

# ÜBER DIE BILDUNG DER HUMINSTOFFE

Die Zusammensetzung der organischen Substanz im Boden ist sehr komplex, da nach dem Absterben der in und auf dem Boden lebenden Organismen sehr verschiedenartige organische Stoffe in den Boden gelangen. Diese bestehen aus sehr zahlreichen chemischen Verbindungen.

Es sieht demnach zunächst so aus, als wäre es ein vergebliches Bemühen, die Veränderungen zu studieren, die mit allen diesen in ihrer chemischen Konstitution so verschiedenen Verbindungen vor sich gehen. Außerdem weiß man aus dem Studium der Reaktionen dieser Substanzen, daß sie verschiedene Umwandlungsprodukte ergeben.

Im Hinblick auf die Bildung einer wichtigen Stoffgruppe des Humus, den Huminstoffen, kommt man weiter, wenn man sich zuerst einmal ein Bild davon macht, welche Gruppen von den im Boden befindlichen Substanzen hauptsächlich umgesetzt werden. Es ist zunächst notwendig, von einer allgemeinen Betrachtung auszugehen.

Schematisch lassen sich die Vorgänge, wie in Bild 1 gezeigt, zusammenfassen; hierbei werden selbstverständlich nicht alle Umwandlungsprodukte berücksichtigt, sondern zur Hauptsache nur diejenigen, die bei der Bildung von Huminstoffen von Bedeutung sind.

Die organische Trockensubstanz aller Organismen setzt sich vornehmlich aus Kohlenhydraten und Eiweißstoffen zusammen. Bei Tieren überwiegen die Eiweißstoffe, bei den Pflanzen meistens die Kohlenhydrate. In den Pflanzen ist für unsere Betrachtungen das Lignin ein weiterer Bestandteil. Zahlreiche

Untersuchungen mit den verschiedensten Bestandteilen aus Organismen haben nun gezeigt, daß Kohlenhydrate und Eiweißstoffe von den Mikroorganismen verhältnismäßig rasch abgebaut werden können. Der Abbau des Lignins erfolgt langsamer. Die in den Boden gelangenden Kohlenhydrate und Eiweißstoffe werden also von den Mikroorganismen und in beschränkterem Umfange auch von den tierischen Bodenbewohnern zum Aufbau ihrer eigenen Körpersubstanz verbraucht. So wird eine ursprünglich vorhandene Eiweißart als Nahrung durch Abbau in ihre Bestandteile zerlegt und dann im Stoffwechsel des aufnehmenden Organismus als eine andere wieder aufgebaut. Ähnlich verhält es sich mit den Kohlenhydraten.

Der Stoffwechsel ist der Energielieferant für die Lebensfunktionen. Die Energie wird durch Oxydationen erzeugt; bei diesen Vorgängen entstehen daher Umwandlungsprodukte, die je nach den energieliefernden Prozessen unterschiedlich sind; es werden vorwiegend sauerstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen, wie organische Säuren, oder das Endprodukt der Kohlenstoffoxydation, Kohlendioxyd, sowie aber auch andere Endprodukte des Abbaus, wie Ammoniak, gebildet.

Für das Studium des Humus sind weiterhin noch verschiedene Stoffwechselprodukte der Mikroorganismen von besonderem Interesse; hierher gehören vor allem die angeführten Polysaccharide, die Polyuronsäuren und einige chinoide Stoffwechselprodukte.

Im Verlaufe der Umwandlung der organischen Stoffe im Boden erleidet auch das Lignin einen Abbau (Bild 2).

Die Zahlen geben die Ergebnisse eines Versuches wieder, der mit Weizenstroh bei ca. 90 % relativer Luftfeuchtigkeit und 28° C als Modellversuch durchgeführt worden ist (1). Bei den Abbaureaktionen des Lignins sind die Mikroorganismen nicht in dem Ausmaße beteiligt wie bei dem der Kohlenhydrate und Eiweißstoffe. Nachdem das Lignin, hauptsächlich durch die Tätigkeit der Mikroorganismen, aus dem Verband der es umgebenden Stoffe herausgelöst ist, wird es dem Abbau durch Oxydationsreaktionen zugänglich. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn eine sehr wesentliche Veränderung am Molekül des Lignins stattgefunden hat, wenn nämlich die Anzahl der Methoxylgruppen verringert worden ist. Diese Reaktion erfolgt vermutlich enzymatisch durch die Mikroorganismen, da sie bisher in vitro nur unter viel schärferen Bedingungen gelungen ist. Durch die Spaltung der Methyläther entstehen Phenole, deren leichte Oxydierbarkeit bekannt ist.

Analysiert man nun nach verschiedenen Zeitabständen die in üblicher Weise mit Schwefelsäure isolierte Ligninfraktion aus den Rotteprodukten, so nimmt der Stickstoffgehalt, d. h. der Einbau stickstoffhaltiger Verbindungen mit der Abnahme des Methoxylgehaltes zu.

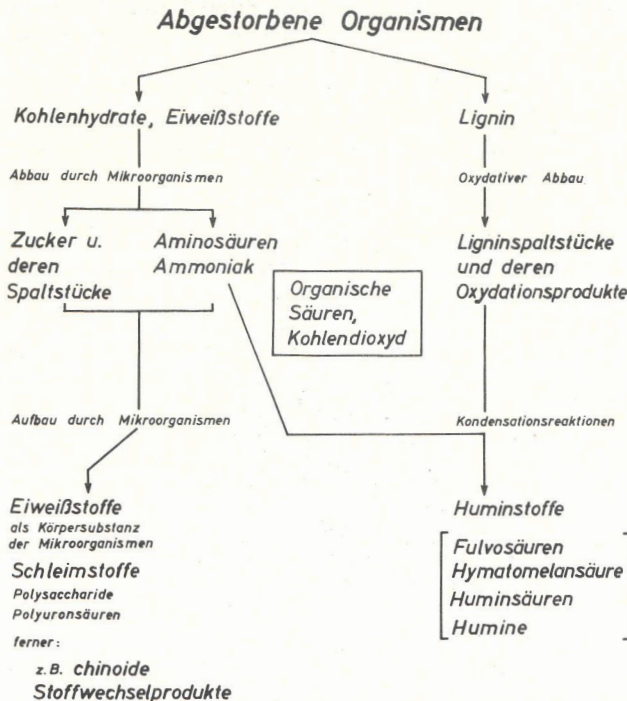


Bild 1: Schematische Darstellung der Umsetzung der wichtigsten organischen Stoffe im Boden.

Phenoläther reagieren bekanntlich unter den in der Natur gegebenen Temperatur- und pH-Bedingungen nicht mit den in diesem Falle möglichen Stickstoffverbindungen. Dieses vermögen nur Chinone, die durch Oxydation der Phenole entstanden sind. Durch systematische Untersuchungen der Stoffklasse der Phenole und Chinone haben wir einen Einblick in die bei der Oxydation ablaufenden Reaktionen erhalten. Im Laufe dieser Untersuchungen sind wir auf Reaktionsmöglichkeiten aufmerksam geworden, die beim Studium der Bildung der Huminstoffe bisher noch keine Berücksichtigung erfahren haben, und über die an anderer Stelle berichtet werden soll.

Als stickstoffhaltige Verbindungen für die Bildung der Huminstoffe kommen hauptsächlich Ammoniak, Aminosäuren und Eiweißstoffe in Betracht. Von den aus Böden isolierten Huminsäuren lassen sich daher auch, je nach Bildungsbedingungen, Aminosäuren in verschiedenen Mengen abspalten.

Nach dem bisher Gesagten können Huminstoffe entstehen, indem die im Laufe der Oxydation von Lignin entstehenden Verbindungen mit Ammoniak, Aminosäuren oder Eiweißstoffen kondensieren. Da der Einbau stickstoffhaltiger Verbindungen schrittweise vor sich geht, besteht ein kontinuierlicher Übergang von Lignin, über dessen Abbauprodukte mit steigendem Stickstoffgehalt, zu den Huminsäuren. Hierfür sprechen ausführliche, von uns durchgeführte Untersuchungen (1).

Der aufgezeichnete Weg ist nur einer der möglichen, nach den bisherigen Erkenntnissen wahrscheinlich jedoch der wichtigste. Viele Befunde sprechen dafür, daß auch über die Zucker bzw. deren Spaltprodukte, über einige Aminosäuren wie insbesondere über chinoide Stoffwechselprodukte der Mikroorganismen noch weitere Bildungsmöglichkeiten bestehen. Die anderen Wege sind in dem angegebenen Schema nicht erwähnt.

Von der stofflichen Seite her können wir nach SCHEFFER die Huminstoffe in die bereits in Bild 1 angegebenen, verschiedenen Säuren und Humine einteilen, während die anderen dort aufgeführten Substanzen

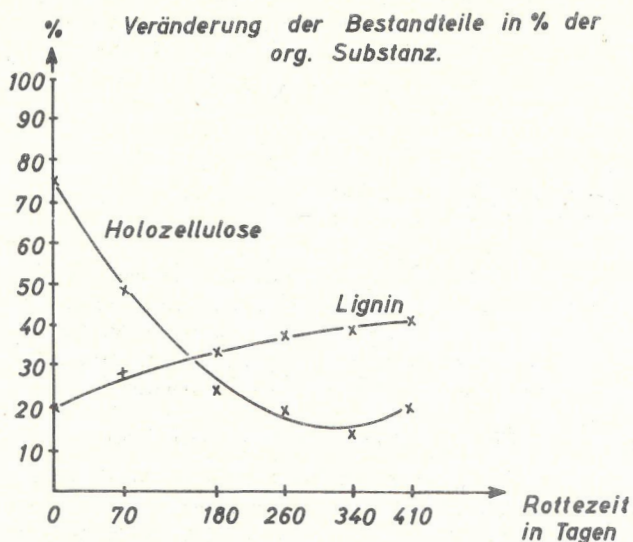


Bild 2: Relative Abnahme der Holozellulose und relative Zunahme des Lignins während der Verrottung.

### Ligninbausteine

### Modellsubstanzen

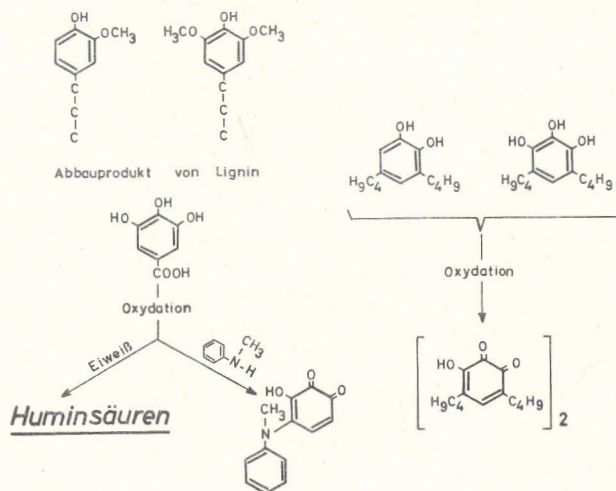


Bild 3: Bildungsmöglichkeiten der Huminsäuren aus Lignin.

zu den Nichthuminstoffen gehören. Alle diese Stoffe sind Bestandteile des Humus.

Mit der Bildungsmöglichkeit von Huminstoffen aus verändertem Lignin, d. h. aus phenolischen Verbindungen als Modellsubstanzen, haben sich schon vor ca. 30 Jahren zuerst ELLER (2) und dann ERDTMAN (3) und nach diesen auch verschiedene andere Autoren (4) beschäftigt. In den meisten Fällen sind Di- bzw. Triphenole wie Hydrochinon, Brenzcatechin, Pyrogallol u. a. in alkalischen Lösungen zwischen pH 9 und 11, in Natronlauge oder Ammoniak oxydiert worden. Die starke Alkalität entspricht aber keineswegs den in der Natur herrschenden Bedingungen. Diesen Untersuchungen haften außer diesem Mangel auch noch andere Unvollkommenheiten in Bezug auf die Endprodukte der Reaktionen an. Wir haben daher zunächst noch einmal ausführlich die Oxydation auch bei verschiedenen substituierten Chinonen untersucht (5), da die Bausteine wie auch die Abbauprodukte des Lignins bekanntlich aliphatische Seitenketten enthalten.

Eine zusätzliche Schwierigkeit, die vorher aus dem Wege geräumt werden mußte, ergab sich daraus, daß die Bausteine des Lignins bzw. deren Abbauprodukte Äther verschiedenartiger Phenole sind. Es war noch die Frage zu klären, ob die Umwandlungsreaktionen der verschiedenen, möglichen phenolischen Verbindungen auf verschiedenen Wegen verlaufen oder ob eine Vereinfachung dadurch möglich ist, daß die Reaktionen an einer Stelle über eine einzige Zwischenverbindung gehen. Ohne auf nähere Einzelheiten einzugehen, dürfte auf Grund der vorhandenen Literatur und eigener Untersuchungen (5) durch das folgende, kurze Schema nach dem augenblicklichen Stand eine Begründung dafür gefunden worden sein, daß zum mindesten ein Teil der Oxydation über eine einzige Zwischenstufe verläuft. Bei verschiedenen Modellsubstanzen konnte diese Zwischenstufe identifiziert werden (Bild 3).

In weiteren Modellversuchen mit möglichen Abbauprodukten des Lignins, die im Boden nachgewiesen sind, ließ sich die letzte Oxydationsstufe ebenfalls fassen.

Dies wäre niemals gelungen, wenn nicht neue Wege zur Herstellung von Modellsubstanzen von Huminsäuren beschrieben worden wären. Durch enzymatische Oxydation derartiger möglicher Abbauprodukte von Lignin (Protocatechusäure, Gallussäure) erhält man bei pH-Werten zwischen 4,5 und 6,5 in Gegenwart von Eiweißstoffen Modelle von natürlichen Huminsäuren (6). Die Bedingungen der Bildung sind somit denen in der Natur weitgehend angepaßt und auch die gebildeten Huminsäuren unterscheiden sich mit den bisher bekannten Methoden nicht von den natürlichen. Es sind ebenfalls Sphärokolloide, sie zeigen das gleiche Verhalten in der Ultrazentrifuge und besitzen ebenfalls das gleiche optische Verhalten im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Teil ihres Spektrums. Die abspaltbaren Aminosäuren entsprechen denen des zugesetzten Eiweißes. Durch diese Untersuchungen gelangten wir auch zu Vorstellungen über den Einbau des Stickstoffs.

Die aufgezeigten Ergebnisse mögen vielleicht den Anschein erwecken, daß die Arbeiten über die Bildungsmöglichkeiten der Huminsäuren aus Lignin zu einem gewissen Abschluß gebracht sind. Es sind jedoch noch verschiedene Fragen offen. So ist noch keine Klärung über den Einbau des „schwer verwertbaren“ oder „heterocyclisch gebundenen“ Stickstoffs in das Molekül der Huminsäuren erfolgt. Es gelang bisher nur, diesen als Indolkörper papierchromatographisch (7) nachzuweisen. Wie diese Indolkörper sich bilden oder woher sie stammen, ist noch unbekannt.

Tatsache ist ferner auch, daß der zunächst „schwer verwertbare, heterocyclisch gebundene“ Stickstoff langsam in eine verwertbare Form übergeführt wird, da er sich sonst im Boden anreichern und der Humus im Verlaufe der Zeit eine ergiebige Quelle für stickstoffhaltige Heterocyclen sein müßte. Vielleicht erhält man bei Untersuchungen über den Abbau der Huminstoffe auch weitere Aufschlüsse über deren Bildung. Der Humus, insbesondere seine Fähigkeit, als „langsam fließende Stickstoffquelle“ zu wirken, wird mit der alten Kraft des Bodens in Zusammenhang gebracht. Die Bearbeitung dieses Problems ist auch für die Grundlagenforschung auf dem Gebiet der organischen Stoffe im Boden eine der wichtigsten Aufgaben. Sie ist infolge der vielen zu beachtenden

Faktoren schwierig. Eine der vielen Voraussetzungen für die Lösung dieses Problems ist jedoch die Kenntnis über die Bildungsmöglichkeiten der Huminstoffe.

#### Schriftumsnachweis

1. SCHOBINGER, U.: Chemische Untersuchungen über die Umwandlung von Weizenstroh — Lignin im Laufe der Verrottung. — Zürich 1957. Diss. v. 1957.
2. ELLER, W. u. K. KOCH: Synthetische Darstellung von Huminsäuren. — Ber. dtsh. Chem. Ges. **53**, (1920) S. 1469—1476.  
ELLER, W.: Studien über Huminsäuren. — IV. Darstellung und Eigenschaften künstlicher und natürlicher Huminsäuren. Liebigs Ann. Chem. **431** (1923) S. 133—161.
3. ERDTMAN, H. G. H.: Studies on the Formation of Complex Oxidation and Condensation Products of Phenols. A Contribution to the Investigation of the Origin and Nature of Humic Acid. — Part I. Studies on the Reactivity of Simple Monocyclic Quinones. Proc. Roy. Soc. Ser. A **143** (1933) S. 177—191.  
ERDTMAN, H. G. H.: Studies on the Formation of Complex Oxidation and Condensation Products of Phenols. — Part II. Coupling of Simple Phenols and Quinones to Diphenyl Derivates. Proc. Roy. Soc. Ser. A. **143** (1933) S. 191—222.  
ERDTMAN, H. G. H.: Phenoldehydrierung. — IV. Über die reaktionsfähigen Stellungen des 4,4-Dimethoxydichinons und die oxydative Kupplung von 4-Äthylpyrogallol. Liebigs Ann. Chem. **513** (1934) S. 240—250.
4. JAMES, T. H., J. M. SNELL u. A. WEISSBERGER: Oxidation Processes. III. The Autoxidation of Hydroquinone and of the Mono-, Di- and Trimethylhydroquinones. — J. Amer. Chem. Soc. **60** (1938) S. 2084—2093.  
FLAIG, W.: Chinone als Modellsubstanzen von Huminsäurevorstufen. — Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkde. **69**, (1955) S. 43—50.  
PLOETZ, Th.: Polymere Chinone als Huminsäuremodelle. — Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkde. **69** (1955) S. 50—58.  
SCHEFFER, F., E. WELTE u. W. ZIECHMANN: Untersuchungen an künstlichen Huminsäuren. — Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkde. **69** (1955) S. 58—65.
5. FLAIG, W., Th. PLOETZ u. H. BIERGANS: Zur Kenntnis der Huminsäuren. XIV. Bildung und Reaktionen einiger Hydroxychinone. — Liebigs Ann. Chem. **597** (1955) S. 196—213.
6. STEINMETZ, A.: Modellversuche zur Beteiligung von Polyphenoloxidasen bei der Bildung natürlicher Huminsäuren. — Braunschweig 1956. Diss. v. 1956.
7. FLAIG, W. u. Th. BREYHAN: Über das Vorkommen von Indolverbindungen in Schwarzerde-Huminsäuren. — Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkde. **75** (1956) S. 132—135.

Wolfgang Flaig und Horst Söchtig

## EINIGE GRUNDLAGEN ZUR FRAGE DER KRÜMELBILDUNG

Die Höhe des Ertrages unserer Nutzpflanzen hängt weitgehend von der physikalischen Beschaffenheit des Bodens ab. Zu dem Problem der Beeinflussung der physikalischen Bodeneigenschaften kann die Grundlagenforschung einige Beiträge liefern. In dieser kurzen Abhandlung kann nur auf einige Befunde aufmerksam gemacht werden.

Die Krümelung eines Bodens wird von dem Verhältnis der gröberen zu den feinsten Anteilen (Tonfraktion) und deren Eigenschaften sowie von der Art und Menge der organischen Stoffe des Bodens

beeinflusst. Von den feinsten Teilchen sind insbesondere diejenigen bedeutend, die kolloide Dimensionen besitzen. Hierher gehören die Tonminerale, ferner einige oxydische Eisen- und Aluminiumverbindungen und bestimmte Formen der Kieselsäure.

#### Wichtige Eigenschaften organischer Kolloide

Unter den organischen Stoffen befinden sich mikrobielle Stoffwechselprodukte wie Schleimstoffe, die nach der heutigen Erfahrung für die Krümelung besonders wichtig sind. Die Chemiker beschreiben sie als fadenförmige Moleküle, deren Verhältnis von