

TELMA	Band 11	Seite 159–176	2 Abb., 6 Tab.	Hannover, Oktober 1981
-------	---------	---------------	----------------	------------------------

Über Eigenschaften, Aufbau und Bedeutung der Huminstoffe

Qualities, Structure and Meaning of Humic Substances

WOLFGANG ZIECHMANN*)

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden die Einteilung, die chemischen und physikalischen Eigenschaften, vor allem aber die verschiedenen Analysenmöglichkeiten der Huminstoffe diskutiert.

Danach ist eine eindeutige Einordnung der Huminstoffe in den Humifizierungsprozeß möglich. Mit diesen experimentellen Möglichkeiten sind spezifische und abgestufte Eigenschaften der Huminstoffe zu erkennen, die diese Naturstoffe bei sachgemäßer Gewinnung als unabhängig vom Isolierungsprozeß erscheinen lassen.

Schließlich wird auf die vielfältigen Möglichkeiten der Huminstoffe eingegangen, mit Nicht-Huminstoffen zu reagieren.

SUMMARY

There are discussed the classification, the chemical and physical properties, particularly the different possibilities of analysis of humic substances.

Accordingly is given a significant classification of humic substances in the process of humification.

With these experimental possibilities are to state specific and differentiated properties of humic substances, which allow to recognize after correct isolation these substances as independent from their isolation.

Finally are discussed the manifold possibilities of humic substances to react with other compounds.

*) Anschrift des Verfassers: Prof.Dr.W.ZIECHMANN, Interfakultatives Lehrgebiet Chemie der Universität Göttingen, von Siebold-Straße 2, D 3400 Göttingen.

VORBEMERKUNG

Ein kürzlich in dieser Zeitschrift erschienener Artikel entwirft ein düsteres Bild von den Huminstoffen (FUCHSMAN, 1980). Sicher werden wir manche unangenehmen Eigenschaften bei diesen Naturstoffen in Kauf nehmen müssen und dafür Verhaltensweisen bei ihnen vermissen, die sofort klare Zuordnungen und Beschreibungen ermöglichen.

Huminstoffe allerdings als Substanzen anzusehen, die ihr Sein allein ihrer Gewinnungsmethode verdanken (FUCHSMAN, 1980), kommt einem chemischen Verdikt gleich, welches diesen Naturstoffen eine eigenständige und chemisch faßbare Existenz a priori abspricht.

Es soll daher in dieser Studie - auch als Entgegnung zur erwähnten Publikation - geprüft werden, unter welchen analytischen und präparativen Bedingungen welche Aussagen über Huminstoffe gemacht werden können, um ihnen einen eigenen und chemischen Status zuzusichern, der damit auch eine sinnvolle Forschung an ihnen rechtfertigt.

EINORDNUNG UND GENESE DER HUMINSTOFFE

Huminstoffe sind uneinheitliche, höhermolekulare, gefärbte Naturstoffe mit aromatischen Strukturen, die hauptsächlich im Boden (SCHEFFER u. ULRICH, 1960; PAULI, 1967; KONONOWA, 1966; SCHNITZER u. KHAN, 1972; SEQUI, 1974; FLAIG et al, 1975; ZIECHMANN, 1980), aber auch post mortem in pflanzlichen Organen (BABEL, 1975) und den Faeces (KHAIRY, 1981) gebildet werden.

Trotz dieser, vorerst allgemeinen Feststellungen lassen sich Huminstoffe in ein System höher- bis hochmolekularer Naturstoffe einordnen, woraus ein unmittelbares Verständnis mancher ihrer Eigenschaften abzuleiten ist (Tab. 1).

Die Genese der Naturstoffe der Gruppe I vollzieht sich in der pflanzlichen, tierischen oder Bakterienzelle und wird durch Parameter wie

- Zellstruktur,
- Enzyme,
- Membranen,
- energiereiche Verbindungen,
- Transportphänomene, usw.

bestimmt.

In bestimmtem, wenn auch reduziertem Umfang gilt dies auch für Melanine und Lignine, keineswegs jedoch für Huminstoffe, deren Genese (in Böden, Torfen) sich unter völlig anderen Aspekten vollzieht.

Die Naturstoffe der Gruppe I übernehmen, wie die Biochemie überzeugend nachgewiesen hat, mannigfaltige und höchst differenzierte Funktionen als Reserve- und Gerüststoffe, als Biokatalysatoren, sie vollziehen Syntheseleistungen verschiedenster

Tab. 1: Zur Einteilung hoch- bzw. höhermolekularer Naturstoffe
 Classification of high molecular natural substances

I	Naturstoffe mit reproduzierbaren Strukturformeln - Bauformeln
I.1	n i c h t a r o m a t i s c h z.B. Fette (Fettsäuren und Abkömmlingen), Wachse, Phosphatide, Kohlenhydrate, Peptide - Proteine*), Proteide, (Poly-)Isoprenabkömmlinge, Steroide
I.2	a r o m a t i s c h b z w. h e t e r o c y c l i s c h z.B. Phenolderivate, Anthocyane, Cumarine, Flavone, usw. Pyrrolabkömmlinge (Porphyrin-Farbstoffe) Alkaloide**)
II	aromatische Naturstoffe mit (allenfalls) reproduzierbaren Strukturmerkmalen Melanine gebildet in tierischen Zellen Lignine in pflanzlichen Zellen Huminstoffe im Boden

*) vom Vorkommen aromatischer Aminosäuren wird hier abgesehen

***) von Alkaloiden mit nichtheterocyclischem Stickstoff sei hier abgesehen.

Art, erfüllen Transportaufgaben, wirken als Membranen, um nur einige dieser Aufgaben zu nennen.

Keine dieser spezialisierten Funktionen können wir hingegen ohne Bedenken den Huminstoffen zuordnen. Aber welche Aufgaben haben sie dann oder sind Huminstoffe doch der große Abfalleimer der Natur?

Um diese Frage frei von Spekulationen zu halten, sollte ihr eine möglichst umfassende Darstellung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Huminstoffe vorausgehen.

Eine wichtige Feststellung kann bereits jetzt getroffen werden: Huminstoffe werden im Humifizierungsprozess (humification) aufgebaut. Dieser Naturvorgang - hinsichtlich des Massenumsatzes nur mit der Photosynthese vergleichbar - muß letztlich, von Extremen abgesehen, alle organischen Stoffe des Bodens umfassen. Einer solch einschneidenden Auflage unterliegt keine der genannten Naturstoffgruppen, weshalb hier die oft so hilfreiche Einteilung in Monomere, Oligomere, bzw. Bausteine usw. von vornherein entfällt und gleichzeitig die Sonderstellung der Huminstoffe offenkundig wird.

Unmittelbar daraus folgt, daß bestimmte chemische Reaktionen für die Genese der Huminstoffe in Böden, nämlich solche, die

von definierten Strukturen und bestimmten funktionellen Gruppen getragen werden, nur eine geringe Rolle spielen werden, während umfassender "anwendbare" und weniger aufwendige Umsetzungen, nämlich Radikalreaktionen (Einelektronenübergänge) bei diesen Naturstoffen, wie übrigens bei Melaninen und Ligninen auch, dominieren werden. Zahlreiche Experimente beweisen diese hinsichtlich des Verhaltens der Huminstoffe überaus bedeutsame Feststellung (REX, 1960; STEELINK a. TOLLINS, 1967; LISANTI et al., 1974; ZIECHMANN, 1961), die bei einer sorgfältigen Beschreibung dieser Substanzen nicht außer acht gelassen werden darf (vgl. FUCHSMAN, 1980).

Mit diesen experimentell gesicherten Ergebnissen leuchtet sogleich ein, daß die aromatische Struktur, da nur sie eine hinreichende Lebensdauer und Stabilität der Radikale ermöglicht (ZIECHMANN, 1980; SCHEFFER u. ZIECHMANN, 1957), für die Huminstoffbildung unerlässlich ist. Andererseits ist erwiesen, daß auch Nichtaromaten an Humifizierungsprozessen teilnehmen. Dies veranlaßt, zwischen primären und sekundären Ausgangsstoffen zu unterscheiden (Abb. 1).

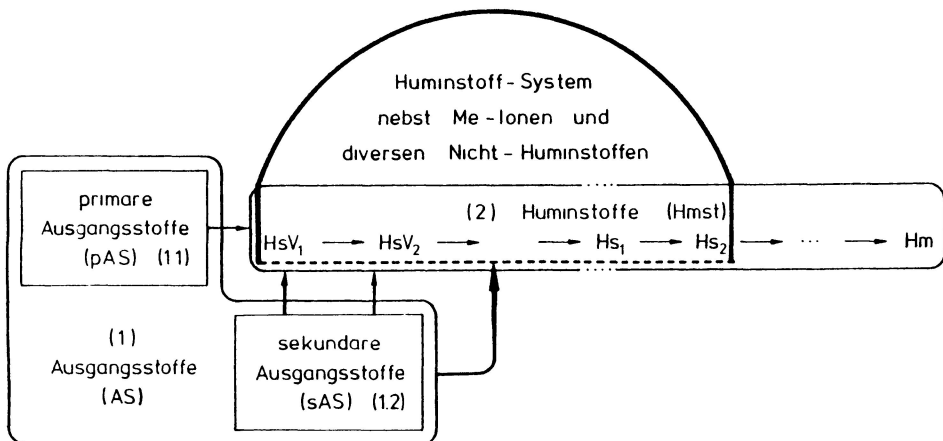


Abb. 1
Zur Einteilung der Huminstoffe
Classification of humic substances

Es ergibt sich somit:

1. A u s g a n g s s t o f f e (AS, n-Hmst), die zur Bildung von Huminstoffen notwendig sind, aber zu (definierten) Nichthuminstoffen zählen und daher leicht durch die üblichen Kriterien von jenen unterschieden werden können.
 - 1.1 Primäre Ausgangsstoffe (pAS):
aromatische, leicht in Radikale zu überführende Verbindungen. An ihnen vollzieht sich die "Startreaktion" der Humifizierung.

1.2 Sekundäre Ausgangsstoffe (sAS):
für diese sind keine speziellen Strukturen notwendig. Sie müssen jedoch leicht mit gewissen Huminstoff-Fraktionen (HsV) reagieren können und bedingen letztlich die "Universalität" des Humifizierungsprozesses im Boden.

2. H u m i n s t o f f e (Hmst)

2.1 Huminsäure-Vorstufen (HsV):
Huminstoffe, die im Verlaufe des Humifizierungsprozesses in Huminsäuren übergehen und durch einfache Experimente*) als solche erkannt werden können.

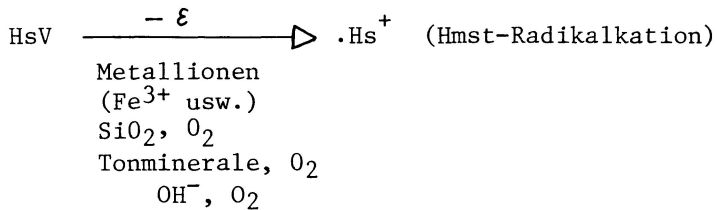
2.2 Huminsäuren (Hs):
saure Huminstoffe (echte Säuren!) relativer Stabilität. Es sind damit Verbindungen, die in Alkalien löslich und mit Säuren fällbar sind. Ihr Verhalten und damit ihre Definition beruht also auf einem chemischen, von einer sachgerechten Aufbereitung unabhängigen Sachverhalt.

2.3 Humine (Hm)
Endprodukte des Humifizierungsprozesses, schwer löslich, wenig reaktionsfähig.

Die von FUCHSMAN (1980) vertretene Ansicht, Huminstoffe bzw. "Huminsäure" sei ein Begriff, der durch die Darstellungsweise definiert wird, es gäbe keine exakten chemischen Kriterien zur Identifizierung, kann als widerlegt gelten, wenn es gelingt, für die hier verwendeten Begriffe "Huminsäure-Vorstufen" - "Huminsäuren" eindeutige Unterscheidungsmerkmale zu finden (siehe oben sowie Tab. 4 und 5).

Davon bleibt freilich die Tatsache unberührt, daß eine unsachgemäße Gewinnung der Huminstoffe (siehe unten) zu ihrer nachhaltigen Veränderung, wenn nicht gar zu Artefakten führt (ZIECHMANN, 1980; KHAIRY u. ZIECHMANN, 1981).

*) Nicht-säurefällbare Huminsäure-Vorstufen werden in wässriger Lösung mit ϵ -Acceptoren (siehe unten) behandelt. Unter Sauerstoffaufnahme gehen sie in säurefällbare Huminsäuren über:



Die O₂-Aufnahme wird gemessen und mit anderen Methoden (vgl. Tab. 4 und 5) die "Distanz" der HsV vom Status der stabilen Hs bestimmt.

CHEMISCHE UND PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DER HUMINSTOFFE

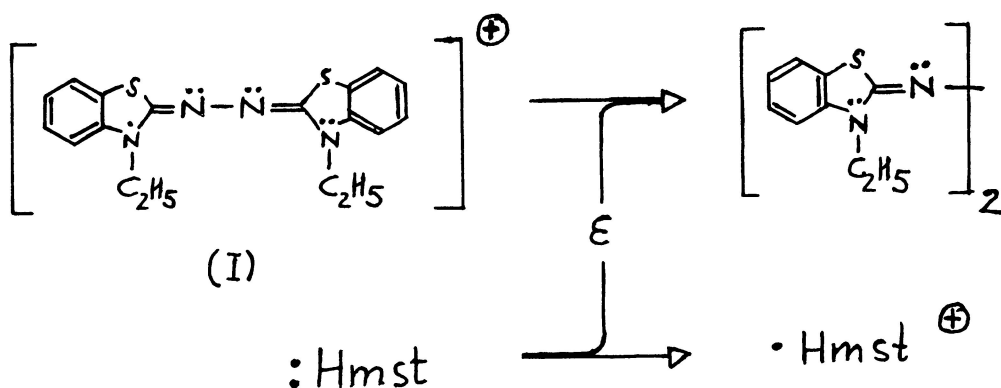
Die Erfassung der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Huminstoffen dient einerseits ihrer Charakterisierung und Einteilung, vor allem aber, um spezifische Wechselwirkungen mit chemischen Systemen ihrer Umgebung, z.B. in Böden nachzuweisen und zu verstehen.

Neuere Untersuchungen haben eine Fülle von bemerkenswerten und reproduzierbaren Eigenschaften dieser Naturstoffe erkennen lassen, die eine eindeutige Abgrenzung von anderen (Natur-) Stoffen einerseits, andererseits aber auch zwischen den einzelnen Huminstoff-Fraktionen (siehe Abb. 1) widerspruchsfrei ermöglichen. Allerdings werden hier nicht einzelne analytische Ansätze allein - wie vielfach bei Verkennung der Ausgangslage gefordert - die erforderliche Charakterisierung leisten können, sondern es werden mehrere Verfahren in Kombination zu verlässlichen Aussagen führen.

Es bereitet heute keinerlei Schwierigkeiten, wenn auch gelegentlich experimentell mehr oder weniger aufwendig, Huminstoffe jeglicher Provenienz eindeutig als solche zu erfassen und reproduzierbar in die Fraktionen der Humine, Huminsäuren bzw. deren Vorstufen zu zerlegen. In vielen Fällen sind derartige Prozeduren sogar einfacher durchzuführen wie auf den benachbarten Gebieten der Protein-, Melanin- oder Ligninchemie (wobei die chemische Eigenständigkeit dieser Stoffe kaum je in Zweifel gezogen wird).

Die verschiedenen Möglichkeiten einer chemischen Analyse und ihre Aussagekraft sei in Tabelle 2 zusammengefaßt (ZIECHMANN, 1980).

Am Beispiel der von Huminstoffen transferierbaren Elektronen sei eine von zahlreichen Möglichkeiten einer exakten Beschreibung dieser Naturstoffe aufgezeigt. Huminstoffe vermögen Elektronen an das Radikalmonokation des 3-Äthyl-Benzthiozolon-(2)-azins(I) abzugeben, also hier als ϵ -Donatoren zu fungieren:



Tab. 2: Möglichkeiten und Aussagen chemischer Analysen bei Huminstoffen Possibilities and statements of chemical analysis of humic substances				
lfd. Nr.	Sachverhalt	methodischer Ansatz	derzeitige Möglichkeiten d. Realisierung	Aussage
1	die konstituierenden chemischen Elemente	qualitative Analyse	+ (=gegeben)	gering
2	Anteile der konstituierenden chemischen Elemente	quantitative Analyse	+	gering
3	Verhältnis bestimmter Elemente zueinander	quantitative Einzelbestimmung	+	minimal
4	Art und Menge der funktionellen Gruppen	Gruppenanalyse	+ aber: Problem d. Accessibilität ist zu beachten	für gewisse Fragen hinreichend
5	Einfluß der Gruppen auf andere Teilchenbereiche (I-, M-, E-Effekte usw.)	Analyse von Teilstrukturen sowie Gruppenanalyse	bislang wenig beachtet	könnte erheblich sein
6	Gesamtverhalten der austauschbaren Elektronen	Redoxverhalten, Bestimmung der pro Gewichtseinheit Hmst ausgetauschten ϵ	(+)	u.U. erheblich, da exaktere Vergleichsmöglichkeiten bestehen
7	ϵ -Donator- und ϵ -Acceptor-Qualitäten (intermolekulare Mesomerie)	Analyse von ϵ -DAK	+	erheblich: zur Interpretation von Bindungs- u. Reaktionsmöglichkeiten
8	Verteilung und Differenzierung der Elektronen im Partikel	Analyse von ϵ -Zuständen	mit physikalischen Methoden teilweise möglich	erheblich: zur Interpretation von reaktiven Möglichkeiten

Auf Ergebnisse, die den kolloiden Status der Huminstoffe betreffen, kann im einzelnen hier nicht eingegangen werden (ZIECHMANN, 1980).

Das verhältnismäßig dichte Netz anwendbarer analytischer Verfahren und die hiermit erhaltenen Ergebnisse beweisen, daß Huminstoffe durchaus eine eigenständige Gruppe aromatischer Naturstoffe mit spezifischen Merkmalen bilden.

Eine Nomenklatur, die auf die experimentell wenig oder gar nicht verifizierbaren Begriffe "Fulvosäuren" und "Hymatomelansäuren" verzichtet*), dafür aber die durch das Experiment erfaßbaren Fraktionen der Huminsäure-Vorstufen, Huminsäuren und Humine (vgl. Abb. 1) einführt, erlaubt alle vorkommenden Huminstoffkomponenten eindeutig zu bezeichnen und einzuordnen.

Durch sehr empfindliche physikalische und chemische Analysen (vgl. Tab. 4) kann für alle Komponenten ihre relative Position im Humifizierungsprozess sicher angegeben werden, d.h. es kann zwischen den genannten Fraktionen und ihren Untergruppen eindeutig unterschieden werden.

Wenn schließlich die Gewinnung der Huminstoffe mit gebotener Sorgfalt unter Vermeidung von pH-Wertschwankungen mit einer Folge organischer Lösemittel erfolgt, dann erweist sich, daß Huminstoffen spezifische und reproduzierbare Eigenschaften zukommen. Als Beleg dafür seien in Tabellen 4 und 5 die Möglichkeiten einer Unterscheidung der Glieder des Humifizierungsprozesses Huminsäure-Vorstufen - Huminsäuren durch experimentelle Verfahren zusammengestellt.

DAS STRUKTURPROBLEM

Huminstoffe sind das Ergebnis des Humifizierungsprozesses, an dem direkt oder indirekt im Prinzip alle organischen Stoffe im Boden teilnehmen können (vgl. Abb. 1). Nur Radikalreaktionen können der Forderung nach einer "Aufarbeitung" der verschiedenen Stoffe entsprechen. Huminstoffe können daher keine durch eine Strukturformel wiedergegebene Konstitution besitzen und dies ist obendrein ihr wesentliches Kennzeichen.

Die Diskussionen zur Aufklärung der Struktur von Huminsäuren beziehen sich daher sehr häufig auf ein Scheinproblem. Auch die von HAWORTH (1971) diskutierte Vorstellung, wonach "in der Natur vorkommende Huminsäuren aus vielen Unterstrukturen (Peptide, Kohlenhydrate) bestehen, die locker aneinander und an die Kernstruktur gebunden sind" kann nicht richtungweisend sein, solange nicht geklärt wird, was "Kernstrukturen" sind und welche Bindungskräfte vorherrschen ("locker gebunden" genügt nicht).

*) KHAIRY und ZIECHMANN (1981) vertreten aufgrund des sorgfältig geprüften Einflusses alkalischer Lösemittel auf natürliche Huminstoffe die Meinung, daß eine vom Löseverhalten allein sich ableitende Definition der "Fulvosäuren" auf Kunstprodukte trifft. "Fulvosäuren" sind daher nur das Ergebnis einer unsachgemäßen Huminstoffbehandlung. Die Anwendung organischer Lösemittel (ZIECHMANN, 1980) vermag diesen Nachteil weitgehend zu beheben.

Dieser Vorgang kann sowohl polarographisch wie spektroskopisch verfolgt werden (ZIECHMANN, 1980; SUBE, 1975). Schließlich kann die Anzahl der abgegebenen Elektronen pro Gewichtseinheit Huminstoff angegeben werden, ein Wert, der zur Charakterisierung der Huminstoffe wie zur Interpretation ihres Verhaltens z.B. gegenüber Enzymen von erheblicher Bedeutung ist (Tab. 3).

Tab. 3: Anzahl der angegebenen ϵ pro 1mg Huminstoff Quantity of transferred electrons per mg humic substances			
lfd. Nr.	Präparat	spektroskopisch ϵ /mg Hmst	polarographisch ϵ /mg Hmst
1	Hydrochinon-Hmst	$1,29 \cdot 10^{19}$	$1,25 \cdot 10^{19}$
2	Brenzkatechin-Hmst	$1,12 \cdot 10^{19}$	$1,12 \cdot 10^{19}$
3	Na-Salz eines Moor-Hmst	$0,47 \cdot 10^{19}$	$0,47 \cdot 10^{19}$
4	Braunkohlen-Hmst	$0,09 \cdot 10^{19}$	$0,11 \cdot 10^{19}$

Diese reproduzierbaren Meßwerte zeigen, daß eine ϵ -Abgabe gegenüber geeigneten Systemen ein für Huminstoffe recht spezifisches Verhalten darstellt (Vergleichswerte für Melanine und Lignine sind nicht bekannt) und daß innerhalb der Gruppe der Huminstoffe deutliche Abstufungen gegeben sind, da die Synthese-Huminstoffe aus Hydrochinon und Brenzkatechin deutlich Huminsäure-Vorstufencharakter aufweisen, die natürlichen Präparate (3 und 4) aber Huminsäuren sind.

Nach diesem Verfahren ist auch die Ermittlung des Redoxpotentials für Huminstoffe durchführbar, welches im Bereich + 0,15 bis + 0,45 V liegt.

Eine erhebliche Anzahl physikalischer Methoden kann zur weiteren Beschreibung der Huminstoffe eingesetzt werden (ZIECHMANN, 1980):

S p e k t r o s k o p i e:	Kernresonanz
	Elektronenspinresonanz
	Ramanspektren
	Fluoreszenz, Phosphoreszenz
k a l o r i s c h e	mittlere spezifische Wärme
M e s s u n g:	Verbrennungsenthalpie
ferner:	elektrische Leitfähigkeit
	magnetische Suszeptibilität
	Dielektrizitätskonstante
	Oberfläche

Tab. 4: Einige zeitabhängige chemische und physikalische Eigenschaften der Fraktionen eines Huminstoff-Systems* (zur Unterscheidung von HsV, Hs, Hm) Some chemical and physical qualities of fractions of a system of humic substances in relation to the time		
lfd. Nr.	analytischer Ansatz	Veränderung mit fortschreitender Humifizierung
1	funktionelle Gruppen (-OH _{phen} , -COOH, C=O _{chin})	Abnahme pro Masseneinheit
2	aktiver Wasserstoff	Abnahme pro Masseneinheit
3	Verhältnis <u>aromatischer</u> aliphatischer Strukturbereiche (gemessen als aromatischer (H _{ar}) und aliphatischer (H _{al}) Wasserstoff)	Abnahme pro Masseneinheit (H _{ar} von etwa 45 = 19%, z.B. durch enzymatische oder chemische Ringöffnungen)
4	Teilchengröße	Zunahme und Erreichen charakteristischer Endwerte
5	elementare Zusammensetzung	charakteristische Endwerte
6	Dichte g·cm ⁻³	Abnahme: von etwa 1,68 [±] 0,04 bis 1,2 [±] 0,03 g·cm ⁻³
7	Lichtabsorption (UV, nah-IR, IR)	Übergang von differenzierten zu undifferenzierten Spektren
8	Verbrennungswärme (cal/g)	Zunahme: von etwa 3 800 [±] 38 bis 4 500 [±] 38 cal/g
9	BET-Konstante a A: Adsorptionseenthalpie L: Kondensationseenthalpie $\frac{A-L}{RT}$ a = e	Abnahme: von 7,6 [±] 0,7 bis 2,6 [±] 0,7

*) Ein Nachweis der hier verzeichneten Abstufungen setzt eine schonende Gewinnung und Auftrennung der Huminstoffe voraus. Ungeeignet sind hier in der Regel Vorbehandlung der Proben mit Säuren sowie Anwendung alkalischer Lösemittel. Möglich ist der Einsatz organischer Lösemittel.

Ausführlicher sei auf die mittlere spezifische Wärme eingegangen (Tab. 5).

Tab. 5: Mittlere spezifische Wärme von Huminstoffen und einigen höhermolekularen Substanzen		
Specific heat of humic substances and some high molecular compounds		
Substanz	$\text{cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-1}$
natürliche Huminstoffe	0.113 bis 0.228	0.473 bis 0.955
Synthese-Huminstoff	0.100 bis 0.126	0.419 bis 0.528
Huminsäure-Vorstufen	0.140 bis 0.230	0.615 bis 0.960
tonorgan. Komplexe (mit Synthese-Hmst)	0.101 bis 0.137	0.423 bis 0.577
Polyäthylen	0.500	2.093
Polystyrol	0.320	1.34
Polyurethan	0.400	1.674
Silicone	0.260	1.088
Phenolformaldehydharz	0.350	1.465
Polyesterharz	0.450	1.883
Naturkautschuk	0.430 - 0.550	2.000
Celluloseacetat	0.350 - 0.450	1.674

Auch der von FUCHSMAN (1980) aufgegriffene Vorschlag, "daß Enzyme zur Auflösung spezifischer Bindungen in der Huminsäurestruktur nützliche Hilfsmittel sein können", führt, wie das Experiment längst erwiesen hat, am eigentlichen Problem vorbei.

Dennoch zeigen zahlreiche Untersuchungen (vgl. Tab. 2), daß den Huminstoffen durchaus übereinstimmende Strukturmerkmale zukommen, die zu einem Muster eines möglichen Aufbaus zusammengefaßt werden können.

Von Bedeutung sind hier:

- die experimentell ermittelten Anteile aromatischer und aliphatischer Strukturelemente und
- ihre räumliche Ausdehnung (ZIECHMANN, 1980).

- Ferner die Analyse der vorliegenden Bindungskräfte, wobei besonders die Bildung von
- ϵ -Donator-Acceptor-Komplexen bei Huminstoffen zu beachten ist (ZIECHMANN, 1972; WAKIL, 1972).

Schließlich gibt die Tatsache, daß Huminstoffe in Lösung vornehmlich Assoziationskolloide sind (BEUTELSPACHER, 1952) und andere Beobachtungen Anlaß, Huminstoffe in situ als ein System zu beschreiben.

Dieses Huminstoffsystem sei als Ansammlung von Huminstoffen und Nicht-Huminstoffen verstanden, die durch Hauptvalenzbindungen Kern- oder Primärstrukturen aufbauen, diese aber dann durch intermolekulare Kräfte eine Sekundärstruktur im System fixieren. Durch diese Bindungskräfte können Assoziations- wie Dissoziationserscheinungen stattfinden, so daß eine Einwirkung auf das System von außen, die zunächst auf eine Fraktion gerichtet sein mag, letztlich das ganze System erfaßt (ZIECHMANN, 1980).

Von experimentell nachgewiesenen Strukturmerkmalen und ihren Dimensionen ausgehend, kann nun ihre qualitative Zusammenfassung zu einem "Strukturmuster" eines Huminstoffsystems erfolgen. Es ist damit eine mit den Experimenten übereinstimmende Zusammenstellung von erwiesenen Strukturmerkmalen gemeint, die die verwendeten Parameter nicht in einer quantitativen Beziehung zueinander sieht, weil diese dem Wesen der Huminstoffe entsprechend nicht erfaßbar bzw. reproduzierbar ist, daher auch keine Struktur- bzw. Bauformel oder ein Ersatz einer solchen sein kann. Vielmehr ist hier eine Zusammenfassung experimenteller Befunde erfolgt, die als "Muster" ein Modell konzipiert, welches jederzeit neue und auch abweichende Erkenntnisse aufnehmen muß (Abb. 2).

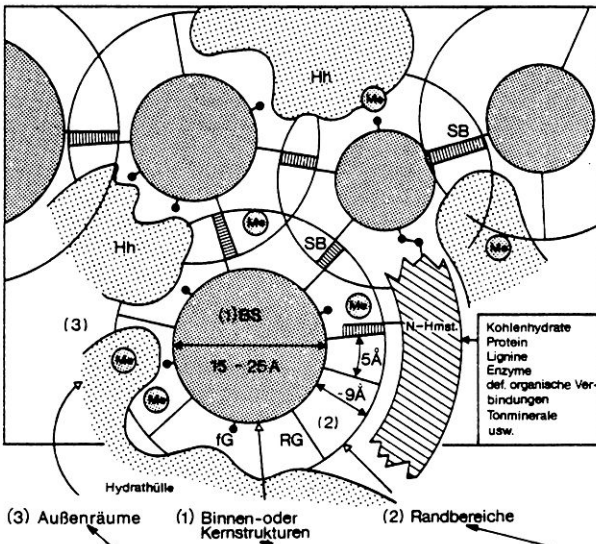
Kugelförmige Binnen- oder Kernstrukturen werden durch Hauptvalenzbindungen aufgebaut und sind das Ergebnis der 1. Phase der Huminstoff-Genese (Hmst-System in statu nascendi). Ihre Größe kann durch Viskositäts- und Diffusionsmessungen sowie Röntgenbeugung recht genau erfaßt werden. Periphere Randgruppen bedingen zwischenmolekulare Wechselwirkungen, deren wichtigste ϵ -Donator-Acceptor-Beziehungen sind. In einem solchen System sind ferner Nicht-Huminstoffe, Metallionen und Wasser integriert.

DIE BEDEUTUNG DER HUMINSTOFFE

Die von Huminstoffen ausgehenden Reaktionsmöglichkeiten werden in erster Linie ihre Bedeutung bestimmen.

Huminstoffe werden gewöhnlich als wenig reaktionsfähig beschrieben. Allenfalls eine Salzbildung mit Alkalien gesteht man ihnen zu, wobei nicht berücksichtigt wird, daß heute noch andere Bindungsmechanismen zwischen Huminstoffen und Metallionen diskutiert werden (FUCHSMAN, 1980).

Wenn man, wie FUCHSMAN (1980), von Huminstoffen ausgehende zwischenmolekulare Kräfte außer acht läßt, dann denaturiert



Symbole:

- BS Binnenstrukturen
- RG planare Randgruppen
- Hh Hydrathülle
- SB "Sollbruchstellen"
- fG funktionelle Gruppen
- Me Metallionen
- N.-Hmst. Nichthuminstoffe



Planare Randgruppen (RG) mit ϵ -Donator-Acceptor-Beziehungen, verhältnismäßig geringer Bindungsenergie, an denen das System reversibel verändert werden kann und die daher als "Sollbruchstellen" fungieren können.

räumliche Gliederung	(3) Außenräume	(1) Binnen- oder Kernstrukturen (BS)	(2) Randbereiche
Substrate und wirkende Kräfte	Hydrathülle (Hh) Me ⁿ⁺ -Ionen Me Nicht-Huminstoffe (N.-Hmst) (Hauptvalenzbindungen) zwischenmolekulare Kräfte Van der WAALS-Kräfte Ion-Ion- Ion-Dipol-Wechselw. H-Brücken	kugelförmige Einzelpartikel Hauptvalenzbindungen (HVB) (zwischenmolekulare Kräfte)	2.1 funktionelle Gruppen (fG) (-OH, -NH ₂ , -COOH, C=O usw.) 2.2 planare Randgruppen (RG) mit ϵ -Donator- ϵ -Acceptor-Qualitäten zwischenmolekulare Kräfte
Größenordnungen		15-25 Å Durchmesser	min. RG-Distanz: 5 Å RG-Tiefe: 9 Å
Sachverhalte	Salzbildung Austauschvorgänge, kolloides Verhalten Assoziation, Koagulation Accessibilität ¹⁾	Huminstoff-Grundstruktur (Skelett) Öffnen u. Schließen v. HVB: Abbau u. Genese v. Hmst	Austauschvorgänge Molekülkomplexbildung Assoziation dreidimensionale Verteilung von "Sollbruchstellen" (SB) im System Aufbau, Umformung und Abbau d. "Systems d. Hmst"

1) **Accessibilität** = Zugänglichkeit von Partialstrukturen bei höher- oder hochmolekularen Systemen

elektrische Leitfähigkeit bei Hmst

Abb. 2
Strukturmuster eines Huminstoff-Systems
Pattern of the structure of a system of humic substances

das wichtige Problem der Reaktionsmöglichkeiten zu einem Meinungsstreit um die "richtige" Definition dieser Huminstoffe.

Zusammengefaßt (Tab. 6) ergeben sich folgende, bei Huminstoffen erkannte Umsetzungsmöglichkeiten und Bindungsarten:

Tab. 6 Umsetzungsmöglichkeiten zwischen Huminstoffen und Nicht-Huminstoffen Possibilities for reactions of humic substances with non-humic substances			
Huminstoff ⁺	Reaktionspartner	Bindungsart	Literatur
HsV Hs	Phenole	Hauptvalenzbindung zwischenmolekulare Kräfte	MÜLLER-WEGENER (1976)
Hs	Kohlenwasserstoffe	ϵ -DAK	KRESS u. ZIECHMANN (1977) KRESS (1978)
HsV (Hs)	Lignine	Hauptvalenzbindungen	WEICHELT (1973)
HsV Hs (?)	Aminosäuren- Peptide Proteine	Hauptvalenzbindungen zwischenmolekulare Kräfte (?)	FLAIG et al. (1975)
Hs	Herbicide (s-Triazine)	ϵ -DAK	MÜLLER-WEGENER (1977)
HsV (Hs)	Enzyme	ϵ -DAK	KRAMER (1965) ZIECHMANN (1980) PFLUG (1978)
HsV	Tonminerale	ϵ -DAK H-Brücken	KRESS et al. (1980) ZIECHMANN (1980)
Hs HsV	Metall-Ionen	salzartige Bindungen Chelate π -Komplex	KHAN (1968)

⁺) HsV = Huminsäure-Vorstufen
Hs = Huminsäuren

Die unterschiedlichen und sehr ausgeprägten Reaktionsmöglichkeiten der Huminstoffe erlauben neben anderen Experimenten eine eindeutige Abgrenzung von anderen Nicht-Huminstoffen, aber auch die hinreichende Charakterisierung der Huminstoff-Systembestandteile, wodurch erhellt ist, daß manche Aspekte des Streitiges um die "richtige" Definition dieser Huminstoffe sich

auf Scheinprobleme beziehen, über die die moderne Huminstoffchemie längst hinausgelangt ist.

Wir sollten uns nun der Frage zuwenden: weshalb werden Huminstoffe überhaupt gebildet und welcher Zweck wird damit verfolgt?

Die Existenz stabiler Huminstoffe in Böden beantwortet den ersten Teil der Frage: aus thermodynamischen Gründen wird aus einem Ensemble sehr verschiedenartiger Verbindungen ein Substrat aufgebaut, welches über einen geringeren Energieinhalt und damit über eine größere Stabilität verfügt.

Natürlich werden, mehr oder weniger verändert an der Huminstoffmatrix fixiert, Nicht-Huminstoffe ihren Platz finden (vgl. Abb. 2). Daraus kann sogleich eine wichtige Funktion der Huminstoffe erkannt werden: sie konservieren im Boden die Struktur organischer Verbindungen, da - wie Experimente zeigten - die an Huminstoffe gebundene organische Substanz weit weniger dem mikrobiellen Abbau unterliegt wie die freien Verbindungen.

Ein Nebeneffekt, wenn gelegentlich auch lokal von großer Bedeutung, ist durch die Fixierung toxisch wirkender Verbindungen und Metallionen gegeben:

Phenole

Kohlenwasserstoffe (carcinogene)

Herbicide

Metallionen: Hg, Cd usw.

Das reichhaltige Reservoir stabilisierter organischer Verbindungen in Böden (und Torfen) ist damit auf die beachtliche Reaktionsfähigkeit der Huminstoffe zurückzuführen. Über die den Landwirt interessierenden Beiträge der Huminstoffe zur Bodenfruchtbarkeit durch

- eine extreme Kationenaustauschkapazität
- Fixierung und Freisetzung von Spurenelementen
- Stimulierung des Wurzelwachstums usw.

soll hier nicht berichtet werden.

Hingegen werden neuerdings Mechanismen diskutiert, nach denen Huminstoffe in einem begrenzten Umfang an Energieleitungsprozessen im Boden teilnehmen (ZIECHMANN, 1980; MÜLLER-WEGENER, 1976).

Das beachtliche Reaktionspotential der Huminstoffe natürlicher Böden läßt diese als Biokatalysatoren und durch ihre besondere Qualifikation, zwischenmolekulare Kräfte zu betätigen, als quasi innere Membranen im Bodengefüge erscheinen. Damit werden diese Naturstoffe wie keine anderen Entscheidendes zur "Struktur" und damit zur Funktionsfähigkeit unserer Kulturböden beitragen. Hier liegen zur Zeit die Schwerpunkte einer modernen Huminstoff-Forschung, die sich letztlich auf die funktionalen, d.h. aber reaktiven Möglichkeiten dieser Naturstoffgruppe beziehen.

DISKUSSION

Trotz der apodiktischen Behauptung von FUCHSMAN (1980), man könne den Inhalt eines Glasfläschchens mit der Aufschrift "Huminsäuren" nicht als solchen identifizieren, wird es - die Praxis hat es hinreichend bewiesen - keine Mühe machen, nicht nur die fraglichen Substanzen als Huminstoffe (Huminsäuren) zu erkennen; ein geschickter Laborant wird auch eindeutig ihre Zuordnung zur Gruppe der Huminsäure-Vorstufen, der Huminsäuren und Humine vornehmen können.

Sollten mehrere Fraktionen in diesen Gruppen anfallen, so sind sie hinsichtlich ihres Humifizierungsgrades durch Messung der mittleren spezifischen Wärme und andere Methoden zweifelsfrei einzuordnen (Tab. 5).

Die Gewinnung und die damit fast notwendig einhergehende Veränderung der Huminstoffe ist ein längst erkanntes und im Prinzip gelöstes Problem. Es ist allerdings ein Irrtum, davon die allgemeine und wenig differenzierte (aber im Grunde die moderne Huminstoffchemie diskreditierende) Folgerung herzuleiten, der Begriff "Huminsäure" sei nur durch die Darstellungsweise definiert. Die Feststellung, daß Huminsäuren verschiedener Provenienz - also Huminstoffe einer Gruppe (der der Huminsäuren) - verschiedene Eigenschaften haben, ist eine Trivialität und kein Argument.

Natürlich stellen die Huminstoffe einen Grenzfall dar, der für Chemie und Physik eine erhebliche Herausforderung ist. Ihre Genese und der Bildungsort (Boden!) beweisen dies zur Genüge. Aber die Summe ihrer Eigenschaften wird dennoch Huminstoffen als eigenständige Substanzen unter den aromatischen, höhermolekularen Naturstoffen ihren Platz zuweisen.

Die unleugbaren Erfolge der verschiedenen Schulen auf diesem Gebiet sind sicher auch auf folgende Aspekte zurückzuführen:

- 1) Anwendung moderner naturwissenschaftlicher Analysenverfahren zur Charakterisierung und Auftrennung.

Die auf Nachbargebieten (z.B. Proteinchemie) mit Erfolg angewandten physikalischen Methoden haben Wesentliches zur Kenntnis der Huminstoffe beigetragen.

- 2) Die ausführliche Analyse des Humifizierungsprozesses.
- 3) Bearbeitung realistischer, aber weiterführender Probleme: Welche Wirkungen gehen von Huminstoffen auf welche Systeme ihrer Umwelt aus und wie sind diese Erscheinungen zu beschreiben?
- 4) Verweis mancher historisch interessanter Fragen in den Bereich der Scheinprobleme, die eine erfolgsorientierte Forschung eher blockieren als fördern, z.B.
 - das Definitionsproblem,
 - das Strukturproblem mit dem Auftrag an die Forschung nach einer "Feinstruktur" (FUCHSMAN, 1980) der Huminstoffe zu fahnden (möglicherweise mit enzymatischen Methoden),

- das Problem des "Molekulargewichts" von Huminstoffen,
- dogmatische Festlegung eines "klassischen" Gewinnungsverfahrens, etwa HCl-Vorbehandlung und Anwendung alkalischer Solventien
(mit anschließender Diskussion über die physiologische Wirksamkeit der gewonnenen Huminstoffe).

Es erhebt sich angesichts dieser Auseinandersetzung die grundsätzliche Frage: Kann eine historisch orientierte, mehr rückschauende Betrachtung zur Aufklärung unbekannter Sachverhalte beitragen, kann sie - wie hier - einen "Weg von der Praxis zur Theorie" weisen und endlich, vermag sie einer künftigen Forschung eine klare Richtung anzugeben?

LITERATUR

- BABEL, U. (1975): Micromorphology of Soil Organic Matter.- In: "Soil components", Vol. 1: 369-475, ed. by J.E.Gieseking, Berlin, Heidelberg, New York.
- BEUTELSPACHER, H. (1952): Physikalisch-chemische Beiträge zur Humusforschung.- Z.Pflanzenern., Düng. u. Bodenkd., 57: 57-65, Weinheim.
- FLAIG, W., BEUTELSPACHER, H. a. RIETZ, E. (1975): Soil components.- Vol.1, ed. by J.E.Gieseking, Berlin, Heidelberg, New York.
- FUCHSMAN, Ch.H. (1980): Huminsäuren: Der schwierige Weg von der Praxis zur Theorie.- TELMA, 10 : 117-137. Hannover.
- HAWORTH, R.D. (1971): The Chemical Nature of Humic Acid.- Soil Science, 111, (1) : 71-79, Baltimore.
- KHAIRY, A. (1981): Über das Vorkommen von Huminstoffen in den menschlichen Faeces.- Erfahrungsheilkunde, (im Druck).
- "- u. ZIECHMANN, W. (1981): Die Veränderung von Huminsäuren in alkalischer Lösung.- Z.Pflanzenernähr.Bodenk., 144 : 222, Weinheim.
- KHAN, S.H. (1968): Physikalisch-chemische Untersuchungen an chemisch veränderten Huminstoffen.- Dissertation Univ.Göttingen.
- KONONOVA, M.M. (1966): Soil organic matter, its nature, its role in soil formation and in soil fertility.- Pergamon Press, Oxford.
- KRAMER, W. (1965): Die Aktivitätsbeeinflussung der Urease durch O-funktionelle Modellsubstanzen und Huminsäuren.- Dissertation Göttingen.
- KRESS, B.M. (1978): Ein Molekülkomplex zwischen einem Huminstoff aus Braunkohle und einem aromatischen Kohlenwasserstoff.- Chem. d. Erde, 37 : 101-106, Halle.
- KRESS, B.M., SIEVERT, W., VAUPEL, H. u. ZIECHMANN, W. (in Vorbereitung): Modellversuche zur Synthese von tonorganischen Komplexen.- Halle.
- KRESS, B.M. a. ZIECHMANN, W. (1977): Interactions between humic substances and aromatic hydrocarbons.- Chem.d.Erde, 36 : 209-217, Halle.
- LISANTI, L.E., TESTINI, C. e SENESI, N. (1974): Ricerche sulle proprietà paramagnetiche dei composti umici.- Agrochimica, XVIII : 134-141, Pisa.

- LISANTI, L.E. e ZIECHMANN, W. (1964): Ricerche sulle sostanze umiche in rapporto alla loro azione fisiologica sulle piante.- *Rc.i. Sci.*, 33 : 181-194, Rom.
- MÜLLER-WEGENER, U. (1976): Wechselwirkungen zwischen Phenolen und Huminstoffen.- Dissertation Göttingen.
- MÜLLER-WEGENER, U. (1977): Über die Bindung von s-Triazinen an Huminsäuren.- *Geoderma*, 19 : 227-235, Amsterdam.
- PAULI, F.W. (1967): Soil Fertility, A Biodynamical Approach.- London.
- PFLUG, W. (1978): Über Aktivitätsveränderungen ausgewählter hydrolytischer Enzyme durch Huminstoffe.- Dissertation Göttingen.
- REX, R.W. (1960): Electron paramagnetic resonance studies of stable free radicals in lignins and humic acids.- *Nature*, 118 : 1185-1186, London.
- SCHEFFER, F. und ZIECHMANN, W. (1957): Huminstoffe als Radikale.- *Z.Pflanzenernähr. u. Bodenkd.*, 116 : 106-115, Weinheim.
- "- u. ULRICH, B. (1960): Humus und Humusdüngung.- Verl.Enke, Stuttgart.
- SCHNITZER, M. a. KHAN, S.U. (1972): Humic substances in the environment.- New York.
- SEQUI, P. (1974, 1975): Sostanza organica del terreno.- *L'italia agricola*, 111 : 51-68 (1974); 112 : 80-101 (1975); 112 : 65-83 (1975); 112 : 57-81 (1975), Rom.
- STEELINK, C. a. TOLLIN, G. (1967): Free radicals in soil.- In: *Soil Biochemistry*, ed. by A.D.McLaren and G.H.Peterson, London.
- SUBE, E. (1975): Die quantitative Erfassung von Elektronenübergängen bei Phenolen und Huminstoffen.- Diplomarbeit Göttingen.
- WAKIL, M. (1972): Über die Behandlung natürlicher Huminstoffe als ϵ -Donator-Acceptor-Komplexe und die Konsequenzen für bestehende Modellvorstellungen.- Dissertation Göttingen.
- WEICHELT, Th. (1973): Zur Isolierung von Ligninen und der Nachweis ihrer Wechselwirkungen mit autoxydierendem Hydrochinon.- Dissertation Göttingen.
- ZIECHMANN, W. (1972): Über die Elektronen-Donator- und Acceptor-Eigenschaften von Huminstoffen.- *Geoderma*, 8 : 111-131, Amsterdam.
- "- (1961): Über das Auftreten von radikalischen Zwischenstufen bei der Bildung synthetischer Huminstoffe aus Hydrochinon.- *Die Naturwissenschaften*, 48 : 456-457, Berlin.
- "- (1980): Huminstoffe.- Verlag Chemie, Weinheim.