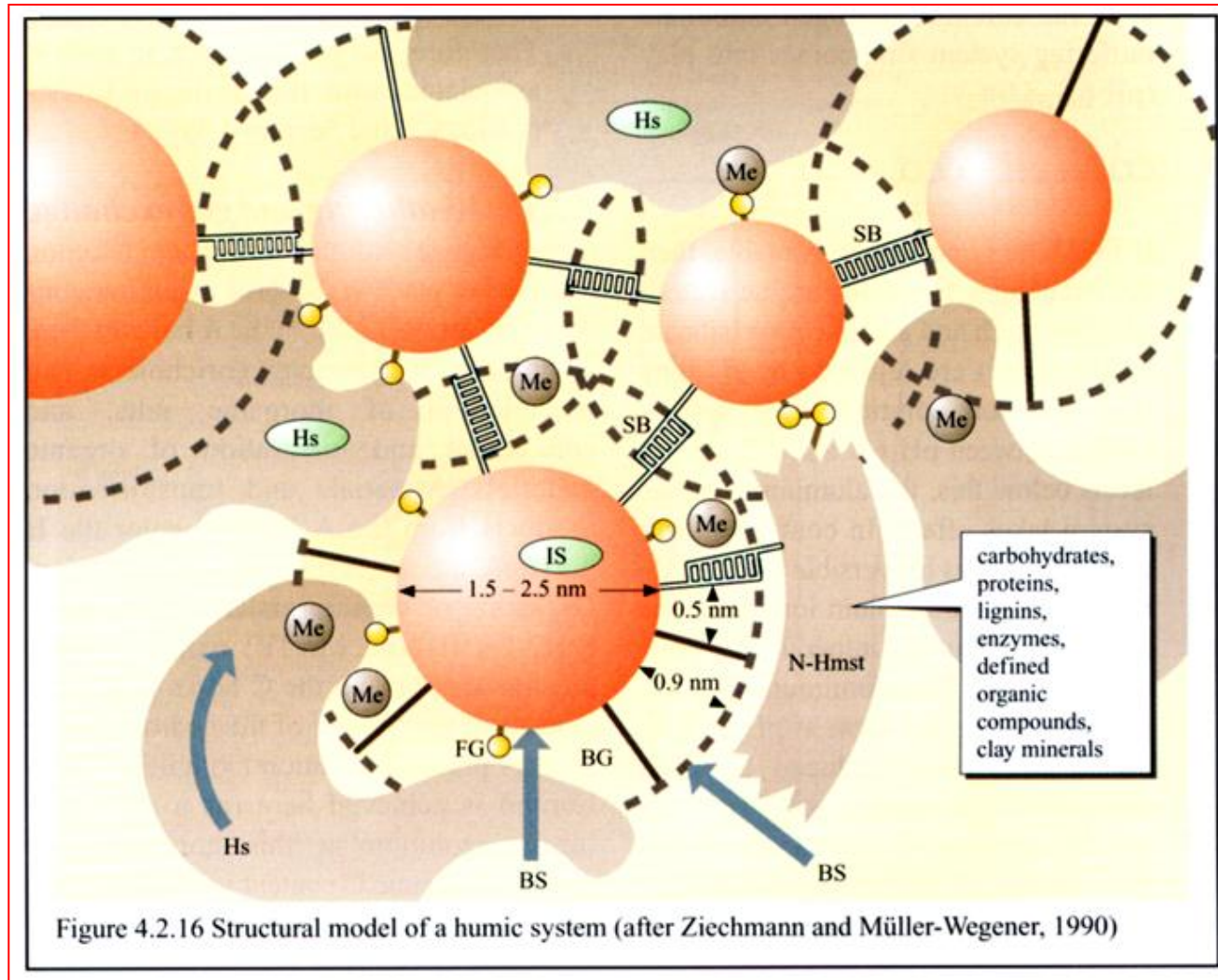
Fig. 1. CPMAS ^{13}C NMR spectra of some litter layers of temperate forests, ash (*Fraxinus excelsior*), beech (*Fagus sylvatica*), and spruce (*Picea abies*).



Potenciální struktura huminových kyselin



Strukturní model huminových kyselin



Vlastnosti huminových látek

Negativně nabité, povrchově aktivní makromolekuly.
Záporný náboj HL je dán přítomností karboxylových a hydroxylových skupin.

Příčiny kyselosti HL

1) Přítomnost karboxylových a hydroxylových skupin

Karboxylové skupiny – silně kyselé ($K = 10^{-2} - 10^{-5}$)

Hydroxylové skupiny – slabě kyselé ($K = 10^{-9} - 10^{-11}$)

1) Rozmístění karboxylových skupin v molekule

2) Polarita (dipólový moment) molekul HL

S rostoucí polaritou molekul HL roste i jejich kyselost

Strukturní model huminových kyselin

Tvorba komplexů s vícemocnými kationty je dána:

- 1) Přítomností karboxylových a fenolových skupin
 - 2) Aromaticitou molekul
- ↙ Schopnost tvorby komplexů se zvyšuje se vzrůstající hodnotou pH
 - ↙ Rozpustnost komplexů závisí na hmotnostním poměru kationtů a HL – se vzrůstajícím zastoupením kationtů klesá rozpustnost komplexů

Huminové vody:

- ↙ Vysoký obsah HL
- ↙ Nízký obsah Ca, Mg a HCO₃⁻ iontů
- ↙ Nízká hodnota pH a KNK_{4,5}
- ↙ Často zvýšený obsah Al
- ↙ Nevyhovující sensorické vlastnosti vody (barva, chuť, zápach)

Strukturní interakce huminových látek a jílových minerálů

komplexace živin a polutantů

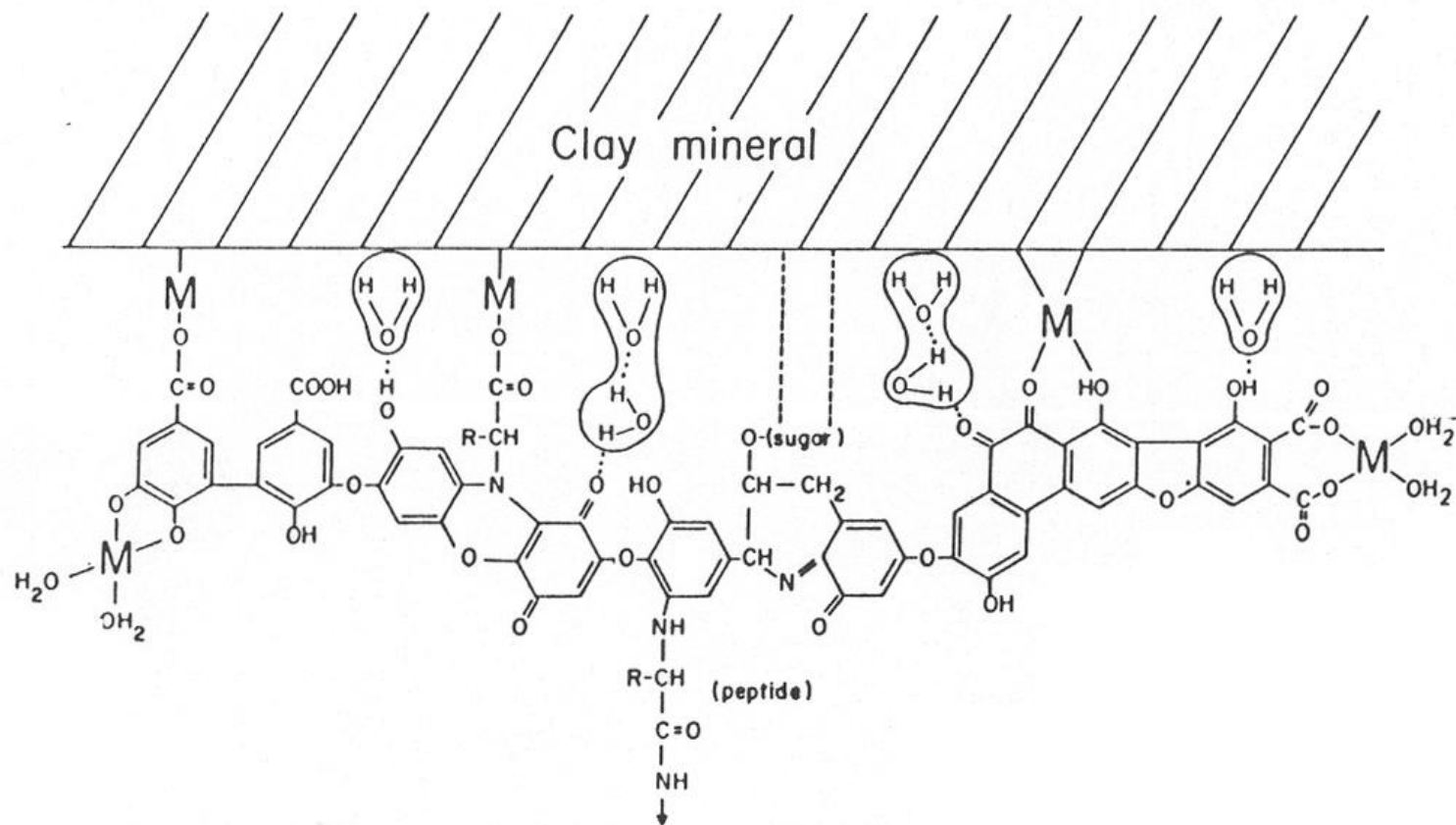


FIGURE 9. Schematic diagram of a clay-humate complex in soil. From Stevenson and Arda-kani (1972).



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace tohoto předmětu je spolufinancována
Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem
České republiky**