

**Válasz Hargitai Lászlónak a „Biopolymer –
fémkomplex rendszerek” (I., II., III.) c.
cikksorozatunkkal kapcsolatban közölt
megjegyzéseire**

LAKATOS BÉLA

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest

Meglepetéssel olvastuk HARGITAI LÁSZLÓ megjegyzéseit az Agrokémia és Talajtanban **23.** 313., 505. (1974) és **24.** 121. (1975) megjelent cikksorozatunkkal kapcsolatban, melyek részben abból adódnak, hogy HARGITAI LÁSZLÓ félreértette mondanivalónkat, részben pedig abból, hogy nem tartottuk elfogadhatónak felfogását a huminsavakhoz kapcsolódó fehérjékről.

Így fordulhatott elő, hogy HARGITAI LÁSZLÓ I. dolgozatunk bevezetőjével kapcsolatosan arra a téves következtetésre jutott, hogy „a humuszanyagok nagyobb mennyiségének káros hatása van a mikroelemek-felvehetőségére, ami így általános megfogalmazásban nem fogadható el.” Ezzel szemben I. dolgozatunk 505. oldalának harmadik bekezdésében néhány irodalmi hivatkozással egybekötve mindkét lehetőséget tárgyaljuk, nem döntve egyik mellett sem: „Számos dolgozat és szabadalom jelent meg, mely a mikroelem-trágyázást fémhumátok formájában javasolja megoldani (4, 16, 32, 54, 62, 81, 130, 156). Ezzel szemben az is jól ismert jelenség, hogy humuszanyagokban gazdag talajok, mint a rétláptalaj, tőzegláptalaj, stb. növényeiben — különösen nagyobb pH-értékek-nél, így kalcium-humát jelenlétében — egyes mikroelemek: vas, réz, mangán, esetleg cink és kobalt hiánya lép fel, ami csökkent biológiai értékű termést eredményez (9, 105, 118, 114, 145, 150, 151, 155)”. A káros hatást tehát pontosan körülhatárolt talajtípusok és fémionok esetében tapasztalták.

Ebben a részben, irodalmi áttekintésünk végén azt is megemlítjük, hogy nagy mennyiségű, friss istállótrágya alkalmazása esetén klorózis léphet fel. Ebben a kérdésben is irodalmi adatokra támaszkodtunk, pl. részletesen vizsgálták e kérdést a Szőlészeti Kutató Intézet munkatársai [7], akik azt is megállapították, hogy ha istállótrágyához vízben oldható vasvegyületet tettek, a vasat nehezen oldódó, a növények számára nehezen hozzáférhető formában megkötik a trágya huminsavjai.

Megjegyezzük, hogy tudatában vagyunk a fenti probléma bonyolultságának; számos fizikai és kémiai tényező játszik szerepet a mikroelemek hasznosulásánál, pl. a talaj pH-ja, redoxi potenciája, ioncserélő és redoxi kapacitása, agyagásvány-összetétele, a legkülönbözőbb kelátor anyagok hatása, amelyekre bevezetőnkben rámutattunk, nem szólva a mikrobiológiai tényezőkről, amelyekkel nem is foglalkoztunk.

HARGITAI LÁSZLÓ rovásunkra írja: „Ugyanúgy nem általánosítható az

a megállapítás, hogy a $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -ben a N-ben szegényebb huminsavak oldódnak ki." Ilyen megállapítást sehol sem tettünk, csupán azt szögeztük le, hogy a készthelyi usztatómajori síkláptőzegeből nátrium-pirofoszfáttal nyert huminsavak fehérjében szegényebbek, mint a nátrium-hidroxiddal extraháltak (I. dolgozat 508. o. első bekezdése). Ez az irodalmi adatokkal összhangban van (I. dolgozat 21, 40, 49, 71, 72, 73, 74, 75, 120 irodalmak). Szigorúan különbséget tettünk a nem hidrolizálható nitrogének — melyek integráns részei a huminsavaknak — és a hidrolizálható nitrogének között (I. dolgozat 518. o.). Dr. DÉVÉNYI TIBOR által Beckmann Unichrom aminosav analízátor segítségével végzett aminosav vizsgálatok eredményei szerint (lásd I. dolg. 516. o. 10. táblázat) a nátrium-hidroxiddal extrahált ún. proteohuminsav 30%, míg a nátrium-pirofoszfáttal kivont pirohuminsav csak 3,8% fehérjét tartalmazott. Ezzel összhangban a proteohuminsav infravörös spektrumában 1660 cm^{-1} és 1540 cm^{-1} hullámszámnál megtaláltuk a fehérjékre is jellemző amid I. és amid II. sávot, míg a pirohuminsavnál ezek a sávok nem voltak észlelhetők. Az irodalmi adatok arra mutatnak, hogy ez a jelenség nem egyedi: A humuszanyagokról írt modern könyvében SCHNITZER és KHAN [8] a 34. oldal második bekezdésében a következőket írja:

„The nature of the solutions used for the extraction of humic material may have significant effects on the total nitrogen content and on the nitrogen distribution in acid hydrolyzates. For example, BREMNER [1, 2] found that HA's extracted by 0.5N sodium hydroxide and by 0.1M sodium pyrophosphate (pH = 7) differed markedly from each other in total nitrogen content and in nitrogen distribution after acid hydrolysis, the former having the higher nitrogen content and higher proportion of acid soluble and amino acid nitrogen.” Hasonló eredményekre jutott BUTLER és LADD az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok alapján [3].

HARGITAI LÁSZLÓ következő állítását is cáfolnunk kell: „A nemzetközi szakirodalom és saját idevonatkozó eredményeink szerint $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -ben éppen a nagyobb molekulásúlyú, kondenzáltabb, rendszerint N-ben is gazdagabb huminsavak extrahálhatók.” Ezzel kapcsolatban szeretnénk megjegyezni, hogy HARGITAI LÁSZLÓ sem a nemzetközi szakirodalom, sem saját idevonatkozó munkái konkrét hivatkozásait nem adja meg. Másrészt az I. dolgozat 507. oldalán az I/b táblázatban közölt adatok, melyek G. FERRARI és mtsai-tól származnak [5], a talajokból a szokásos extraháló szerekkel nyert kivonatok Sephadex dextrán gél szűrési módszerrel nyert frakcióinak %-os eloszlását tartalmazzák. Ezek az adatok azt mutatják, hogy a kisebb molekulásúlyú frakciók hányada nagyobb a nátrium-pirofoszfát esetén, mint a nátrium-hidroxidnál. Ehhez hasonlóan BUTLER és LADD [3] a különböző talajminták nátrium-pirofoszfátos extraktumában gélszűrési, valamint ultraibolya és infravörös spektroszkópiai úton nagyobb arányban találtak kisebb molekulásúlyú anyagokat és kevesebb savhidrolizálható nitrogéntartalmat, mint a nátrium-hidroxiddal nyert huminsavaknál.

HARGITAI LÁSZLÓ a legvitathatóbb és félreértelmezhető megállapításunknak azt tartja, hogy a fehérjék (szerinte fehérjeszerű oldalláncok) „kísérőanyagok” a huminsavakban, továbbá szükségtelennek és zavarónak tartja, ezért a proteohuminsav elnevezést.

Amint az I. dolgozat 509. oldalán közöltük, vizsgálataink alapjául szolgált és eddigi kísérleteinkkel összhangban volt a huminsavak felépítésére vonatkozó HAWORTH-féle séma, melyet a szerző és mtsai nagyszámú, kb. 80

különböző talajból, illetve tőzegtől izolált huminsav sokoldalú analitikai és fizikai kémiai vizsgálata alapján állítottak fel és a Tetrahedronban közölték [4]. E sémát SCHNITZER és KHAN fent említett modern könyvében a „Chemical structure of humic substances” c. fejezet 194. oldalán tárgyalásuk alapjául vették:

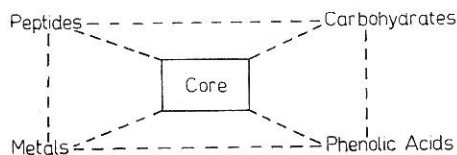


Fig. 5-11. Diagramatic representation of humic acid.

Ezek alapján a fehérjéket, poliszacharidákat stb. csak kísérőknek tekinthettük, melyektől éppen úgy igyekeztünk megtisztítani huminsavainkat, mint a fémzennyezésektől. A szakirodalomban a biopolymereknek mint anyagosztálynak jól definiált csoportjai ismeretesek: fehérjék, poliszacharidák, lipoidok, nukleinsavak stb. Ezekből összetett — az élőszervezetekben is előforduló — jól definiált rendszerek kombinálhatók pl. glykoproteinek, lipoproteinek, nukleoproteinek, stb. Így logikusnak látszott az általunk bevezetett két alkotórészt jelölő elnevezés is. A lipoproteinek például könnyen hidrolizálhatók enzimatikusan az összetevő lipoidokra és proteinekre, a proteinek pedig aminosavakra, a lipoidok összetételüktől függően glicerine és zsírsavakra. A glykoproteinek pedig szénhidráttartalmú fehérjék, ahol a szénhidráttartalmú komponens kovalens kötéssel kapcsolódik a fehérjével [6, 9]. A szénhidrátmolekula 0-glykozidos, vagy N-glykozidos kötéssel kötődik az aminosavhoz. A glykopeptid kötést hasító enzimekkel az ún. glykozidázékkal ezek is összetevőikre hasíthatók. A *proteoglykánokban* az uronsavak kapcsolódnak a fehérjékkel. Ezek analógiájára alkottuk meg a *proteohuminsav* elnevezést, feltüntetve, hogy az anyag két részből tevődik össze: fehérjéből és ehhez kötött huminsavból. A fehérjét sósavas hidrolízissal távolítottuk el, de irodalmi adatok szerint enzimés hidrolízis is lehetséges (I. dolgozat, 71, 72, 73, 74 és 75 irodalmak); a fehérjék aminosav-összetételét is megállapítottuk (I. dolg. 516. o. 10. táblázat). A maradék rész a degradált, hidrolizált huminsav. Ennek nevében jeleztük huminsav eredetét, és azt, hogy hidrolízisen és savas degradáción esett át. Modern nagyműszeres vizsgálataink — infravörös és elektronspinrezonancia mérések — igazolták, hogy a huminsavak alapvető szerkezeti elemei — melyek jelenléte e műszerekkel meghatározható — mind a kiindulási nyersanyagban, a tőzegtben, mind a proteohuminsavakban éppúgy megtalálhatók, mint a hidrolizált huminsavban és így a Haworth-féle sémában a maghoz, tehát a kötésben levő huminsav-részhez rendelhetők. A kísérő proteinek, poliszacharidák, fenolkarbonsavak nem adják ezeket a magra jellemző infravörös és elektronspinrezonancia spektrumot, illetve jeleket.

Ha a proteohuminsavat, mint összetett rendszert tekintenénk huminsavnak, akkor nem tudnánk besorolni a humuszanyagok közé pl. az általunk izolált fehérjementes fulvósavakat. Az általunk ugyanazon tőzegtől nyert proteohuminsavak 30%-os és a pirohuminsavak 3,8%-os, tehát lényegesen különböző fehérjetartalma is mutatja, hogy a proteohuminsavak fehérjetartalmát, de ebből legalább 26,2%-ot nem lehet a huminsav alkotórészének tar-

tani. Ez a 26,2%-nyi tartalom fehérje természetű, és nem huminsav, még ha ezzel szorosan, hidrogénhid vagy kovalens kötéssel kapcsolódva fordul is elő a természetben. A természetes „humuszanyagkomplexum” ezen kívül más alkotókat, poliszacharidákat, fenolkarbonsavakat, fémeket, sőt ezzel mint hidakkal kapcsolt anyagásványokat stb. is tartalmazhat. Nyilvánvaló, hogy mindezeket a kísérőket éppúgy, mint a fehérjetartalmat nem tekinthetjük huminsav természetű egyszerű anyagsoportnak, csak összetett rendszernek.

Felfogásunkat jól alátámasztja STEFANOVITS legújabban megjelent, régi hiányt pótló, alapvető és modern tudományos szemléletű „Talajtan” c. egyetemi tankönyve [10], melyben a 65–78. o. foglalkozik a talaj szerves anyagaival. Ebben megállapítja, hogy a talaj élettelen szerves anyagát az alkotóelemek alapján három csoportba lehet osztani:

1. Nem humusz anyagokra, mint fehérjék, aminosavak, szénhidrátok, lignin, viaszok, zsírok, gyanták, kitin.
2. Új képződményekre: enzimek, poliuronidok.
3. Humuszanyagokra, mint a fulvósavak, huminsavak, (hymatomelánsav, barna- és szürke huminsav) humin és humuszszen.

A szerző tehát logikusan szintén a nem humusz anyagok közé sorolja a fehérjéket, aminosavakat, szénhidrátokat. A huminsavakról pedig a 67. oldal közepén a következőket írja: „Alkotóelemeik közt a nitrogén minden esetben megtalálható és valószínű, hogy a huminsav magjának heterociklusos alkotóelemébe épül be. Átlagosan 56 % szenet, 36 % oxigént, és kb. 4 % nitrogént tartalmaznak, de a földrajzi övezetek és a talaj típusa szerint összetételük változhat.” Ezért nem vettük figyelembe HARGITAI LÁSZLÓ rendszertani felfogását, s így nem hivatkoztunk munkáira.

A hymatomelánsav elnevezést, amint az az I. dolgozat 509. oldalán szereplő előállítási módból is látható, klasszikus ismerve alapján használtuk, a fermentációs jelző pedig a részletesen leírt előállítási körülmények rövid összefoglalója.

HARGITAI LÁSZLÓ kifogásolja, hogy a humuszra vonatkozó hazai irodalmat nem idéztük. Ezt a dolgozatsorozatunk folytatásában, a megfelelő részeknél óhajtjuk megtenni.

Ami pedig HARGITAI LÁSZLÓ szerint dolgozataink talajtani vetületű megállapításait illeti, hangsúlyozni szeretnénk, hogy vizsgálataink fizikai és kémiai alapkutatás jellegűek, talajtani következtetéseket nem vontunk le ezekből. Reméljük, hogy a talajtannak foglalkozó szakemberek megteszik ezt, mint pl. GYŐRI DÁNIEL, aki II. dolgozatunk angol fordításának lektori véleményében megállapította, hogy: „A dolgozat fontos tudományos eredménye az a megállapítás, hogy a háromértékű (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) kationok koncentrációjának növelésével a humuszanyagok molekulásúlya exponenciálisan növekszik, míg a kétértékű kationok (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+}) hatására lineáris a növekedés. A háromértékű kationok hatása nagyobb, mint a kétértékűeké és fokozottabb már kisebb koncentráció esetén is. Ennek a hatásnak a talaj vízálló szerkezete szempontjából van jelentősége, mivel a fenti kationok nagyrésze a talajban megtalálható.”

Összintén örülnénk, hogy ha a jövőben minél több alapkutatási eredményünk kerülne gyakorlati hasznosításra.

Irodalom

- [1] BREMNER, J. M.: The nature of soil-nitrogen complexes. *J. Sci. Food Agric.* **3**. 497—500. 1952.
- [2] BREMNER, J. M.: Studies on soil humic acids. I. The chemical nature of humic nitrogen. *J. agric. Sci.* **46**. 247—256. 1955.
- [3] BUTLER, J. H. A. & LADD, J. N.: Effect of extractant and molecular size on the optical and chemical properties of soil humic acids. *Aust. J. Soil Res.* **7**. 229—239. 1969.
- [4] CHESHIRE, M. V. et al.: Humic acid. II. Structure of humic acids. *Tetrahedron.* **23**. 1669—1682. 1967.
- [5] FERRARI, G., DELL'AGNOLA, G. & MAGGIONI, A.: The contribution of gel-filtration to the characterization of soil humic substances. *Studies about Humus. Trans. Intern. Symp. Humus et Planta IV. Prague. Sec. B.* 117—120. 1967.
- [6] GOTTSCHALK, A.: Definition of glycoproteins and their delineation from other carbohydrate protein complexes. In: *Glycoproteins.* Elsevier. Amsterdam. 1966.
- [7] SÁROSI, D.-né, DIÓFÁSI, L. & TÖTÖS, Gy.-né: Szőlőültetvények vasellátása és az istállótrágyázás. *Szőlő- és Gyümölcstermesztés. I.* 75—85. 1966.
- [8] SCHNITZER, M. & KHAN, S. Ú.: *Humic substances in the environment.* Dekker. New York. 1972.
- [9] SPIRO, R. G.: Glycoproteins. *Ann. Rev. Biochem.* **39**. 599—999. 1970.
- [10] STEFANOVITS, P.: *Talajtan. Mezőgazd. Kiadó. Budapest.* 1975.

Érkezett: 1976. január 20.