

JERZY PACHA

## STRUKTURA SUBSTANCJI PRÓCHNICZYCH W ŚWIETLE NAJNOWSZYCH BADAŃ

Katedra Mikrobiologii Uniwersytetu Śląskiego

### WSTĘP

Substancje próchnicze mają charakter wielkocząsteczkowy i są w dużej części heteropolimerami, dlatego ich budowa chemiczna jest trudna do zdefiniowania [10].

Wprowadzenie nowoczesnych metod badań, jak analiza absorpcyjna w podczerwieni, elektronowy rezonans parametryczny (EPR), magnetyczny rezonans jądrowy (NMR) oraz chromatografia gazowa i spektrometria masowa pozwoliły na bardziej szczegółowe określenie struktury substancji próchniczych [11]. Niestety, do badań chromatografią gazową, jak i spektrometrią masową nadają się tylko substancje lotne, toteż w przypadku zastosowania tych metod do badań substancji próchniczych poddaje się je najpierw pirolitycznej, oksydacyjnej lub redukcyjnej degradacji. Wiele jednak składników materii próchniczej podczas tych zabiegów rozkłada się i dlatego struktura badanej substancji może być określona tylko w sposób przybliżony [10].

Szersze zastosowanie w badaniach próchnicy znalazły więc analityczne techniki niedestrukcyjne. Początkowo jednak odznaczały się one małą rozdzielczością oraz niską czułością [11]. Spektrometria w podczerwieni dostarczyła wartościowych informacji co do zawartości poszczególnych grup funkcyjnych, lecz niezbyt wiele danych co do struktury cząsteczki substancji próchniczych [5]. Za pomocą badań z użyciem EPR udowodniono, że wolne rodniki są utrwalane w substancjach próchniczych prawdopodobnie przez struktury chinowe lub semichinowe [13, 14]. Poza tymi obserwacjami metoda ta dostarczyła mało informacji strukturalnych. NMR był stosowany do badań substancji próchniczych już od lat sześćdziesiątych [1], lecz mała rozdzielczość i niska czułość ówczesnych spektrometrów, jak też nierozpuszczalność lub słaba rozpuszczalność próchnicy w większości niewodnych rozpuszczalników stosowanych w tej tech-

nice nie **pozwalają** na uzyskanie informacji o strukturze związków próchnicznych [11]. **Dopiero** zwiększenie czułości spektrometrów NMR, wprowadzenie **techniki** Fouriera oraz zastosowanie deuterowanego wodorotlenku sodowego (NaOD) jako rozpuszczalnika pozwoliło na otrzymanie już w pełni informacyjnych widm protonowych i węglowych [3, 11, 17, 19]. Ostatnie udoskonalenia tej techniki, tj. wprowadzenie polaryzacji skrzyżnej, zwiększającej czułość metody odprężania protonu redukującego poszerzenie linii i zwiększającego czułość oraz wprowadzenie szybkiej rotacji badanej próbki o osi ustawionej pod tzw. kątem magicznym ( $54,7^\circ$ ) w stosunku do zewnętrznego pola magnetycznego, pozwoliło na otrzymanie widm substancji próchnicznych w stanie stałym o wysokiej rozdzielczości. Połączenie tych udoskonaleni i wprowadzenie techniki CPMAS (*cross polarization magic angle spinning*) zapoczątkowało badania porównawcze struktury substancji próchnicznych z różnych źródeł [5, 9, 11, 18, 20]. Przesunięcia chemiczne sygnałów rezonansowych  $^{13}\text{C}$  dla typów węgla oraz grup funkcyjnych występujących w substancjach próchnicznych podane są w tab. [1].

Tabela 1

Przesunięcia chemiczne sygnałów rezonansowych  $^{13}\text{C}$  w związkach organicznych i grupach funkcyjnych występujących w substancjach próchnicznych

$^{13}\text{C}$ -NMR chemical shift regions for organic compounds and functional groups present in humic substances

0-50 ppm	50-110 ppm	110-160 ppm	160-190 ppm	190-220 ppm
Parafiny Paraffins	alkohole alcohols aminy amines węglowodany carbohydrates etery ethers metoksyl metoxyl acetale acetals	olefiny olephines związki aromatyczne aromatic compounds	kwasy acids estry esters amidy amides	aldehydy aldehydes ketony ketones

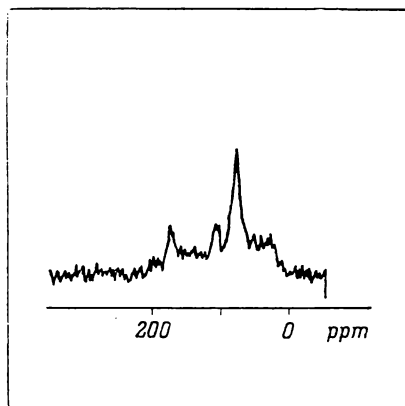
#### SUBSTANCJE PRÓCHNICZE Z OSADÓW WODNYCH

**Kwas y fulwowe.** Cechą charakterystyczną kwasów fulwowych, ekstrahowanych z osadów wodnych, jest duży udział w ich budowie kwasów poliuronowych, wielocukrów zawierających kwas uronowy

(rezonans przy 72 i 105 ppm) oraz grup karboksylowych i amidowych (rezonans przy 175 ppm) (ryc. 1) [4].

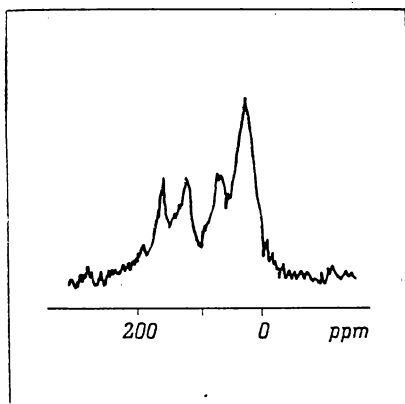
Ryc. 1. Widmo  $^{13}\text{C}$ -NMR kwasów fulwowych z osadów wodnych [4]

Fig. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of fulvic acids from aquatic sediments [4]



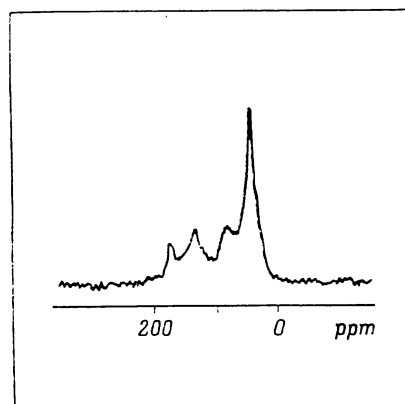
Ryc. 2. Widmo  $^{13}\text{C}$ -NMR kwasów huminowych z osadów wodnych [5]

Fig. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of humic acids from aquatic sediments [5]



Ryc. 3. Widmo  $^{13}\text{C}$ -NMR humin z osadów wodnych [5]

Fig. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of humic from aquatic sediments [5]



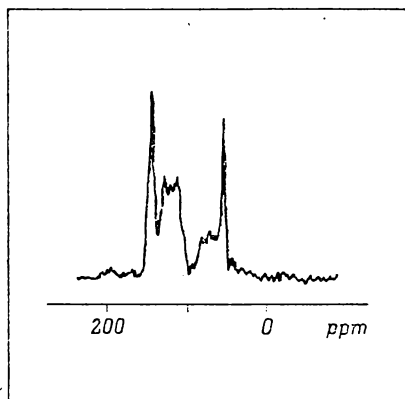
**K w a s y h u m i n o w e.** Kwasy huminowe wyodrębnione z osadów wodnych różnią się od kwasów huminowych gleb wysoką zawartością azotu (z reguły powyżej 3%) oraz wodoru (powyżej 5%) [16]. Wy-

soka zawartość tych pierwiastków może być wynikiem ich alifatycznego charakteru oraz zawartości bogatych w azot białek. Widma w podczerwieni tych kwasów huminowych wykazują obecność związanych z wodorem grup hydroksylowych oraz struktur parafinowych, karboksylowych i węglowodanów [15]. Jeśli chodzi o widma NMR kwasów huminowych z osadów wodnych, to obszarem o najsilniejszym rezonansie jest z reguły obszar 0—50 ppm, charakterystyczny dla węgla parafinowych lub węgla połączonych tylko z tym samym pierwiastkiem [7].

**Huminy.** Huminy z osadów wodnych, podobnie jak i kwasy huminowe z tego samego źródła, są o wiele bogatsze w azot (powyżej 4%) niż huminy gleb, odznaczające się zwykle niską zawartością tego pierwiastka [12]. Poza tym duży odsetek wodoru (około 7%) oraz duża wartość stosunku H/C (około 1,5) świadczą, że huminy osadów wodnych zawierają więcej struktur alifatycznych niż ich odpowiedniki w glebie [5]. Alifatyczny charakter humin z osadów wodnych potwierdzają również widma NMR, w których rezonans przy 30 ppm, charakterystyczny dla związków alifatycznych, stanowić może nawet 67% (ryc. 3). Aromatyczność humin, tj. odsetek węgla występujących w strukturach aromatycznych, jest mała i wynosi z reguły poniżej 20% [5].

#### OSADY LĄDOWE

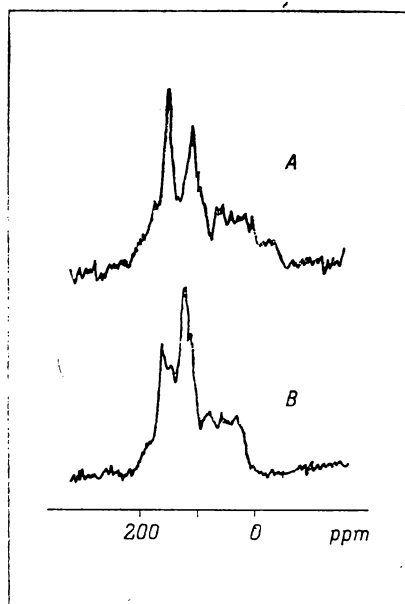
Źródłem materii organicznej w osadach lądowych, takich jak gleby czy torfowiska, są przede wszystkim resztki roślin naczyniowych, których głównym składnikiem są ligniny. Jeżeli chodzi o widma NMR lignin, to najsilniejszy rezonans występuje przy 55 ppm (grupy metoksyłowe) (ryc. 4), co zresztą potwierdziły badania chemiczne, które wykaza-



Ryc. 4. Widmo  $^{13}\text{C}$ -NMR lignin [2]

Fig. 4.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of lignins [2]

ły, że grupy metoksyłowe stanowią rzeczywiście 10—15% ciężaru lignin. W zakresie 0—50 ppm nie obserwuje się wyraźnego rezonansu, co wskazuje, że struktury alifatyczne mogą być podstawione przez tlen lub za-



Ryc. 5. Widma  $^{13}\text{C}$ -NMR kwasów fulwowych A i huminowych B gleby [5]

Fig. 5.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of fulvic A and humic B acids from soil [5]

wierające ten pierwiastek grupy funkcyjne (rezonans w zakresie 50—100 ppm). Cechą właściwą ligninom jest poza tym intensywny rezonans, charakterystyczny dla węgla aromatycznych (110—160 ppm), głównie przy 150 ppm, obejmujących węgle pierścieni aromatycznych związane z tlenem (grupy fenolowe i metoksyłowe). Inną cechą widm NMR lignin jest brak wyraźnego rezonansu w zakresie 0—50 ppm (struktury alifatyczne) [2].

Gleby. Także kwasy huminowe i fulwowe gleby dają charakterystyczne widma NMR (ryc. 5). Prawie we wszystkich widmach dominują sygnały, których źródłem są węgle pierścieni aromatycznych (110—160 ppm) oraz grupy karboksylowe (160—190 ppm). Inne sygnały pochodzą od węgla grup parafinowych (0—50 ppm), grup metoksyłowych, eterowych, węglowodanów (50—110 ppm) oraz grup karboksylowych (190—220 ppm). Jak widać, widma te różnią się między sobą co do „aromatyczności”, która waha się między 21 a 73%. Interesującą obserwacją dla widm kwasów huminowych jest występowanie wyraźnego sygnału dla węgla grup parafinowych, przy czym względna intensywność tego rezonansu waha się w granicach 7,1—36%. Sygnały w tym samym zakresie występowały także w widmach kwasów huminowych z osadów wodnych, wydaje się więc, że kwasy huminowe pochodzące z obydwóch środowisk mają to samo źródło części alifatycznej, tj. resztki pochodzące z glonów oraz mikroorganizmów [8].

„Aromatyczność” kwasów huminowych, określona za pomocą metod chemicznych, osiągała wartość 61 do 100% [8]. Wydaje się jednak, że me-

tody chemiczne przedstawiały nadmiernie te wartości, gdyż podczas procesu degradacji struktury alifatyczne mogły być całkowicie utlenione do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Wartości otrzymane z widm NMR wydają się być dokładniejsze. Widma NMR kwasów fulwowych różnią się wyraźnie od widm kwasów huminowych. Kwasy fulwowe wykazują wyraźniejszy rezonans przy 175 ppm (węgle grup karboksylowych i amidowych). Zawierają one ponadto więcej węgla grup eterowych oraz więcej węglowodanów (ryc. 5A). Najbardziej jednak uderzającą różnicą między widmami NMR kwasów fulwowych i huminowych jest większa zawartość w tych drugich struktur parafinowych. Poza tym rezonans w zakresie tych struktur w przypadku kwasów huminowych występuje najsilniej przy 30 ppm, w przypadku zaś kwasów fulwowych — przy 50 ppm (ryc. 5B). Wydaje się to wskazywać, że struktury parafinowe nie są identyczne w obydwóch związkach. Przesunięcie chemiczne 50 ppm jest charakterystyczne dla węgla, które są w pozycji  $\alpha$  do elektronów takich grup jak fenolowa, karboksylowa, aminowa lub amidowa i struktury parafinowe kwasów fulwowych mogą być połączone z takimi właśnie grupami.

Widma NMR kwasów huminowych nie wykazują bardzo często rezonansu przy 150 ppm, charakterystycznego dla grup fenolowych [8]. Ilość tych grup, oznaczona za pomocą metod chemicznych, jest dużo większa niż by to wynikało z powierzchni sygnału widm NMR przy 150 ppm. Stosunkowo słaba intensywność tego rezonansu może być wytłumaczona w różny sposób. Po pierwsze, podczas oznaczania metodami chemicznymi mogła być wykazana nadmierna ilość grup fenolowych, zwłaszcza że określa się je zwykle jako różnicę między całkowitą kwasowością a ilością grup karboksylowych. Stąd mogą wynikać pewne niedokładności, zwłaszcza gdy oznacza się całkowitą kwasowość w strukturach tak złożonych jak kwasy huminowe. Po drugie, sygnały występujących w preparatach wolnych rodników mogłyby interferować z sygnałami w zakresie grup fenolowych [5].

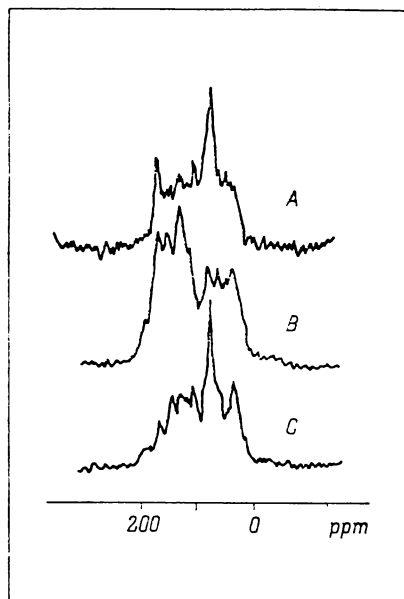
Reasumując, kwasy fulwowe i huminowe prawie wszystkich rodzajów gleby wydają się zawierać dużo struktur aromatycznych, w niektórych jednak przypadkach „aromatyczność” preparatów jest bardzo niska i mogą dominować struktury alifatyczne [6]. Substancje próchnicze osadów lądowych zawierają podobne struktury alifatyczne jak substancje próchnicze osadów morskich. Podobieństwo takie może wskazywać na to, że źródło ich w obydwóch przypadkach może być takie samo, tj. że są to resztki pochodzące z glonów i mikroorganizmów żyjących w glebie [5]. Ponadto struktury aromatyczne substancji próchnicznych wydają się być inne od struktur aromatycznych lignin. Małe ilości pierścieni aromatycznych, połączonych z grupami fenolowymi lub metoksyłowymi mogą wskazywać, że ligniny są rzeczywiście źródłem części aromatycznej substancji próchnicznych, podlegają one jednak zasadniczym zmianom, pod-

czas których grupy te ulegają eliminacji, prawdopodobnie w wyniku procesów oksydacyjnych [5].

Ponadto ilość grup karboksylowych, określona za pomocą NMR, bardziej koreluje z całkowitą kwasowością niż z ilością grup karboksylowych, określanych za pomocą metod chemicznych. Może to być wynikiem interferencji sygnałów grup karboksylowych z sygnałami pochodzącymi od innych grup, takich jak grupy amidowe czy estrowe [5]. Nie można również wykluczyć, że przy oznaczaniu chemicznym grup karboksylowych popełnia się błędy i w przypadku gdy wykazuje się za niską ilość grup karboksylowych, tym samym określa się błędnie ilość grup fenolowych, gdyż, jak wspomiano, ilość grup -OH oznacza się jako różnicę między całkowitą kwasowością a ilością grup karboksylowych [5].

**Torf.** Substancje próchniczne stanowią główny składnik materii organicznej torfu. Tworzy się on w osadach, w których poziom wody sięga wierzchołka profilu lub też jest niewiele niższy i w którym dostępność tlenu dla organizmów degradujących materię organiczną jest ograniczona. W związku z tym dominują tam warunki beztlenowe, degradacja materii organicznej jest wolniejsza niż w glebie i jest ona zachowana lepiej [5].

W widmach NMR kwasów fulwowych torfu dominują sygnały charakterystyczne dla wielocukrów i kwasów poliuronowych, dlatego też są one podobne do widm tych substancji pochodzących z osadów



Ryc. 6. Widma  $^{13}\text{C}$ -NMR kwasów fulwowych A, huminowych B oraz humin C torfu [5]

Fig. 6.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of fulvic A and humic B acids and humins C from peat [5]

wodnych (ryc. 6A). Dodatkowy rezonans przy 130 oraz 150 ppm wskazuje na obecność węgla pierścieni aromatycznych oraz węgla związanych z tlenem, pochodzących prawdopodobnie z reszt ligninowych. W kwasach

fulwowych z torfu dominują więc wielocukry, a struktury aromatyczne występują w małej ilości [5].

Widma kwasów huminowych pochodzących z torfu różnią się wyraźnie od widm kwasów fulwowych pochodzących z tego samego materiału (ryc. 6B) [5]. Obserwuje się w nich silny rezonans (110—160 ppm), którego źródłem są węgle pierścieni aromatycznych, przy czym najsilniejszy rezonans zauważa się przy 130 ppm, nieco zaś mniejszy przy 150 ppm, ten ostatni jest charakterystyczny dla lignin. W przeciwieństwie do widm kwasów huminowych gleby kwasy huminowe torfu odznaczają się wyraźnym rezonansem charakterystycznym dla węgla związanych z tlenem. Także obszar charakterystyczny dla związków aromatycznych różni się od kwasów huminowych gleby, co sugeruje, że kwasy huminowe torfu mogą być strukturalnie różne od kwasów huminowych gleby.

Rezonans charakterystyczny dla struktur pochodzących z lignin występuje także przy 130 i 120 ppm (struktury aromatyczne) oraz 55 ppm (węgle grup metoksyłowych). Rezonans przy 55 ppm jest w przypadku kwasów huminowych torfu wyraźniejszy niż w przypadku kwasów huminowych gleby, co pozwala przypuszczać, że pierścienie aromatyczne kwasów huminowych torfu zawierają więcej grup metoksyłowych. Węglowodany oraz węgle struktur alifatycznych powiązane z tlenem wydają się nie być istotnymi składnikami kwasów huminowych torfu. Rezonans przy 90 ppm, charakterystyczny dla węgla parafinowych i występujący w widmach kwasów huminowych gleby i osadów wodnych, zauważany jest także w kwasach huminowych torfu. Wydaje się, że, podobnie jak i w przypadku gleby oraz osadów wodnych, jego źródłem są resztki pochodzące z glonów i mikroorganizmów. Rezonans charakterystyczny dla grup karboksylowych jest w przypadku kwasów huminowych torfu mniejszy niż w przypadku tych kwasów w glebie, co wskazuje, że kwasy huminowe torfu są mniej utlenione. Stosunek atomowy H:C jest z reguły równy 1,1 lub mniejszy, co podkreśla wysoką aromatyczność kwasów huminowych torfu.

Widma NMR humin torfu wykazują silny rezonans przy 72 i 105 ppm (ryc. 6C), co pozwala przypuszczać, że istotnymi składnikami tych substancji są nie rozłożone resztki roślin o charakterze wielocukrów, przede wszystkim zaś celuloza [5]. Wyraźny rezonans występuje także w przedziale 0—50 ppm (związki parafinowe) oraz 110—160 ppm (związki aromatyczne). W widmach NMR humin torfowych obserwujemy także rezonans węgla grup karboksylowych, amidowych oraz karbonylowych, chociaż jest on mniejszy niż w przypadku kwasów huminowych, przy czym wydaje się, że grupy karboksylowe są w przypadku humin torfowych związane ze strukturami parafinowymi. Duża zawartość struktur o charakterze parafinowym pozwala przypuszczać, że również i w tym



przypadku ich źródłem są resztki glonów lub mikroorganizmów żyjących w tym środowisku [5].

Reasumując, huminy pochodzące z torfu wydają się składać z co najmniej trzech frakcji: resztkowych węglowodanów pochodzących z nie rozłożonej materii roślinnej, struktur aromatycznych, których źródłem są resztki lignin oraz struktur parafinowych, pochodzących z resztek glonów i mikroorganizmów. Jak zaznaczono, procesy utleniania są w torfie słabe i już kilka centymetrów pod jego powierzchnią dominują procesy beztlenowe. Dlatego torf zawiera duże ilości nie rozłożonych lignin i tylko ich niewielka część ulega zmianom w wyniku procesu utleniania. Z tego też względu zarówno kwasy fulwowe, jak i huminowe oraz huminy zawierać mogą zarówno przetworzone, jak i nie zmienione resztki ligninowe. Jest oczywiście trudno stwierdzić za pomocą widm NMR, czy kwasy huminowe lub huminy zawierają zmienione lub też nie przetworzone ligniny. Występowanie silnych sygnałów dla związanych z tlenem węgli pierścieni aromatycznych oraz węgli grup metoksylowych zarówno w kwasach huminowych, jak i huminach wyraźnie świadczy o tym, że nie zmienione resztki ligninowe występują w nich w dużych ilościach. Rezonans ten jest obserwowany w widmach kwasów fulwowych i huminowych gleby. Wydaje się, że warunki beztlenowe, dominujące podczas rozkładu materii organicznej w torfie, są przyczyną, że struktury aromatyczne substancji próchnicznych tego środowiska są podobne do substancji wyjściowych w syntezie próchnicy, głównie zaś lignin [5].

#### LITERATURA

- [1] Barton D. H. R., Schnitzer M.: A new experimental approach to the humic acid problem. *Nature* 198, 1963, 217—218.
- [2] Bartuska V. J., Maciel G. E., Bolker H. I., Fleming B.: Structural studies of lignin isolation procedures by  $^{13}\text{C}$  NMR. *Holzforschung* 34, 1980, 214—217.
- [3] Gonzales Vila F. J., Lentz H., Luedemann H. D.: FT-C13 nuclear magnetic resonance spectra of natural humic substances. *Biochem. Biophys. Res Commun.* 73, 1076, 3, 1063—1070.
- [4] Hatcher P. G., Breger I. A., Mattingly M. A.: Structural characteristic of fulvic acids from continental shelf sediments. *Nature* 285, 1980, 560—562.
- [5] Hatcher P. G., Breger I. A., Dennis L. W., Maciel G. E.: Solid-state  $^{13}\text{C}$ -NMR of sedimentary humic substances: new revelations on their chemical composition. In: *Aquatic and terrestrial humic materials*. Eds. R. F. Christman, E. T. Gjessing; Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 1983, 37—81.
- [6] Hatcher P. G., Maciel G. E., Dennis L. W.: Aliphatic structure of humic acids a clue to their origin. *Org. Geochem.* 3, 1981, 43—48.
- [7] Hatcher P. G., Rowan R., Mattingly M. A.:  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR of marine humic acids. *Org. Geochem.* 2, 1980, 77—85.

- [8] Hatcher P. G., Schnitzer M., Dennis L. W., Maciel G. E.: Aromaticity of humic substances in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 45, 1981, 6, 1089—1094.
- [9] Newman R. H., Tate K. R., Barron P. F., Wilson M. A.: Towards a direct, non-destructive method of characterising soil humic substances using  $^{13}\text{C}$  NMR. *J. Soil Sci.* 31, 1980, 623—631.
- [10] Neyroud J. A., Schnitzer M.: Structure chimique des acides humiques et fulviques du sol. W: *Soil Organic Matter Studies*, vol. II, International Atomic Energy Agency, Wien 1977, 157—169.
- [11] Schnitzer M.: Recent advances in humic acid research. *Proc. Int. Peat Symp.*, Bemidji, Minnesota, October 21—23, 1981, 17—44.
- [12] Schnitzer M., Khan S. U.: *Humic substances in the environment* Marcel Dekker Inc., New York 1972, 327.
- [13] Senesi N., Schnitzer M.: Free radicals in humic substances. In: *Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology*. Vol. 2: *The Terrestrial Environment*; Ed. W. E. Krumbein; Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 1978, 467—481.
- [14] Steelink C., Tollin G.: Free radicals in soil. In: *Soil Biochemistry*. Vol. 1, Eds. A. D. McLaren, G. H. Peterson, Marcel Dekker Inc., New York 1967, 147—169.
- [15] Stevenson F. J., Goh K. M.: Infrared spectra of humic acids and related substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 1971, 471—483.
- [16] Stuermer D. H., Kaplan I. R., Peters K. E.: Source indicators of humic substances and proto-kerogen. Stable isotope ratios, elemental compositions and electron spin resonance spectra. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1978, 989—997.
- [17] Wilson M. A.: Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to the study of the structure of soil organic matter. *J. Soil Sci.* 32, 1981, 167—186.
- [18] Wilson M. A., Barron P. F., Goh K. M.: Cross polarisation  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy of some genetically related New Zealand soils. *J. Soil Sci.* 32, 1981, 419—425.
- [19] Wilson M. A., Goh K. M.: Proton-decoupled pulse Fourier-transform  $^{13}\text{C}$  magnetic resonance of soil organic matter. *J. Soil Sci.* 28, 1977, 645—652.
- [20] Wilson M. A., Pugmire R. J., Zilm K. W., Goh K. M., Heng S., Grant D. M.: Cross-polarization  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy with "magic angle" spinning characterizes organic matter in whole soils. *Nature* 294/5842, 1981, 648—650.

Е. ПАХА

## СТРУКТУРА ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ В СВЕТЕ НОВЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Кафедра микробиологии Силезского университета в Катовицах

### Резюме

Наилучшей техникой применяемой в настоящее время в исследованиях по происхождению и химической структуре гумусовых веществ является магнитный ядерный резонанс (МЯР). Исследования с его использованием значительно расширили наши знания относительно химического состава гуминовых и фильвовых кислот, а также гуминов происходящих

из разных источников. Установлено, что в водных осадениях, а также в почве и торфе гумусовые вещества были составлены из нескольких структурных компонентов, происходящих из по крайней мере двух источников: водных растений в первом случае и сосудистых растений во втором. Фракция, источником которой являются водные растения, преимущественно алифатического характера. Компонент типичный для гумусовых веществ почвы и торфа содержит главным образом ароматические структуры и происходит из лигнинов, что является характерным для сосудистых растений, высокомолекулярного полимера, кумарилового, кониферилового и синапилового алкогелей. Хотя структуры характера парафинов, повсеместно встречаемые в гумусовых веществах водных осадений, содержатся также в гумусе континентальных осадений, однако основным компонентом этих последних являются ароматические структуры. Сверх того спектры МЯР показывают, что ароматические соединения встречаемые в торфе характеризуются высоким содержанием функциональных групп в состав которых входит кислород, чем напоминают лигнины, основные исходные вещества в их синтезе.

J. PACHA

## STRUCTURE OF HUMIC SUBSTANCES IN THE LIGHT OF THE NEWEST RESEARCH

Department of Microbiology,  
Silesian University of Katowice

### S u m m a r y

Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) is a most valuable technique for elucidating the origin and chemical structure of humic substances. Examination of humic matter from a variety of depositional environments has expanded the knowledge of their chemical structural composition. In sedimentary deposits such as soils, peats and marine sediments, humic substances appear to be composed of several structural components that are derived from at least two major sources of plant remains — aquatic plants and vascular plants. One component, presumed to be derived from aquatic plants, has a macromolecular structure that is predominantly aliphatic. Another structural component of humic substances, observed mostly in peats and soils, is the one derived from vascular plant remains. Lignin, the insoluble macromolecular and predominantly aromatic substance that is ubiquitous in vascular plants, is presumed to be the source of this aromatic component of humic substances. Such structures are chemically distinct from those produced by aquatic plants. Though the paraffinic structures that are so common in aquatic sedimentary humic substances are also observed in the terrestrial sediments, the major components of humic substances in terrestrial sediments, are the aromatic structures. The NMR spectra indicate that, in peats, aromatic structures are more highly substituted by oxygen-bearing functional groups, and these structures resemble lignin, their probable progenitor.

*Dr Jerzy Pacha*  
*Katedra Mikrobiologii*  
*Uniwersytetu Śląskiego*  
*Katowice, ul. Jagiellońska 28*

