

Kjemisk sammensetning av humus

Av Gunnar Ogner

1. Innledning

Humus finnes i store mengder i naturen, i jord, vann og sedimenter. Allikevel er det stor uvitenhet om den kjemiske sammensetningen. Det naturprodukt som det finnes mest av, vet vi antageligvis minst om, og dette skyldes at humus er blant de mest kompliserte organiske forbindelser vi kjenner.

Figur 1 viser Haworths (1971) modell for en humus. Den har en aromatisk kjerne hvor det er festet ulike grupper. Hvor aromatisk denne kjernen egentlig er, hvis det er en kjerne, eller om de stoffgruppene omkring er humus eller ikke, det er synspunkter som klart kan diskuteres. Oppfatningene er mange og humuskjemien er kanskje i større grad enn andre vitenskaper preget av at jo mindre aktuell kunnskap som foreligger, jo lettere er det å være skråsikker på sin egen tolkning. Men denne modellen gir en idé om hva det kan være.

Ved en proksimat analyse (etter Waksman) kan humus deles opp i fraksjoner etter hvordan stoffgruppene kan ekstraheres. Mengden av proteiner vil ofte være av størrelsesorden 10% og karbohydrater ca. 20%. Det viktige ved en slik analyse er at den største fraksjonen blir en ubestemmelig syrerest. Denne vet vi lite om. Aldersbestemmer en humus, kan en få gjennomsnittsalder på flere hundre år, og noe underlig er det da at humus inneholder så mye karbohydrater som 20%. Disse karbohydratene kan i hvert fall ikke være stivelse eller cellulose.

2. Kjemiske nedbrytninger

De to mest brukte hovedmåtene å få informasjon om humus på er ved organiske reaksjoner og spektroskopi. Jeg skal begynne med organiske reaksjoner og bare ta ett eksempel, nemlig bestemmelse av karbohydrater ved nedbrytninger ved hydrolyse. Ca. 20% av humusen består av polysakkarider, og dette er den største gruppen av kjente stoffer.

Tabell 1. Enkelte av monosakkaridene som frigjøres fra humus etter hydrolyse.

Monosakkarid	Mengde (mol%)
Glukose	39
Mannose	17
Xylose	15
Galaktose	12
Arabinose	6
Rhamnose	5
Rukose	4
Ribose	0,3

Tabell 1 viser de vanligste monosakkaridene som man kan finne i humus etter en hydrolyse (Ogner, 1980a). Disse finnes altså som deler av den høypolymere humusmatriksen i de mengdeforholdene som er gitt. Glukose er det mest av, og manose og xylose kommer deretter. I tillegg til disse vanlige monosakkaridene så finnes det også en rekke sjeldne sukkerarter i humus som en del av polymerene. Disse finnes i mengder 0,3 til 0,02

mol. % (Ogner, 1980b). Som eksempel på slike kan nevnes 4-O-metyl-ramnose, 2,3-di-O-metyl-arabinose, 2-O-metylmanose og 2,4-di-O-metylglukose. Dette er altså mono- og di-metyl-pentoser og -heksoser. Tilsammen er det funnet 27 forskjellige sukkerarter av denne type i en norsk råhumus. Ti av disse har tidligere ikke vært beskrevet som produkter i naturen.

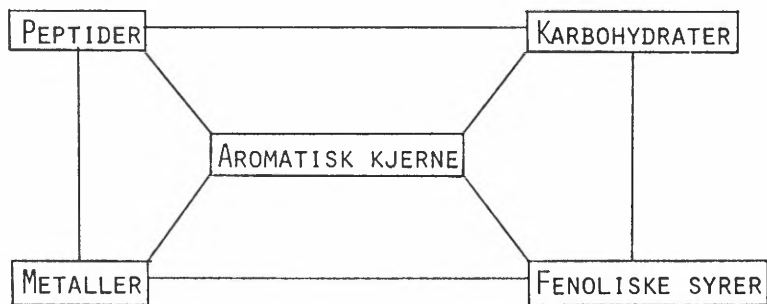
Vanligvis så er det slik at de fleste polysakkarider ikke inneholder noen O-metyl-monosakkarider, men når de er der, så er det vanligvis bare ett O-metyl-monosakkarid tilstede i polysakkaridet. Slik er det i polysakkarider fra alger, bakterier og sopper. En foreløpig konklusjon er, når vi finner 27 forskjellige av disse stoffene i humus, så betyr det klart at karbohydratene i jord består av en blanding av et stort antall ulike polysakkarider.

Verdifull informasjon om polysakkarider kan man også få ved metylering av polysakkaridene og nedbrytning. Ved denne metyleringsanalysen kan vi få bestemt hvor i polysakkaridkjeden et enkelt sukkermolekyl sitter bundet. Analyse av humus (Ogner, 1980a) gir 35 forskjellige mono-, di- og tri-O-metyl-pentoser og -heksoser. Disse er fordelt som endeenheter, kjedeenheter og forgreningsen-

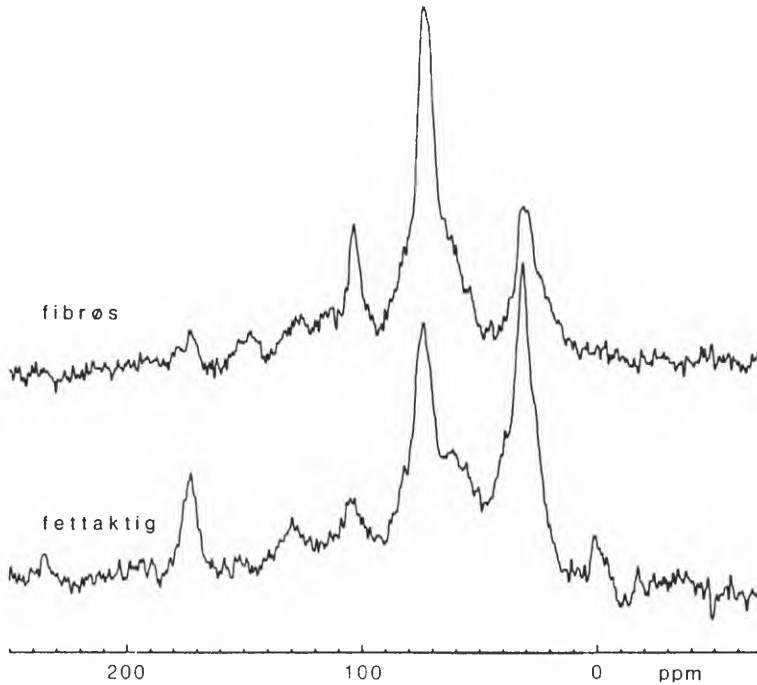
ter i polysakkaridene. Tilsammen er det ca. 40% av sukkerartene som utgjør endeenheter og kjedeenheter og ca. 15% som er forgreningsenheter i humus-polysakkaridene. Konklusjonen blir altså at humus er uhyre komplekst sammensatt i sine polysakkarider. Tenker vi oss et slags gjennomsnittlig polysakkarid så vil det være meget høyt forgrenet og det vil være ganske tett forbundet med de øvrige humusstoffer. Et gjennomsnittlig polysakkarid kan bestå av 34 aldoseenheter, 27 O-metyl-sakkarider og i tillegg aminosukkerer, ketoser og uronsyrer. Disse siste har jeg ikke kommet inn på i det hele tatt. Hvis man undersøker andre stoffgrupper enn karbohydrater, så får man stort sett et tilsvarende komplisert bilde.

3. Spektroskopiske metoder

De tradisjonelle spektroskopiske metodene i synlig lys, ultrafiolett lys eller i infrarødt, gir lite informasjon fordi spektrene er ganske konturløse. Kjernespinnesonans er noe mer interessant. ^1H -spekteret gir et kraftig signal for alifatisk bundet hydrogen. Det er meget lite signal for aromatisk hydrogen. Så allerede nå kan en stille spørsmålsteget ved den aromatiske kjernen som vist i figur 1. ^{13}C -kjernespinnesonans, gir enda bedre



Figur 1. Skjematisk beskrivelse av huminsyre.



Figur 2. CP MAS ^{13}C , NMR-spektra av to råhumustyper.

spektra. Her påvises relativt skarpe signaltopper for alkaner, for karbon bundet til oksygen og for aromatiske karboner. Det vises også ketoniske grupper, altså karbon bundet til oksygen, slik som vi kan finne dem i karboksylgrupper og f.eks. proteiner.

Figur 2 viser et ^{13}C -spekter av et fast humuspreparat (Ogner, 1985). Det er finmalt råhumus i pulverform, der det ikke er gjort noen spesielle inngrep i det hele tatt, bortsett fra å vaske humusen på forhånd. Her er det vist en sammenligning mellom to forskjellige humustyper, fibrøs og fettaktig råhumus. Det en skal merke seg er signalene for alkankjedene i spekteret ved 30 ppm. Vi ser at fettaktig humus har et mye høyere signal enn fibrøs humus. Om det er noen sammenheng mellom det kraftige signalet på det stedet

hvor alkankjeder (fettstoffer) pleier å være, og det at vi kaller humusen fettaktig er ikke kjent, men det er interessant å registrere uten at det skal tillegges for mye vekt her. Vi ser også at det er mere karbohydrater i fibrøs humus enn i fettaktig (signalene ved 170–105 ppm). Aromatiske signaler er det lite av, men karbonylgrupper vises ved 180 ppm.

Det bør presiseres her at slik som spektrene er presentert, så gir de ikke noe kvantitativt bilde. Det kan være en del organisk karbon som enten ikke bestemmes i det hele tatt f.eks. karbon bundet til oksygen, eller som bestemmes i for små mengder.

Hvis vi allikevel aksepterer at spektrene gir et noenlunde rimelig bilde av fordelingen av ulike karbonatomer i humusen, så går det helt klart fram at det er den

alifatiske delen som er den dominerende. Det er ikke den aromatiske. Og igjen kommer vi da inn på den tradisjonelle oppfatningen som vist i figur 1, nemlig at humus er aromatiske forbindelser og består av en aromatisk kjerne. Det er slett ikke sikkert at dette er riktig.

Det er også andre isotoper enn hydrogen og karbon som kan måles med kjernespinnesonans. F.eks. ^{31}P , altså fosfor bundet i humus. Slike spektra viser organisk bundet fosfor som fosforsyrer. Dette er stoffgrupper som tidligere ikke var kjent eksisterte i humus. Fosfat-estere og fosfat-diestere bundet i humusmolekylet påvises også.

4. Konkluderende bemerkninger

Jeg skal avslutte med noen få bemerkninger om hvordan en kan arbeide med humus. Det er lett nok å gå ut og hente inn en prøve av jord, men så begynner straks problemene. Skal en få gjort noe med humusstoffene, må en i første rekke isolere dem fra andre stoffer i jorda, f.eks. mineralmaterialet. Allerede i 1786 og i begynnelsen av 1800-tallet begynte en å ekstrahere humus med lut og dette har en fortsatt med helt opp til våre dager. Lutekstraksjon er på ingen måte en god metode, men det er den eneste virkelig effektive metoden. Og det er heller ingen skikkelig ekstraksjonsmetode. Antageligvis så introduseres det en lang rekke hydrolysereaksjoner under ekstraksjonen.

Uten å nevne de mange andre ekstraksjonsmetodene som finnes, så kan en vel bare si det slik at det finnes ingen gode metoder, men den metode en velger må tilpasses det problem som en ønsker å belyse.

På denne bakgrunn er det mye lettere å akseptere de nye spektroskopiske metodene som kjernespinnesonans der en kan arbeide med faste stoffer og på hele prøver uten å måtte ekstrahere eller introdusere kjemiske modifikasjoner før en kan få undersøkt humusmaterialet. Og dette materialet er altså en blanding av en lang rekke forskjellige stoffer i forskjellige molekylstørrelser sammensatt på ulike måter, kort sagt en uhyre kompleks blanding.

LITTERATUR

- Haworth, R. D. 1971. The chemical nature of humus acid. *Soil Sci.* 111, 71–79.
- Ogner, G. 1980a. Analysis of the carbohydrate of fulvic and humic acids as their partially methylated alditol acetates. *Geoderma* 23, 1–10.
- Ogner, G. 1980b. The complexity of forest soil carbohydrates as demonstrated by 27 different O-methylmonosaccharides, 10 previously unknown in nature. *Soil Sci.* 129, 1–4.
- Ogner, G. 1985. Ikke publiserte data.