

POZNATKY O HUMÍNOVÝCH KYSELINÁCH

Literárny prehľad spracoval: Ing. Gejza Szanyi

Humínové látky sú prírodné organické zlúčeniny vznikajúce chemickým a biologickým rozkladom organickej hmoty (ostatky rastlín, živočíchov a pod.) a syntetickou činnosťou mikroorganizmov. Prírodzene sa vyskytujú hlavne v sedimentoch, zeminách, rašeline, hnedom uhlí, lignite a niektorých ďalších materiáloch (Stevenson, 1982, Veselá et al. 2005). Obsah humínových látok kolíše v prírodných materiáloch od stopového množstva (piesok, íl), cez jednotky percent (bežné zeminy) až po desiatky percent (hnedé uhlie, lignit).

V súčasnosti sa väčšina vedcov prikláňa k názoru, že humínové látky majú pôvod v ligníne. Biodegradáciou lignínu vznikajú polyfenoly, ktoré hrajú pravdepodobne kľúčovú úlohu v procese tvorby a sú považované za prekurzory humínových látok (Peña-Méndez et al. 2005).

Humínové látky vznikajú asociáciou rôznych komponentov zúčastňujúcich sa pri humifikačných procesoch (aminokyseliny, ligníny, pektíny, sacharidy) inter-molekulárnymi silami (donor-akceptor, iónovými, hydrofilnými a hydrofóbnymi). Geografické, klimatické, fyzikálne a biologické podmienky ovplyvňujú mechanizmus vzniku humínových látok (Trckova et al., 2005). Tieto zlúčeniny sa môžu tvoriť rôznym spôsobom a lignín hrá dôležitú úlohu vo väčšine týchto procesov (Burdon, 2001, Davies et al., 2001). Organická hmota humínových látok pozostáva hlavne zo zmesi rastlinných a mikrobiálnych zložiek a tých istých zložiek v rôznom stupni rozkladu (zmes rastlinných a mikrobiálnych sacharidov, bielkovín, lipidov a čiastočne degradovaných lignínov, tanínov, melanínov, atď.) (Burdon, 2001). Teda humínové látky predstavujú najbežnejšie formy organického uhlíka v prírodnom prostredí.

Humínové látky sa delia na základe ich rozpustnosti v rôznych médiách na tri zložky: fulvónové kyseliny, humínové kyseliny a humín. Humínové a fulvónové kyseliny predstavujú fragmenty humusu rozpustné v lúhoch, pričom humín predstavuje nerozpustný zbytok. Bez ohľadu na zatiaľ neznámu štruktúru humínových látok a značné úsilie o jej objasnenie, je známe, že obsahuje hlavne funkčné skupiny karboxylové, fenolové, karbonylové, hydroxylové, amínové, amidové a alifatické. V dôsledku tejto polyfunkčnosti sú humínové látky jedným z najsilnejších chelatujúcich činiteľov medzi prírodnými organickými látkami (Peña-Méndez et al. 2005).

Využitie humínových látok

V súčasnosti sa humínové látky využívajú predovšetkým v poľnohospodárstve, priemysle, životnom prostredí a medicíne. V poľnohospodárstve významne ovplyvňujú kvalitu a produktivitu pôdy, zlepšujú jej fyzikálne vlastnosti, obsah vlhkosti a úrodnosť (Zhang a He, 2004). Dôležitou vlastnosťou humínových látok je ich schopnosť reagovať s iónmi kovov, oxidmi a minerálnymi látkami obsiahnutými v íloch a vytvárať vo vode rozpustné a nerozpustné komplexy a môžu reagovať s organickými zlúčeninami ako sú alkény, mastné kyseliny, kapilárne-aktívne látky a pesticídy (Islam, 2005). Schopnosť humínových látok vytvárať chelátové komplexy s mikroprvkami a uľahčovať príjem živín rastlinnými bunkami sa využíva pri klíčení a raste rastlín (Vaško et al., 2007). Dôležitú úlohu hrajú humínové látky pri ochrane životného prostredia – vďaka ich schopnosti adsorbovať organické polutanty

z prostredia sa úspešne využívajú pri odstraňovaní týchto kontaminantov z vody, pôdy a kalov (Pacheco et al., 2003).

V poslednom desaťročí sa zvýšil záujem o využitie humínových látok v medicíne a biológii. Prípravky na báze humínových látok sa používajú v súčasnosti v humánnej a veterinárnej medicíne. Hlavnú príčinu zvýšenej pozornosti venovanej humínovým kyselinám je možné vysvetliť ich antivírusovými, profibrinolytickými a estrogénnymi vlastnosťami (Yamada et al., 1998). Schopnosť humínových látok tvoriť chelátové komplexy s ťažkými kovmi (ako kadmium) umožňuje ich využitie pri eliminácii ťažkých kovov zo živých organizmov (Klöcking, 1992) a ich antivírusové, antibakteriálne a antikancerogénne vlastnosti (hlavne fulvónovej kyseliny) (Joone et al., 2003) predstavujú nové možnosti ich medicínskeho využitia.

Vplyv humínových látok na rast a produkčné ukazovatele u zvierat

Humínové kyseliny a ich sodné soli nie sú v EÚ schválené ako kŕmne aditíva, aj keď mnoho autorov potvrdilo vo svojich prácach ich priaznivý vplyv na rast zvierat. Sú zaradené medzi veterinárne prípravky (Anonym, 1999), ktoré sa používajú u koní, prežúvavcov, ošípaných a hydiny pri liečbe hnačiek, dyspepsie a akútnych intoxikácií pre ich ochranný vplyv na mukózu čreva a antiflogistické, adsorpčné, antitoxické a antimikrobiálne vlastnosti. Využitie humínových látok vo výžive zvierat má krátku históriu (Kocabağlı et al., 2002). Zvýšenie intenzity rastu a jatočnej výťažnosti (Roost et al. 1990, Stepchenko et al. 1991, Fuchs et al. 1995, Karaoglu, 2004) a zníženie mortality (Lenk a Benda 1989) boli popísané už dávnejšie. Výsledky mnohých prác potvrdili priaznivý účinok prídavku humínových látok do krmiva a vody na rast a produkčné ukazovatele u hydiny (Bailey et al. 1996, Shermer et al. 1998, Yörük et al. 2004, Demeterová a Šamudovská, 2007). Zvýšenie prírastkov o 5 – 7 % a pokles mortality o 3 – 5 % zistil u brojlerových kurčiat po skrmovaní preparátov na báze rašeliny v koncentrácii 0,25 % v krmive od veku 22 dní Stepchenko et al. (1991).

Kocabağlı et al. (2002) uvádza priaznivý vplyv skrmovania humátov počas obdobia výkrmu na rast a konverziu krmiva. Hmotnosť kurčiat, spotreba krmiva a konverzia krmiva neboli ovplyvnené do veku 21 dní pri prídavku humátov, ale vo veku 42 dní bola hmotnosť kurčiat vyššia a konverzia krmiva signifikantne lepšia v porovnaní s kontrolnou skupinou. Najvyššia hmotnosť bola zistená v skupine kurčiat kŕmených diétou suplementovanou humátmi od 22. dňa veku. Ani celková spotreba krmiva, ani mortalita nebola štatisticky významne ovplyvnená pri skrmovaní humátov.

Prídavok prírodných humínových látok v koncentrácii 0,7 % do kŕmnych zmesí pre brojlerové kurčatá potencoval účinok probiotika *Enterococcus faecium* na rast, konverziu krmiva a index efektívnosti výkrmu (Demeterová a Marišćáková, 2006).

Rath et al. (2006) zistili, že prídavok humínovej kyseliny v koncentrácii 0,5 %, 1 % a 2,5 % do kŕmnych zmesí brojlerových kurčiat viedol k poklesu hmotnosti, zlepšeniu konverzie krmiva, neovplyvnil index dyschondroplazie tíbie a biomechanické vlastnosti kostí a zdravotný stav zvierat. Uvedené koncentrácie humínovej kyseliny neovplyvnili relatívnu hmotnosť orgánov (pečeň, sval, obličky) a krvné ukazovatele.

Prídavok prípravku Humacid 60 (prírodné humínové látky) v koncentrácii 0,5 % u odstavčiat vo veku od 25 do 70 dní priaznivo ovplyvnil hmotnostné prírastky a znížil percento hynutia a v koncentrácii 0,7 % do kompletných zmesí pre brojlerové kurčatá zvýšil intenzitu rastu, znížil spotrebu krmiva a percento hynutia (Vaško et al., 2007).

Slavik (1999) zistil pri sledovaní vplyvu prípravku obsahujúceho humínovú kyselinu v koncentrácii 0,5 až 1% zvýšenie hmotnosti a priaznivý vplyv na konverziu krmiva u prasiatok. Na rozdiel od neho Písaříková a Herzig (2006) pri prídavku 3 % humátu sodného do krmiva zistili u výkrmových prasiat pri porovnateľnom príjme krmiva nižší prírastok, horšiu konverziu krmiva a nižšiu stráviteľnosť živín, čo sa môže pripísať schopnosti humátu vytvárať rôzne typy väzobných interakcií, ktoré môžu ovplyvňovať negatívne rezorpciu živín pri uvedenej koncentrácii.

Suplementácia diét pre nosnice humínovými látkami v koncentrácii 0,1 a 0,2 % viedla k zvýšeniu produkcie vajec, zlepšeniu konverzie krmiva a zníženiu mortality u nosníc. Spotreba krmiva a kvalita vajec nebola prídavkom humátov ovplyvnená (Yörük et al., 2004). Suplementácia kŕmnych zmesí moriek humínovými látkami v koncentrácii 1 % viedla k významnému poklesu hrúbky vrstvy abdominálneho tuku, hoci koncentrácia 0,5 % tento vplyv nemala (Bailey et al., 1996). Nesignifikantný pokles hrúbky abdominálneho tuku po skrmovaní kŕmnych zmesí s prídavkom 0,25 % humátu brojlerovým kurčatám zistil Kocabagli et al. (2002).

V súčasnosti nie je dostatok dôkazov o tom akým mechanizmom humínové látky podporujú rast. Predpokladá sa, že môžu zvýšiť využitie dusíka, fosforu a iných živín vďaka ich chelatujúcim vlastnostiam. Uvedený predpoklad je potrebné overiť u hydiny (Kocabagli et al. 2002).

Shermer et al. (1998) sa na základe výsledkov zistených pri sledovaní vplyvu diét obsahujúcich 0,5 % a 1 % humátov na koncentráciu UMK, aminokyselín a mikrobiálnu populáciu v zažívacom aparáte hydiny, domnievajú, že humáty ovplyvňujú produkciu hydiny cez zmeny mikrofóry v gastrointestinálnom trakte (cékum). Skrmovanie rôznych hladín humátov neovplyvnilo koncentráciu UMK v hrubom čreve.

Humínové látky znižujú pH čreva, vplývajú na kontraktálnu aktivitu hladkej svaloviny, zlepšujú využitie živín a konverziu krmiva, vyvolávajú zvýšenie permeability bunecných membrán a uľahčujú tak transport minerálnych látok z krvi do buniek (Visser, 1973).

Priaznivý účinok humínových látok na metabolizmus lipidov opísali Banaszekiewicz a Drobnik (1994) a Bailey et al. (1996). Po skrmovaní humínových látok krysám došlo k poklesu celkového cholesterolu, celkových lipidov a glukózy a zvýšeniu hladín HDL, globulínov, hemoglobínu, hematokritu a erytrocytov. Bol preukázaný pozitívny vplyv humínových látok aj na metabolizmus bielkovín, minerálnych látok a zlepšenie ochrany organizmu a adaptačné schopnosti u zvierat (Stepchenko et al. 1991). Po použití humínových kyselín, ktoré pokryli otvorené nervové zakončenia v mukóze, bolo u ciciakov s léziami črevnej mukózy pozorované zníženie podráždenosti a reakcie na stresové podmienky (Slavik, 1999).

Skrmovanie humínových látok môže ovplyvniť zloženie črevnej mikrofóry. Niektoré kmene *Eubacteria* a *Actinomycetes* izolované z pôdy sú schopné produkovať antibiotiká (Huck et al. 1991). Preparáty rašeliny majú priaznivý vplyv na ochranu organizmu proti vírusom. Mechanizmus antivírusového účinku spočíva vo viazaní vírusových častíc a zabránení ich adherencii na bunecný povrch. (Schultz, 1965).

Humínové látky môžu zvýšiť aktivitu imunitného systému. Mechanizmus účinku sa spája s ich kapacitou tvoriť zložité sacharidy v tele, ktoré pôsobia ako modulátory intercelulárnych interakcií. Zabezpečujú rovnovážnu aktivitu imunitného systému a zabraňujú neadekvátnej

odpovedi, ktorá môže vyvolať sériu ochorení ako auto-imúnne ochorenie (Riede et al., 1991). Autor uvádza, že humínové látky môžu v podmienkach *in vitro* aktivovať granulocyty, čo vedie k produkcii toxických medziproduktov hlavne peroxidu vodíka.

Humínové kyseliny sú schopné tvoriť ochranný film na mukóze epitelu GIT proti infekcii a toxínom (Kühnert et al., 1991). Makrokoloidálna štruktúra humínových kyselín umožňuje dobrú ochranu mukózy žalúdka a čreva, periférnych kapilár a poškodených buniek mukózy. Výsledkom je znížená alebo úplne znemožnená rezorpcia toxických metabolitov v prípade reziduí škodlivých látok v krmive. Humínové kyseliny zabraňujú nadmernej strate vody črevom, čo sa využíva pri liečbe hnačiek, dyspepsie a pri akútnych intoxikáciách u koní, ošípaných a hydiny.

Záver

Humínové látky predstavujú organické zlúčeniny, ktoré vznikajú asociáciou vysokomolekulárnych látok mikrobiálneho, rastlinného a živočíšneho pôvodu. Sú zaradované medzi organické látky s najsilnejším účinkom vytvárať cheláty. Dostupná literatúra sa zmieňuje o širokom spektre priaznivých vplyvov humínových látok na živý organizmus – od ich stimulujúceho účinku na trávenie a využitie živín, zlepšenie produkčných ukazovateľov (intenzita rastu, konverzia krmiva, index efektívnosti výkrmu) cez ich absorpčné a detoxikačné schopnosti a význam pri prevencii a terapii mnohých ochorení. Rôzne biologické, chemické, fyzikálne a geologické podmienky ich vzniku spôsobujú rôznorodosť ich zloženia, ktoré s ich technickým spracovaním a použitou koncentráciou ovplyvňujú ich biologickú aktivitu, preto je obtiažne porovnávať skutočné pôsobenie prípravkov na báze humínových kyselín pochádzajúcich z rôznych zdrojov. Ďalší výskum bude potrebný pre ozrejmienie ich vlastností a vplyvu na organizmus pre možnosť ich pravidelného využívania vo výžive zvierat.