

HUMINOVÉ LÁTKY, CHARAKTERIZACE A NÁZVOSLOVNÉ DOPORUČENÍ

PAVEL DRAŠAR^a, JOSEF KOZLER^c a OLDŘICH PALETA^b

^a Ústav chemie přírodních látek, ^b Ústav organické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^c MikroChem LKT spol. s.r.o., Přeška 52, 379 01 Třeboň, Česká republika
drasarp@vscht.cz, kozler@mikrochem.cz, paletao@vscht.cz

Klíčová slova: huminové látky, humin, huminové a humové kyseliny, fulvinové a fulvové kyseliny, fulvokyseliny

Huminové látky (dále jen HS; Humic Substances)¹ jsou látky, které jsou známy a využívány pro svou vysokou chemickou a biochemickou aktivitu, neboť jsou schopny svou přítomností výrazně ovlivňovat mnohé chemické a biochemické procesy. Struktura, chemické a fyzikální vlastnosti a biologická aktivita HS jsou stále předmětem intenzivního výzkumu. Tyto parametry jsou závislé na původu HS a způsobu jejich izolace z výchozích (přírodních) surovin. Pro HS existuje určité sjednocující hledisko (jedná se o makromolekulární sloučeniny, řada shodných funkčních skupin, rozpustnost v alkalickém prostředí a omezená rozpustnost v kyselém prostředí, schopnost vázání vícemocných kationtů atd.), ale existuje též řada kvalitativních parametrů (strukturních, fyzikálních, chemických, biologických atd.), v nichž se HS liší, jako důvody jsou buď původ z různých přírodních zdrojů nebo užití různých postupů jejich přípravy.

Obecně je možno říci, že dosavadní výzkum využití HS je založen převážně na empirické bázi. Důvodem jsou chybějící komplexní znalosti o strukturních parametrech HS. Tím je poměrně značně omezeno vyvozování exaktních závěrů a prognóz o principech jejich působení v biochemických a chemických procesech.

Významným zdrojem HS jsou kaustobility – rašelina, lignit a zejména zoxidovaná mladá hnědá uhlí, tzv. oxyhumolity. V České republice jsou jedny z nejkvalitnějších oxyhumolitů na světě. Molekulová hmotnost HS se pohybuje v rozmezí 2 000 až 200 000 g mol⁻¹. Zpravidla bývají v přírodních surovinách hlavní složkou HS humové kyseliny (dříve huminové, dále jen HA), vedlejší složkou fulvové kyseliny (dříve fulvokyseliny, dále jen FA). FA jsou ve vodě rozpustné, HA jsou ve vodě jen omezeně rozpustné a jejich rozpustnost stoupá se zvyšujícím se pH.

HS jsou tvořeny řadou stavebních jednotek, přičemž vedle větších fragmentů ligninu, polysacharidů, jednoduchých cukrů a proteinů mají ve svých molekulách především aromatické polykarboxylové kyseliny, struktury se skupinami –OH, chinony, heterocykly obsahující O a N a různé aminokyseliny. Tyto části molekul jsou propojeny různými můstky (–O–, –NH–, –N=, –CH₂–, –C(=O)–, –S– a také delšími uhlovodíkovými řetězci), jejichž množství je ve velmi rozdílném poměru.

Chemická struktura přírodních HA je velmi složitá. Strukturní vzorce, resp. části strukturních vzorců, jsou konstruovány na základě kvantitativního stanovení základních stavebních jednotek a funkčních skupin. Wilson² publikoval 8 komplexních fragmentů, které předpokládá ze studií huminových látek z jihovýchodní Georgie pomocí NMR. Pro HS pocházející z přírodních zdrojů v ČR nebyla dosud taková studie prováděna, lze však předpokládat vysoký stupeň podobnosti.

Obsah karboxylových a fenolových hydroxyskupin, tzv. aktivního vodíku, se u HS pohybuje v rozmezí 3 až 10 meq g⁻¹ v závislosti na původu uhlíkaté suroviny a způsobu jejího zpracování. Přítomnost chinoidních skupin vysvětluje schopnost HS vázat aminokyseliny, např. vodíkovou vazbou. V chemických a fyzikálních procesech se uplatňuje schopnost HS vázat velmi ochotně ionty a plyny s volnými elektronovými páry. HS se chovají díky svým karboxylovým a kyselým fenolickým funkčním skupinám jako slabě kyselé katexy s vysokou výměnnou kapacitou. Pevnost vazby anorganických kationtů na HS se výrazně liší a je ovlivněna mocností a velikostí hydratačních obalů kationtů.

Částice obsahující HS mají velký vnitřní povrch, jehož dutiny jsou vzájemně pospojovány kanálky, ve kterých se zachycují ionty i molekuly. Ty jsou zde vázány nekovalentními interakcemi. Sorpční vlastnosti umožňují HS vytvářet velmi stabilní agregáty s jíly, např. bentonity a zeolity. Humáty alkalických kovů jsou dobře rozpustné ve vodě.

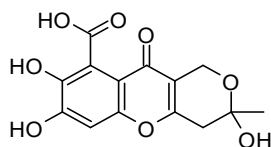
Vzhledem k jejich komplexní struktuře jsou data o jejich biologických účincích omezená, přesto ale ukazují na řadu zajímavých efektů. V roce 2000 schválil Center for Food Safety and Applied Nutrition (US Food and Drug Administration – FDA) humifulvát (produkt získávaný alkalickou extrakcí rašeliny těžené v oblasti Balatonu) jako bezpečné dietetikum (Dietary Ingredient) a povolil prodej těchto preparátů ve Spojených státech³. Podobné látky jsou k dispozici jako dietetika také ve většině států Evropy. Jedná se obvykle o humát (humifulvát) draselný nebo jeho chelát s řadou dalších stopových prvků. Evropská unie povolila přidávání humové kyseliny a její sodné soli do krmiv pro všechny druhy zvířat určených

k produkci potravin⁴, případně jako hnojiva a půdní přípravky^{5,6}. HS se uplatňují i v medicíně a kosmetice⁷.

Humínové látky (HS) nejsou prozatím, stran nomenklatury, kodifikovány na základě názvoslovných doporučení IUPAC. Pokud se obrátíme na angličtinu, která je do značné míry kodifikována zápisem názvů do registru CAS, uvidíme zde termíny: humic substances (HS), humin, humic acids (HA), fulvic acids (FA), fulvic acid, fulvonic acid, fulvic acid a fulvic substances. Ale ani tam to není jednoduché a není to však jednoduché ani v češtině⁸.

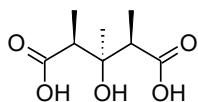
Podívejme se nejprve na anglické termíny. International Humic Substance Society (IHSS) používá termíny Humic a Fulvic Acids⁹. Pokud se týče strukturních předstáv, jsou různorodé¹⁰ a u složitějších látek spíše navozují představu, z jakých komponent se dané látky mohou skládat.

U dalších látek je to složitější. Fulvic acid je v CA citována více než 25 000×, ale její CAS RN 479-66-3 jen 1200× v pracích, které mají vztah k rašelině a rozkladným produktům rostlin. Je spojována s látkou se systematickým názvem 4,10-dihydro-3,7,8-trihydroxy-3-methyl-10-oxo-1*H*,3*H*-pyrano[4,3-*b*]benzo-pyran-9-karboxylová kyselina. PubChem spojuje termín fulvic acid s výše popsanou látkou a ukazuje na 1820 prací a 793 patentů.



4,10-dihydro-3,7,8-trihydroxy-3-methyl-10-oxo-1*H*,3*H*-pyrano[4,3-*b*]benzo-pyran-9-karboxylová kyselina

Podívejme se i na názvoslovně příbuzné termíny. Fulvic acid (necic acid, 2,4-dideoxy-2,4-dimethyl-3-*C*-methylxylarová kyselina) je registrována pod CAS RN 41478-07-3.



2,4-dideoxy-2,4-dimethyl-3-*C*-methylxylarová kyselina

Tato látka je v CA uváděna v 17 pracích, z nichž značná část má souvislost s půdou a huminovými látkami. Termín fulvic acid v PubChem vede na strukturu a název fulvic acid.

Fulvonic acid (CAS RN 11029-39-3, bez struktury a bližší definice) se vyskytuje v CA v 9 pracích, z nichž některé mají vztah k rašelině a rozkladným produktům rostlin. V PubChem termín fulvonic acid zobrazují 3 maďarské patenty související s rozkladem rostlinného materiálu.

Termín fulvic acids je registrován jako CAS RN 308066-67-3, bez bližší definice a není k němu přiřazen

žádný dokument. Fulvic acids vede v PubChem na 758 prací a 45 patentů.

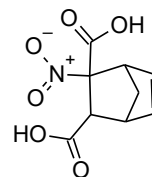
Fulvic substances též jako CAS RN 308066-67-3, Oxi-fulvic acid, Soil organic matter, a není k němu přiřazen žádný dokument. V PubChem vede tento název na 20 citací, souvisejících s rozkladem rostlinného materiálu.

V literatuře se vyskytující termín fulvo acid není v CA registrován, protože je zkracován na FA a týká se huminových látek; usuzujeme, že je ekvivalentem českého fulvokyseliny.

CAS RN 1561845-42-8 má přidělen termín fulvol acetate s jednou citací, přičemž fulvol registrován není a ten, který je součástí fulvol acetate, je norseskviterpen.

Termín humic acids má CAS RN 1415-93-6 (ulmic acids, soil organic matter, humic acid, humic substances) a není k němu přiřazen žádný dokument. Termín je popisován jako: *The brown polymeric product from the decomposition of organic matter, particularly dead plants. This combination of polymers may contain aromatic and heterocyclic structures, carboxy groups, and nitrogen.* Termín je však obsažen v 54 registracích CAS jako součást směsí a vede na 4062 citací. Humic acid vede v PubChem na CAS RN 308067-45-0, které v CAS vede na termín humic acids, nitro-, nitrohumic bez přiřazených citací.

V PubChem je reprezentován jako 2-nitrobicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarboxylová kyselina s 5630 citacemi a 2426 patenty.



2-nitrobicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarboxylová kyselina

Pod termínem humin(s) najdeme v CA 7363 článků, termín ale nemá CAS RN a není definován.

V češtině nalezneme pro huminové látky řadu, po-tažmo, degenerovaných a z letného překladu z angličtiny vzniklých názvů. Nalezneme názvy jako fulvokyseliny, kyselina fulvicová, fulvicová, fulvinová, fulvonová, fulvo-vá aj., podobně nalezneme názvy jako huminová, humová kyselina a to v dílech lidových i akademických.

Terminologie půdních látek je samozřejmě starého data. Zabýval se jí již Amerling v roce 1854 (cit.¹¹, obr. 1) a pokoušel se dát české terminologii určitý řád a souznění s názvoslovím německým.

Přejdeme tedy k názvoslovnému doporučení, které vychází z anglického Humic a Fulvic Acid a z rozdělení huminových látek podle barvy a rozpustnosti¹². Alkalický extrakt půdního vzorku budiž tmavohnědá „směs huminových látek“ a nerozpustný podíl pak černý „humín“ (lat. *humus* – půda). V kyselém prostředí nerozpustná část směsí huminových látek jsou pak černohnědé „humové kyseliny“. Podíl v alkoholu rozpustné minoritní složky

Jestli že jsme pochopili, jak prst povstává, tedy snadno nahlédneme, že jest to směs rozlično-stupenních rozloučenin hmot živočných; prst den co den se mění, vodík uchází a i uhlík v způsobě vody a uhelce.

Dotčené rozličné stupně slují jilmovina (Ulmín), prstovina (Humín), jilmovinec (Ulmínsäure), prstovinec (Humínsäure), zeměkys (Geínsäure), zřídlec (Quellsäure), ssedlinec (Quellsäure), a v tomtěz pořádku jedna hmota z druhé se tvoří; 2 poslední kysy roztekají ve vodě a jsou dílem příčinou, že voda bahnatá a rybní barvu žlutou neb hnědou má; 3 kysy předcházející roztekají toliko tenkrát, když k vodě žiravinu se přidá; ulmín a humín ani vodou ani žiravinami rozpustiti se nedají.

Protož tím slovem prst myslíme si směs hnědých dílem rozpustných, dílem nerozpustných, dílem kyselých, dílem obojetných tlejících hmot, jenž ve vzduchu, světle a vlhku neustále dále se rozlučují a při tom uhlíc č. uhličitec a vodu vydávají.

Obr. 1. Amerlingův text o půdních látkách

humových kyselin je směs „hymatomelanových kyselin“, které jsou hnědé se žlutým nádechem. V kyselém prostředí rozpustná část směsi huminových látek jsou pak „fulvové kyseliny“, jež jsou žluté až hnědožluté (lat. fulvus – hnědožlutý). Doporučujeme termín fulvové kyseliny i tam, kde je dnes používán termín fulvokyseliny. Doporučením termínu humové a fulvové se snažíme udržet souvislost s anglickými termíny humic a fulvic. Zdůrazňujeme použí-

tím množného čísla i fakt, že se jedná o směsi látek, jejichž chemické složení může být proměnlivé, a to i přesto, že mají registrační čísla CAS.

Toto názvoslovné doporučení vychází z per členů názvoslovné komise pro organickou chemii ČSCH (OP a PD) a celoživotního specialisty na dotčenou oblast (JK) a předpokládá, alespoň pro češtinu, utřídění názvoslovných termínů.

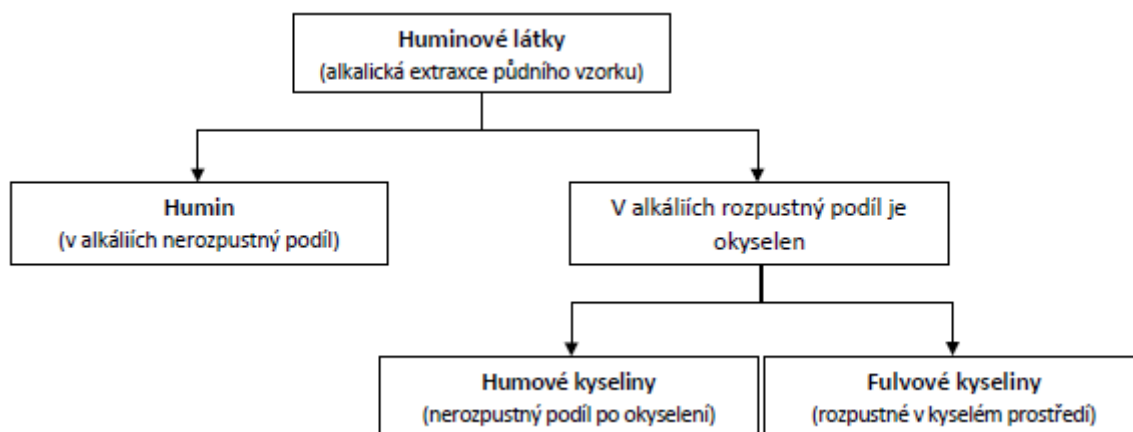


Schéma 1.

LITERATURA

1. Hessen D. O., Tranvik L. J. (ed.): *Aquatic Humic Substances, Ecology and Biogeochemistry*, Springer-Verlag, Berlin 1998.
2. Wilson M. A., Vassallo A. M., Perdue E. M., Reuter J. H.: *Anal. Chem.* 59, 551 (1987).
3. 75-Day Premarket Notifications for New Dietary Ingredients (PDF); <https://www.fda.gov/media/160660/download>, staženo 22. 5. 2023.
4. Nařízení komise (EU) č. 37/2010 ze dne 22. prosince 2009.
5. Rozhodnutí komise (EU) 2016/286 ze dne 1. října 2014.
6. Nařízení komise v přenesené pravomoci (EU) 2022/973 ze dne 14. března 2022.
7. Šmídová H.: *Průzkum aplikací huminových kyselin v medicíně a kosmetice. Bakalářská práce*. Vysoké učení technické v Brně, Brno 2010.
8. Tyl P., Řimnáč M., Špánek R., Štuller J., Linková Z., Kozler J., Antošová B., Váňa V.: *Tvorba ontologie huminových látek*, Technical report No. 1098, Institute of Computer Science, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha 2010; <https://invenio.nusl.cz/record/42373/files/content.csg.pdf>, staženo 22. 5. 2023.
9. <https://humic-substances.org/>, staženo 4. 8. 2022.
10. Jurášek M., Cabalka J., Drašar P.: *Chem. Listy* 117, 547 (2023).
11. Amerling K.: *Lučební základové hospodářství a řemeslnictví. Ku prospěchu čekatelům promyslných škol. Lučba organická*. B. Rohlíček, Praha 1854.
12. Stevenson F.J.: *Humus Chemistry*. John Wiley and Sons, New York 1982.