

TELMA	Band 16	Seite 245–258	5 Abb., 1 Tab.	Hannover, Dezember 1986
-------	---------	---------------	----------------	-------------------------

# Modell und Realität bei Huminstoffen

Model and Reality of Humic Substances

WOLFGANG ZIECHMANN\*)

## ZUSAMMENFASSUNG

Ein allgemeines Modell für ein Huminstoffsystem wird vorgeschlagen. Dieses wird abgeleitet aus der Unterscheidung der konstituierenden Systembestandteile:

Huminsäure-Vorstufen (HsV)  
Huminsäuren (Hs) und  
Nicht-Huminstoffen (NHmst),

ihren Bildungsmodalitäten und dafür spezifischen  $\epsilon$ -Übergängen.

Die Tragweite dieses Modells wird anhand einer Analyse der Reaktionen der Huminstoffe mit Nicht-Huminstoffen und der deraus sich ergebenden Bindungsarten geprüft.

## SUMMARY

A general model for a system of humic substances is proposed. This is derived from the distinction of the components of the system:

precursors of humic acids,  
humic acids and  
non humic substances,

their modalities of genesis and thereto specific  $\epsilon$ -transitions.

---

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

The range of this model is tested by an analysis of the reactions between humic substances and non humic substances and the resulting types of linkage.

## Inhalt

1. Einführung
2. Huminstoffbildung
  - 2.1 Allgemeines
  - 2.2 Huminstoffbildung aus Aromaten
  - 2.3 Huminstoffbildung aus Kohlenhydraten
3. Modellversuch
4. Reaktionen
  - 4.1 Umsetzung mit Tonmineralen
  - 4.2 Umsetzungen der Huminstoffe mit Aminosäuren
  - 4.3 Andere Reaktionspartner
5. Abschließende Bemerkungen
6. Literatur

## 1. EINFÜHRUNG

Huminstoffe sind organische, höhermolekulare Stoffe, die in der Regel in Böden (und Mooren) gebildet werden und die nicht durch eine für alle Partikel einer Fraktion verbindliche chemische Konstitutionsformel dargestellt werden können.

Diese allgemeine und unbestrittene Feststellung wird meistens zuungunsten dieser Naturstoffklasse ausgelegt, dann nämlich, wenn man ihnen ihre geringe oder zumindest unspezifische Reaktionsfähigkeit anlasten will. Es wird jedoch übersehen, daß diese Stoffe, wie weiter unten aufgeführt, aufgrund ihrer extremen Bildungsbedingungen a priori keine verbindliche Strukturformel haben können und diese Eigenschaft zudem ihr herausragendes Kennzeichen ist.

Denn es ist eine seit langem bekannte Tatsache, daß sich in Böden nahezu alle organischen Stoffe mehr oder weniger schnell in oder an der Huminstoffmatrix gebunden vorfinden, also in den Humifizierungsprozeß einbezogen werden. Ein solch umfassendes chemisches Geschehen, dessen Massenumsatz allenfalls mit dem der Photosynthese vergleichbar ist, erfordert einen Reaktionsmechanismus, der mit vertretbarer Umsatzgeschwindigkeit alle vorhandenen Stoffsysteme möglichst quantitativ dem (Zwischen-) Zustand der Huminstoffe zuführt.

Dies kann nur geschehen, wenn abweichend z.B. von der Kohlenhydrat- oder Proteinbiosynthese nicht funktionelle Gruppen das Reaktionsgeschehen allein bestimmen, sondern ein allgemeiner wirkendes Reaktionsprinzip vorliegt. Dieser Forderung entsprechen Radikalbildungen und Radikalreaktionen (REX, 1960; STEELINK u. TOLLIN, 1967, ZIECHMANN, 1961).

Einelektronenübergänge (zur Bildung von Radikalen) sind das Leitmotiv der Huminstoffbildung, die ihre "sinnvolle" Ergänzung in der Bildung von Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen finden (ZIECHMANN, 1972).

Freilich darf nicht verkannt werden, daß natürlich auch Reaktionen ablaufen, die von bestimmten funktionellen Gruppen ausgehen; nur treten sie hier hinsichtlich ihres Gewichtes gegenüber Radikalreaktionen zurück. Und schließlich können auch nichtorganische Stoffe auf diese Weise in den allgemeinen Humifizierungsprozeß hineingezogen werden. Dies gilt z.B. für Metallionen und Tonminerale.

## 2. HUMINSTOFFBILDUNG

### 2.1 Allgemeines

Huminstoffe werden im sogenannten Humifizierungsprozeß gebildet, sind als stoffliche Neubildung ein Spezifikum eines Biotops und resultieren aus dem Abbau verschiedener hochmolekularer Verbindungen des Bodens. Von diesen interessieren vor allem solche, die als Bestandsabfall in den Boden gelangen. Von der gesamten Trockenmasse organischer Substrate in Böden entfallen auf

Proteine	3 - 16%
Zellulose	14 - 40%
Hemizellulosen	18 - 25%
Pentosane	11 - 24%
Lignine	25 - 42%

Daraus kann bereits auf zwei sehr unterschiedliche Bildungswege für Huminstoffe geschlossen werden:

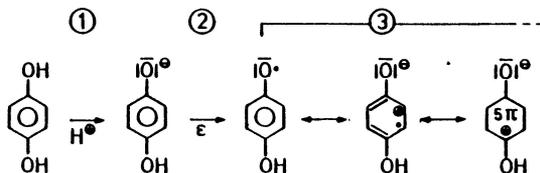
1. ein aromatischer, von den Ligninen und
2. ein aliphatischer, von den Kohlenhydraten ausgehender Bildungsweg.

### 2.2 Huminstoffbildung aus Aromaten

Nach der Biosynthese der Aromaten, in der Regel als Shikimi-säure- und Polyketid-Weg beschrieben, und einer partiellen Abbauphase lassen sich drei Stufen für den endgültigen Status der Huminstoffe unterscheiden (ZIECHMANN, 1980):

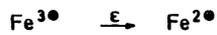
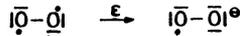
- die Radikalphase,
- die Konformationsphase,
- die Phase der Bildung eines Huminstoff-Systems.

Für die Radikalphase, die durch einen elektrophilen Angriff eines  $\epsilon$ -Acceptors eingeleitet wird, läßt sich der folgende Reaktionsmechanismus in Analogie setzen:



mit ① Ionisation

② elektrophiler Angriff durch:



③ Mesomerie mit der Bildung von O- und C-Radikalen

Der Beweis für diesen Abschnitt der Huminstoffbildung ist durch den Nachweis von Radikalen von REX (1960), STEELINK u. TOLLIN (1967) und ZIECHMANN (1961) geführt worden, wie bereits weiter oben erwähnt.

In der anschließenden Konformationsphase werden durch Umsetzung von reaktionsfähigen Huminstoffen der Anfangsphase (Huminsäure-Vorstufen, HsV) mit Nicht-Huminstoffen letztere in die Huminstoffmatrix integriert.

Die Bildung eines Huminstoff-Systems, die abschließende Phase, geht auf zwischenmolekulare Wechselwirkungen der einzelnen (systemimmanenten) Fraktionen zurück und läßt sich durch den Nachweis dieser Bindungsverhältnisse, als H-Brücken und vor allem  $\epsilon$ -Donator-Acceptor-Beziehungen nachweisen.

### 2.3 Huminstoffbildung aus Kohlenhydraten

Für diese Variante der Huminstoffgenese aus Kohlenhydraten gibt es kaum geeignete Modelle. Immerhin kann hier eine gewisse Parallele in der Maillard-Reaktion zwischen reduzierenden Zuckern und Aminosäuren, Peptiden und Proteinen gesehen werden, die in komplizierten Umsetzungen ebenfalls zu höhermolekularen gefärbten Produkten, den Melanoiden führt (ANGRICK u. REWICKI, 1980).

Auch die Bildung der entfernt verwandten Melanine sollte im Zusammenhang mit der Huminstoffgenese diskutiert werden (NICOLAUS, 1968).

In den zwanziger Jahren beschrieb ELLER (1921) die Braunfärbung und Bildung von huminsäureähnlichen Substanzen in einer wässrigen bzw. wässrigen alkalischen Hydrochinonlösung nach Einleiten von Sauerstoff.

Damit sind drei wesentlich voneinander abweichende Wege ihrer Bildung zu unterscheiden (Abb. 1).

### 3. MODELLVERSUCH

Hydrochinon wurde in alkalisch-wässriger Lösung mit Luftsauerstoff oxydiert und in bestimmten Zeitabständen wurden aliquote Teile entnommen, um aus diesen verschiedene Huminstoff-Fractionen zu gewinnen und ihre Mengenanteile zu bestimmen. Es wurde also von einem Ausgangsstoff (Hydrochinon) die Bildung eines Huminstoffsystems in vitro verfolgt (vgl. Abb. 1).

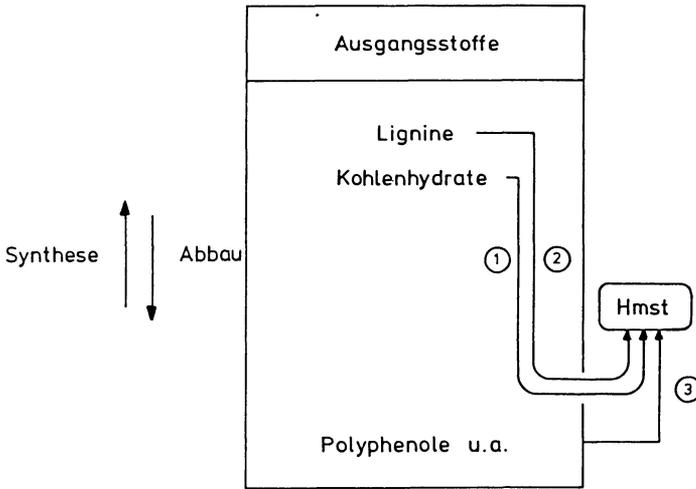


Abb. 1

Bildungswege für Huminstoffe

- ① und ② : biologische Synthesewege (Mikroorganismen)
- ③ : der abiologische Syntheseweg (ε-Acceptoren)
- Genesis ways of humic substances
- ① and ② : biological way of synthesis (mikroorganisms)
- ③ : abiological way of synthesis (ε-acceptors)

Diesen Bedingungen wurde in einem mathematischen Modell Rechnung getragen, welches die Humifizierung als Markoff-Prozeß\*) interpretierte (KAPPLER u. ZIECHMANN, 1969; DOOB, 1960). Vom autoxidierenden Hydrochinon ausgehend wurde folgender vereinfachter Reaktionsablauf



mit 2 irreversiblen und 1 reversiblen Schritt postuliert und die für das Markoff-Modell notwendigen Übergangswahrscheinlichkeiten

$$p_{ij} (t_{j-1}); \quad (i = 1, \dots, n, j = 1, \dots, n)$$

als den von der Fraktion  $F_i$  an die Fraktion  $F_j$  abgegebener Massenanteil experimentell nach einer Auftrennung des Systems ermittelt.

In der Funktion

$$H = - \sum_{i=1}^n p_i \cdot \log p_i; \quad p_i \geq 0, \quad \sum p_i = 1$$

mit einem relativen Massenanteil  $p_i$  der i-ten Fraktion wurde eine Kenngröße gefunden, die die Huminstoffgenese zu beschreiben vermag.

\*) Markoff-Prozesse: Unter einem Markoff'schen Prozeß sei eine Folge von Erscheinungen verstanden, bei denen das Eintreten des Ereignisses E zum Zeitpunkt  $\nu$ , also E nur vom vorhergehenden Ereignis  $E_{\nu-1}$ , nicht aber den weiter zurückliegenden abhängt.

Damit kann die Humifizierung für die genannten Bedingungen durch die zeitliche Abhängigkeit der H-Funktion beschrieben werden, wo mit 2 Phasen verifizierbar sind (Abb. 2):

① mit  $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dH}{dt} \neq 0$ , das System in statu nascendi und

② mit  $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dH}{dt} = 0$ , das System im stationären Zustand.

In diesem vereinfachten Modell kann die erste Phase auf Radikalreaktionen mit einer drastischen Änderung der Teilchenmassen bezogen werden (hohe Bindungsenthalpie), die zweite Phase hingegen auf intermolekulare Wechselwirkungen, bei denen eine verhältnismäßig geringe Bindungsenthalpie zu keinen großen Verschiebungen der Mengenanteile in den Fraktionen führt. Mit einer solchen Kenngröße, der zeitlichen Änderung der H-Funktion, kann sowohl das reaktive Verhalten der Huminstoffe besser erklärt wie die Tragweite dieses Modells geprüft werden.

Die H-Funktion verschwindet, wenn die Masse des Systems in einer Fraktion konzentriert ist. Sie erreicht ihr Maximum, wenn die Gesamtmasse des Systems gleichmäßig auf alle Fraktionen verteilt ist.

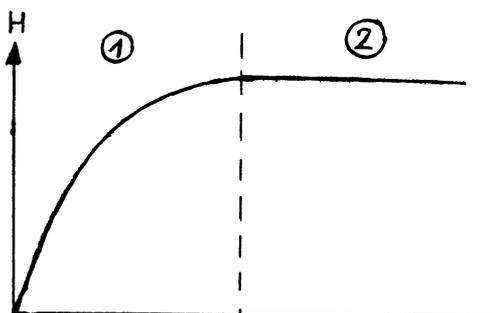
$$\text{Also: } p_i = \frac{1}{n}, \quad i = 1, \dots, n$$

$$\begin{aligned} \text{und } H &= - \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \log \frac{1}{n} \\ &= - \left( \frac{1}{n} \log \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \log \frac{1}{n} + \dots \right) \\ &= - \log \frac{1}{n} = \log n \end{aligned}$$

Eine Zunahme von H entspricht daher einer Teilchen(massen)-vergrößerung, die unter den gegebenen Bedingungen nur durch Zustandekommen neuer Hauptvalenzbindungen erfolgt, das System befindet sich in statu nascendi.

Für den stationären Zustand des Systems können also nur zwischenmolekulare Wechselwirkungen in Betracht kommen (Abb. 2).

In der Anfangsphase bestimmen Radikale Verlauf und Geschwindigkeit der Humifizierung. Mit der Bildung von Kovalenzen ist bei einer Bindungsenergie der Größenordnung von 100 kcal/Mol an für das System ein beträchtlicher Stabilitätsgewinn zu erzielen. Indessen werden die Radikale mit wachsenden Teilchenmassen und Zunahme der mesomeren Grenzzustände immer stabiler, so daß sich bei mittleren Teilchenmassen diese Möglichkeit einer Systemstabilisierung allmählich erschöpft.



Das System befindet sich:	in statu nascendi	im stationären Zustand
Es reagieren:	Humins.-Vorst.	Huminsäuren
Bindungen:	Hauptvalenzbindungen	zwischenmolekulare Kräfte
$\epsilon$ -Zustände:	Radikal(e) und R.-Reaktionen	$\epsilon$ -Donator-Acceptor-Komplexe
Mesomerie:	intermolekular	intermolekular

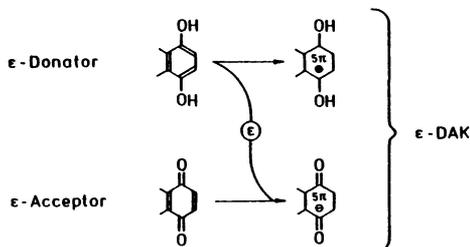
Abb. 2

Zur Interpretation der H-Funktion

To the interpretation of the H-function

Nun kann durch Ausbildung zwischenmolekularer Kräfte noch ein verhältnismäßig bescheidener Stabilitätsgewinn von ca. 1-10% gegenüber der Anfangsphase erzielt werden. Nach den durch Hauptvalenzbindungen konstituierten Kernstrukturen werden diesen jetzt Randstrukturen angefügt. Für diesen Vorgang kommen van der Waals-Kräfte, H-Brücken in Betracht, vor allem aber  $\epsilon$ -Donator-Acceptor-Wechselwirkungen, die zu  $\epsilon$ -Donator-Acceptor-Komplexen (oder Ladungsübertragungs- bzw. charge-transfer-Komplexen,  $\epsilon$ -DAK) führen.

Hierzu sind bestimmte Strukturanteile im Huminsäure-Vorstufen-Partikel notwendig, die als  $\epsilon$ -Acceptor und  $\epsilon$ -Donator fungieren können. Mit den nachgewiesenen aromatischen und chinoiden Strukturen sind diese Voraussetzungen erfüllt.



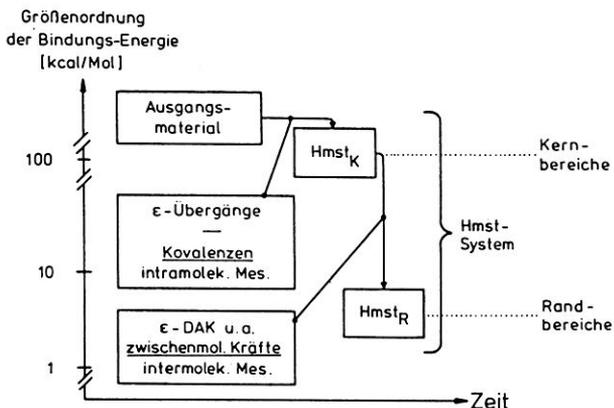


Abb. 3

Die dominierenden Bindungsformen für Substrate der verschiedenen Phasen des Humifizierungsprozesses (Mes. = Mesomerie)

The dominant linkage types in substrates in the different humification phases ( Mes. = mesomerism )

Die Abbildung 3 als Zusammenfassung der verschiedenen Bindungsmöglichkeiten läßt erkennen, daß auf diesem Wege je verschiedene Strukturbereiche konstituiert werden:

- Kernbereiche, durch Bildung von Kovalenzen im Zuge einer intramolekularen Mesomerie und
- Randbereiche durch Betätigung von zwischenmolekularen Kräften, die als ε-Donator-Acceptor-Komplexe eine intermolekulare Mesomerie zur Voraussetzung haben.

Diese Befunde können zu folgendem Strukturmuster (Abb. 4) für Huminstoffe zusammengefaßt werden:

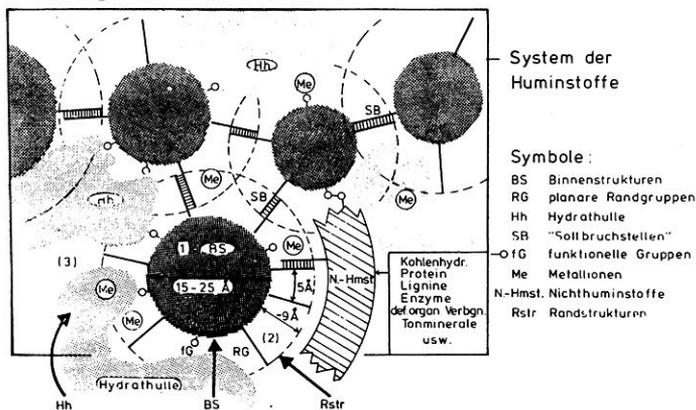


Abb. 4

Strukturmuster eines Huminstoff-Systems

Pattern of the structure of a system of humic substances

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.

Diese Darstellung darf nicht mit einer Konstitutionsformel für definierte Substanzen verwechselt werden. Hier werden vielmehr nur bekannte Strukturelemente als solche zur Diskussion gestellt und bewußt auf chemische Details verzichtet: der Modellcharakter soll erhalten bleiben und dies bedeutet, daß dieses ständig an den Experimenten geprüft und nötigenfalls modifiziert werden muß.

Modelle sind Hilfsmittel zur Erhellung verwickelter Sachverhalte. Sie markieren also keineswegs einen gesicherten Endzustand einer experimentellen Phase - wie dies die Konstitutionsformeln am Ende einer gesicherten Strukturaufklärung leisten können. Vielmehr fordern sie neue Experimente zur Verifizierung oder Modifizierung der theoretischen Vorgabe.

Im vorliegenden Fall kann die Sicherung des vorgestellten Modells durch eine Analyse der Wechselbeziehungen von Huminstoffen mit Nicht-Huminstoffen erfolgen.

Es ist also hier zu prüfen,

- welche Huminstoff-Fractionen reagieren (Huminsäure-Vorstufen oder Huminsäuren), und
  - welcher Bindungstyp liegt vor (aufgrund von zwischenatomaren oder zwischenmolekularen Kräften),
- um die Tragfähigkeit des vorgetragenen Modells zu prüfen.

#### 4. REAKTIONEN

An zwei Beispielen sollen dieses Modell und die Realitäten der Reaktionsmöglichkeiten zwischen Huminstoffen und Fremdsystemen gegenübergestellt werden.

##### 4.1 Umsetzung mit Tonmineralen

Obwohl Ton-Huminstoffkomplexe einen wesentlichen Teil der in Böden vorkommenden chemischen Systeme ausmachen, wissen wir verhältnismäßig wenig von ihren chemischen, physikalischen und physiologischen Wirksamkeiten. So ist zu fragen, wie sich das chemische Potential der beiden Komponenten ändert, oder wie es um die mikrobielle Veränderbarkeit der organischen Anteile bestellt ist.

Abweichend von den üblichen Bemühungen in dieser Sache sollen hier nicht die Endprodukte, also die Ton-Huminstoff-Komplexe, Gegenstand der Untersuchungen sein, sondern vielmehr ihre Genese.

Ausgehend von der Beobachtung, daß in Gegenwart von amorpher Kieselsäure eine deutliche Förderung der Autoxidation von Polyphenolen zu dunkelgefärbten Produkten eintritt - wobei sicher das verunreinigende Eisen ( $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) eine wesentliche Rolle spielt (vgl. Abschnitt 2.2) - wurden in wässriger Suspension verschiedene Tonminerale mit Hydrochinon mehrere Wochen bei Zimmertemperatur geschüttelt (ESLAM-KISH, 1981).

Die Reaktionslösung wurde anschließend einer mindestens 10-tägigen Extraktion mit Äther und Alkohol unterzogen, um nicht fixierte organische Anteile zu entfernen. Parallel zur Präparation der Komplexe in vitro wurden die Tonminerale mit endoxidierten Huminstoffen mechanisch vermengt, um zu prüfen, welche Produkte mit welchen Eigenschaften sich auf physikalischen Wege bilden können (KRESS et al., 1980). Schließlich wurden die Endprodukte hinsichtlich

- ihres C-Gehaltes,
- der Glühverluste,
- ihres Wasseraufnahmevermögens (Enslin-Werte)

untersucht, sowie

- IR-Spektren
- Röntgenbeugung
- Thermogravimetrische und
- Differentialthermoanalysen

gemessen und durchgeführt.

Nachdem bei diesen Modellsystemen grundlegende Aspekte zutage traten, wurden die gleichen Tone auf die gleiche Weise mit natürlichen Huminsäure-Vorstufen und natürlichen Huminsäuren umgesetzt (TADJERPISHEH, 1983).

Ergebnisse

- 1) Die innige Vermengung beider Komponenten führt zwar zu locker gebundenen Adsorptionskörpern, aber nicht zu Ton-Huminstoff-Komplexen im eigentlichen Sinne.
- 2) Die IR-Spektren zeigen deutlich, daß eine Zumischung der Huminstoffe bei den Tonmineralen keine Komplexbildung hervorruft, da sich die Spektren als Summation der Einzelkomponenten darstellen und nicht wie bei der chemischen Reaktion neue Banden im Spektrum auftreten.
- 3) Huminsäure-Vorstufen und Huminsäuren zeigen bei der Umsetzung mit Tonmineralen ein stark abweichendes Verhalten.
- 4) Der einleitende Schritt der Ton-Huminstoff-Komplexbildung geht auf eine  $\epsilon$ -Aufnahme des Tonminerals zurück, wodurch bei geeigneten (phenolischen) Ausgangsstoffen eine Humifizierung induziert wird. Dieses Motiv ist bemerkenswert, weil so die aktive Rolle der Tone bei dieser Art der Komplexbildung erhellt, Gleichzeitig damit erfolgt eine Separation aus dem Angebot der organischen Stoffe eines Bodens: die Tonminerale selektieren für sie geeignete Ausgangsstoffe und leiten bei diesen eine Humifizierung ein.  
Huminsäure-Vorstufen - per definitionem zu Huminsäuren weiter zu verändern - werden im Sinne einer fortschreitenden Humifizierung umgesetzt, während Gleiches mit den weiteroxidierten Huminsäuren nicht geschehen kann.
- 5) Die Gewichtsverluste nach Erhitzen auf 600°C zeigten indirekt die Menge des vom Tonmineral fixierten organischen Materials an. Sie sind linear abhängig vom Gitterabstand der

eingesetzten Tonminerale, nachdem diese mit autoxidierendem Hydrochinon reagiert haben (Abb. 5).

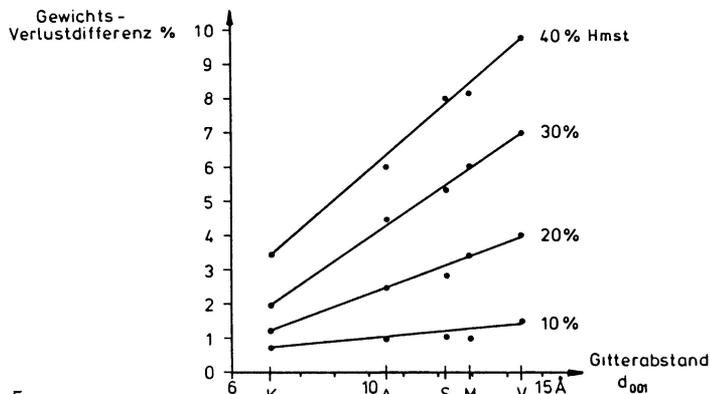


Abb. 5

Die Festlegung von Huminstoffen (Hmst) in tonorganischen Komplexen mit verschiedenen Tonmineralen als Gewichtsverlustdifferenz bei Glühversuchen

Fixation of humic substances in clay-organic complexes with different clay minerals, presented as weight differences of ignition losses.

Damit ist erwiesen, daß die durch Umsetzung mit den Tonmineralen gebildeten Huminstoffe in den Zwischenschichtträumen fixiert sind.

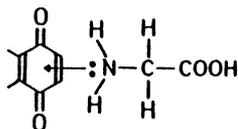
Ein entsprechender Befund stellte sich bei den eingesetzten natürlichen Huminsäuren - offenbar aus sterischen Gründen - nicht ein.

- 6) Die Röntgenbeugung erweist ebenfalls eine deutliche Gitteraufweitung, woraus folgt, daß nach der Huminstoffsynthese ein erheblicher Teil der Huminstoffe im Gitter fixiert ist.

#### 4.2 Umsetzungen der Huminstoffe mit Aminosäuren

Der Stickstoffgehalt der Huminsäuren liegt mit erheblichen Schwankungen je nach Gewinnungsmethode und Herkunft um 3%. Als wichtigste Quelle des in die Huminstoffe eingebauten Stickstoffs gelten die bei der Huminstoffgenese zumeist vorhandenen Aminosäuren, Peptide oder Proteine. Der Einbau von Aminosäuren in sich bildende Huminstoff-Systeme ist ein Vorgang, der offenbar in verschiedenen Phasen verläuft (TRAUTNER u. ROBERTS, 1950).

Die erste klar definierte Phase der Einbaureaktion zwischen den beiden im Reaktionssystem vorliegenden Substanzklassen ist die Ausbildung eines  $\pi$ -Donator-Acceptor-Komplexes zwischen einer Aminogruppe und einem chinoiden Molekülteil des (sich bildenden) Huminstoff-Systems (MÜLLER-WEGENER, 1982, NIEMEYER, 1984):

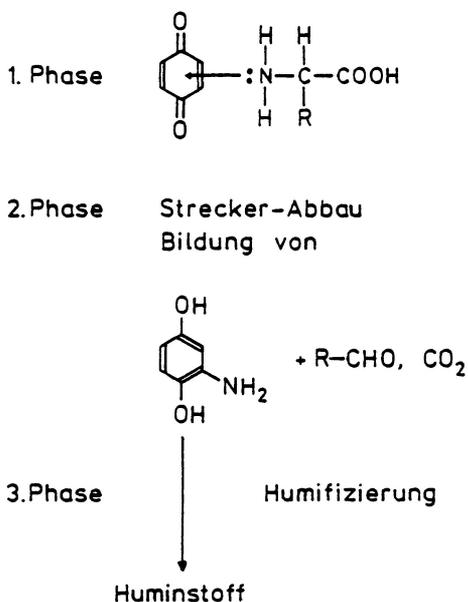


Als zweite Phase des Einbaues ist die Abspaltung der Aminogruppe nach dem Mechanismus des Streckerschen Abbaus anzusehen.

Der Beginn dieser Phase wird deutlich markiert durch das Ansteigen des freigesetzten Aldehyds im Bereich zwischen 24 und 48 Stunden Reaktionszeit.

Beim Einsatz von reinen Chinonen als Ausgangsstoffe findet man, daß bis zu 5 Mole Aminosäure von einem Mol Chinon desaminiert werden (TRAUTNER u. ROBERTS, 1950).

Zusammenfassend läßt sich also ein Schema aufstellen, welches den Weg der Aminosäure bzw. des Aminostickstoffs in der Humifizierung darstellt und erkennen läßt, daß nach Bildung von Hauptvalenzen, gemäß Abbildung 2, Huminsäure-Vorstufen und nicht die weiter oxidierten Huminsäuren die Reaktionspartner der  $\text{NH}_2$ -funktionellen Verbindungen sind.



#### 4.3 Andere Reaktionspartner

Ebenfalls untersucht worden sind andere Reaktionspartner für Huminstoffe. Sie erweisen, daß Huminstoffe durchaus reaktionsfähig und ökologisch aktive Naturstoffe sind.

Die Zuordnung der genannten Verbindungen zu den reaktiven Huminstoff-Fractionen und die Hinzunahme der Bindungsverhältnisse, soweit diese sichergestellt sind, stützen das eingangs diskutierte Modell (Tab. 1).

Tab. 1  
Zur Umsetzung Huminstoff - Nicht-Huminstoffe  
To the reactions of humic substance with non-humic substances

Reaktionspartner reactant	Huminstoff-Fraktion Fraction of humic substances	Bindungsform type of linkage
Metallionen	unerheblich	Salze, Chelate, $\pi$ -Komplexe
Kohlenhydrate	HsV	?
Tenside	HsV	Hauptvalenzbogen(?)
Herbizide	Hs	$\epsilon$ -DAK
Enzyme	Hs	$\epsilon$ -DAK; u.a. (?)
Tonminerale	HsV Hs	Interkalationsverb. (Hmst-Genese)
Phenole	HsV Hs	Hauptvalenzbindung $\epsilon$ -DAK
arom.Kohlenwasser- stoffe	Hs	$\epsilon$ -DAK
Steroide	Hs	$\epsilon$ -DAK

#### 5. ABSCHLIESSENDE BEMERKUNGEN

Das vorgestellte Modell für Huminstoffsysteme soll verdeutlichen, daß diese keineswegs reaktionsträge sind - wie häufig postuliert -, sondern im Gegenteil zu durchaus spezifischen Umsetzungen mit Nicht-Huminstoffen befähigt sind.

Eine gewisse Ordnung im vielfältigen Reaktionsgeschehen vermittelt das vorgeschlagene Modell (Abb. 2), wenn die folgenden Parameter Beachtung finden:

- reagierende Huminstoff-Fraktion: Hs - HsV
- Bindungsart:
  - Hauptvalenzbindung
  - zwischenmolekulare Kräfte

Offensichtlich besteht ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Aspekten (Tab. 1), der es erlaubt, nach einer Analyse der vorliegenden Huminstoff-Fractionen auch deren Reaktionsmöglichkeiten zu prognostizieren.

#### 6. LITERATUR

- ANGRICK, A. u. REWICKI, D. (1980): Die Maillard Reaktion.- Chemie in unserer Zeit, 14, S.149, Weinheim.
- DOOB, J.L. (1960): Stochastic Processes.- 3.Auflage, S.170-291, Verlag Academic Press, New York-London.

- ELLER, W., (1921): Künstliche und natürliche Huminsäuren.- Brennstoff-Chemie 2; 129-133, Essen.
- ESLAM-KISH, T. (1981): Tonorganische Komplexe in natürlichen Systemen.- Diss.Univ.Göttingen, Göttingen.
- KAPPLER, H. u. ZIECHMANN, W. (1969): Ein mathematisches Modell zur Beschreibung von Humifizierungsvorgängen.- Brennstoff-Chemie, 50: 348-351, Essen.
- KRESS, B.M., SIEVERT, W., VAUPEL, H. u. ZIECHMANN, W. (1980): Die Gewinnung ton-organischer Komplexe im Modellversuch und ihre Analyse.- Chem.Erde, 39: 285-297, Jena.
- MÜLLER-WEGENER, U. (1982): Wechselwirkungen von Huminstoffen mit Aminosäuren.- Z.Pflanzenern., Düng., Bodenkunde, 145: 411, Weinheim.
- NICOLAUS, R.A. (1968): Melanins.- Verlag Hermann, Paris.
- NIEMEYER, J. (1984): Analytische Untersuchungen zum Einbau des Stickstoffs als Strukturfaktor in Huminstoffen.- Diss.Univ.Göttingen, Göttingen.
- REX, R.W. (1960): Electron paramagnetic resonance studies of stable free radicals in lignins and humic acids.- Nature, 118: 1185-1186, London.
- STEELINK, C. u. TOLLIN, G. (1967): Free radicals in soil.- In: Soil Biochemistry, et. by A.D.McLaren and G.H.Peterson, London, Verlag Marcel Dekker, Inc., New York.
- TADJERPISHEH, N. (1983): Die Analyse der Struktur natürlicher tonorganischer Komplexe durch Trennmaßnahmen und anschließende chemische und physikalische Untersuchung.- Diss.Univ.Clausthal, Clausthal-Zellerfeld.
- TRAUTNER, E.M. u. ROBERTS, E.A.H. (1950): The chemical mechanism of the oxidative deamination of amino-acids by catechol and polyphenol-oxidase.- Austral.J.Sci.Res., Ser.B., 3: 356.
- ZIECHMANN, W. (1961): Über das Auftreten von radikalischen Zwischenstufen der Bildung synthetischer Huminstoffe aus Hydrochinon.- Die Naturwissenschaften, 48: 456-457, Berlin.
- "- (1972): Über die Elektronen-Donator- und Acceptor-Eigenschaften von Huminstoffen.- Geoderma, 8: 111-131, Amsterdam.
- "- (1980): Huminstoffe.- Verlag Chemie, Weinheim.