

VPLYV HUMINOVÝCH KYSELÍN NA VÝROBU KRMÍV, ZDRAVIE A ÚŽITKOVOSŤ ZVIERAT

THE INFLUENCE OF HUMIC ACIDS ON PRODUCTION OF FEED, HEALTH AND ANIMAL PRODUCTION EFFICIENCY

L. Vaško¹, G. Szanyi², J. Jeniková¹

¹*Ústav chémie, biochémie a biofyziky, Univerzita veterinárskeho lekárstva v Košiciach, SR*

²*Humac s.r.o. Košice, SR*

Abstract

The paper investigated humic acids, their chemical properties and biological effects. It also focused on their utilization at increased production of feed with lower content of toxic substances and their influence on productivity and health of animals and treatment of animals and humans.

Key words: humic acids, production of feed, health, productivity of animals

Úvod

Už Egypťania používali rašelinové obklady na liečenie rán. Ľudia už v stredoveku zistili liečivé účinky bahna a vznikli prvé kúpele a začiatky balneoterapie. Pozorovaním chorých zvierat (napr. pri slintačke a krívačke, poranených a s hnisajúcimi ranami), ktoré vyhľadávali bahno, zistili liečivý účinok a využili ich pri liečbe. Bahnové obklady sa využívali i pri liečení vojakov ešte za 1. svetovej vojny. V ľudovom liečiteľstve sa bežne používalo hnedé uhlie pri liečbe gastrointestinálnych ochorení, najmä u ošipáných. Až nedávno výskumy ukázali, že za spomenuté účinky sú zodpovedné najmä huminové kyseliny, čiastočne i fulvonové.

Čo sú huminové kyseliny?

Sú prírodné organické zlúčeniny vznikajúce chemickým a biologickým rozkladom organickej hmoty (najmä rastlín) a syntetickou činnosťou mikroorganizmov. Ich výskyt v prírode je od stopových množstiev (stojaté vody, piesočnaté pôdy, íl) cez jednotky % (liečivé bahná, maštalný hnoj, ornica). Najviac sa vyskytujú v rašeline (10-40%), lignite (10-30%) a v hnedom uhli (až do 40% - Veselá a kol., 2005; Vaško a Vajda, 2006). Najvyšší výskyt je

v oxihumolitoch (50-80%, Vaško a Vajda, 2006). Oxihumolity vznikajú za určitých podmienok (prístup vzduchu a vody) z lignitu alebo z hnedého uhlia.

Do huminových látok patria:

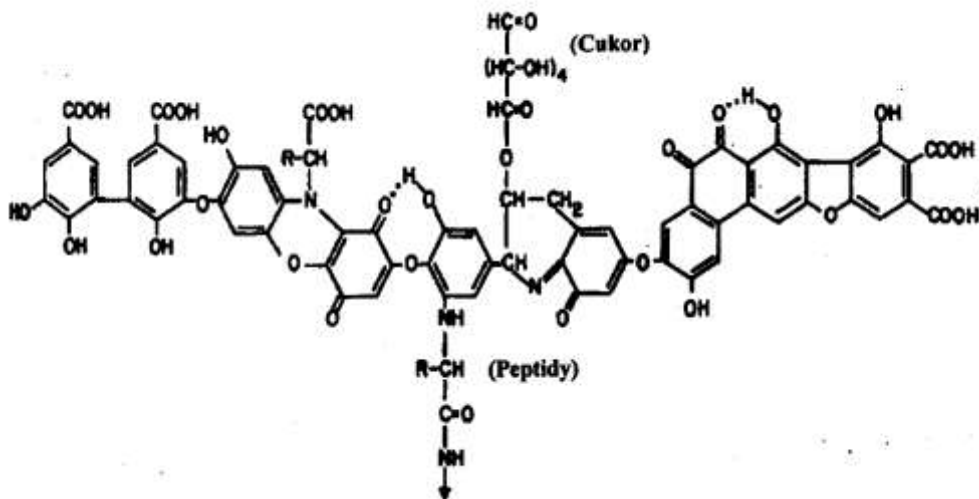
- huminové kyseliny - rozpustné v lúhoch, ale nie v kyselinách a vode,
- fulvonové kyseliny – rozpustné v kyselinách, v zásadách i vo vode,
- humín – nerozpustné v kyselinách, zásadách ani vo vode.

Štruktúra a zloženie huminových kyselín

Závisí najmä od podmienok vzniku, od základnej rastlinnej biomasy, mikrobiálneho zloženia (baktérie, huby, vláknité huby). Tvorba huminových látok je polymerizačný proces, a preto má na veľkosť molekúl vplyv aj vek. Mikróby ľahšie rozkladateľné hmoty strávia a ich oxidujú a z ťažšie rozložiteľných frakcií ako konečný produkt vytvárajú huminové látky. Podľa literatúry je základom huminových látok lignin, ale na ich tvorbe sa zúčastňujú i ostatné zložky rastlinnej biomasy ako cukry, tuky, bielkoviny, vosky a pryskyrice (Csucska, 1999; Burdon, 2001).

Prvé návrhy štruktúry predložili skoro súčasne Stevenson (1972) a Harworth (1973). V nasledujúcich rokoch došlo však k rade zásadných objavov. Tieto objavy postupne objasnili, že v štruktúre huminových kyselín sú zabudované aromatické, hydroaromatické di-, tri- a tetra-kyseliny. Huminové kyseliny sú polymérne aromatické makromolekuly, kde spojenie medzi aromatickými skupinami zaisťujú aminokyseliny, cukry, peptidy a alifatické zlúčeniny. Obsahujú najmä karboxylové, ale i karbonylové, chinonové, semichinonové, hydroxylové i éterové, esterové a amidové skupiny. Obsah kyslíka je 33-36% a dusíka okolo 4% (obr. 1)(Csucska, 1999).

Obr. 1 Hypotetický vzorec huminových kyselín



Humínové kyseliny majú polyaniónový charakter a viažu ióny rôznymi mechanizmami, tak chemickými, ako i fyzikálnymi (Schulter a kol., 1991; Senesi, 1992; Schnitzer, 1994; Kingery a kol., 2000). V porovnaní s anorganickými adsorbentami (zeolity) je ich adsorpčná kapacita 7-10 krát vyššia. Humínové kyseliny s menšou molekulovou hmotnosťou 2-6 krát lepšie viažu kovy ako veľkomolekulové. Molekulovú hmotnosť udávajú rôzni autori rozdielne od 5 000 do 100 000 Daltonov alebo 20 000 až 150 000. Závisí to od lokality zdroja a spôsobu získavania. Lepšie viažu dvojmocné katióny (napr. Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+}) ako trojmocné (Cr^{3+} , Al^{3+}). Dvojmocné ióny podľa schopnosti sa viazať je možné usporiadať do nasledovného radu $Pb^{2+} \geq Cd^{2+} \geq Cu^{2+} \geq Ni^{2+} \geq Fe^{2+} \geq Co^{2+} \geq Mn^{2+} \geq Zn^{2+} \geq VO_2^{2+}$ (Csucska, 1999). Z toho vyplýva, že disociačné konštanty chelatovo viazaného kovu sú veľmi rozdielne a jedna väzba bude vplývať i na stabilitu väzby s inými kovmi. Dá sa to dokumentovať napríklad tým, že keď sa alkalické kovy (napr. Na a K) naviažu na voľnú funkčnú skupinu, vtedy ich Fe a Al ľahšie odštiepi ako keby viazali kovy alkalických zemín (napr. Ca, Zn). Na tomto princípe sa vysvetľuje, že vytvárajú s niektorými kovmi nerozpustné a pre rastliny nedostupné komplexy (Cd, Hg, Pb, Ba) a súčasne znižujú ich koncentráciu v pôdnej vode (Frimmel a Christman, 1988). Predpokladá sa, že podobným spôsobom zabezpečia detoxikáciu pri otravách ťažkými kovmi zvierat a ľudí. Prítomnosť chinoidných štruktúr je dôležitá pri tvorbe kovalentných väzieb s cudzorodými látkami (Veselá a kol., 2005), preto má ich obsah vplyv na detoxikačnú kapacitu humínových kyselín. Úpravou uhlia vysokoteplnou a vysokotlakovou oxidáciou je možné zvýšiť rádovo obsah chinonov v humínových kyselinách (Parker a kol., 1994). V molekule sú v prevahe kyslé skupiny, a preto sa izoelektrický bod pohybuje medzi pH = 3-5 (podľa ich obsahu). Nad touto hodnotou je ich celkový náboj negatívny a pod touto hodnotou naopak pozitívny. Väčšinou pôsobia v prostredí, kde je pH vyššie ako ich izoelektrický bod, a preto v komplexných zlúčeninách vystupujú ako ligandy. Sú schopné fungovať s ťažkými kovmi ako ionomeniče. Táto schopnosť je daná tým, že kovy nahradia protóny karboxylových a fenolových skupín (Wersahw, 1989; Csucska, 1999). V dôsledku tejto polyfunkčnosti patria medzi najsilnejšie chelatujúce činitele medzi prirodzenými organickými látkami.

Rezorpcia humínových kyselín v GIT zvierat

Je veľmi nízka, je menej ako 0,1% (Lind a Glyn, 1999). Komisia pre veterinárne liečivá pri EMEA (The European Agency for the Evaluation of Medicinal Products, 1999) udáva rozmedzie od 0,05 do 0,07%. Keď sa i dostanú do organizmu, aj tak je ich toxicita veľmi nízka. Po intravenózne aplikácii u myši sa LD_{50} pohybuje medzi 54,8-58,5 a intraperitoneálnej u potkanov medzi 163,5-205,8 mg na kg ž. h. LD_{50} perorálne podaných

humínových kyselín pre potkanov je 11,5 g na kg ž. h, preto sú zaradené medzi látky s nízkou toxicitou (Komisia pre veterinárne liečivá pre EMEA, 1999). Prevažná časť humínových kyselín odchádza trusom, časť z nich môže byť degradovaná niektorými mikroorganizmami v GIT (Frimmel a Christman, 1988).

Biologická úloha humínových kyselín

Je dosť dobre preskúmaná u baktérii, vírusov húb a rastlín, ale v bunkách cicavcov ešte nie je celkom objasnená. Udáva sa, že urýchľujú celkový metabolizmus bunky, zvyšujú príjem kyslíka mitochondriami, podporujú bunkové dýchanie a oxidatívnu fosforyláciu a tým tvorbu ATP (Visser, 1987), čo stimuluje organizmus k zvýšenému príjmu živín (Lehninger a kol., 1993).

Význam humínových kyselín v pôde a produkcii rastlinnej biomasy

Význam môžeme zhrnúť nasledovne:

- udržujú vo vode rozpustné anorganické hnojivá v koreňovej zóne a znižujú ich vylúhovanie,
- podporujú príjem makro (N, P, K) a mikroprvkov (Fe, Zn a iné) koreňovou sústavou a tým zamedzujú i výskytu chlorózy rastlín,
- uvoľňujú CO₂ z uhličitanov a tým umožňujú ich využitie fotosyntézou,
- viažu toxické kovy v pôde a tým zabraňujú ich kumulácii v rastlinách (Butyrin, 1996; Heise a Brendler, 2000; Machajová a kol., 2002; Stanek, 2002; Stananič, 2004; Kužel a Cígler, 2005),
- zvyšujú adsorbciu fotónov a tým i fotosyntézu,
- zvyšujú syntézu rastlinných enzýmov a rozvoj koreňovej sústavy,
- katalyzujú mnohé biologické procesy, čo má za následok, že sa zvyšuje obsah živín (sacharidy, lipidy) a vitamínov (C, β-karotén) v rastlinách (Butyrin, 1996; Nikitin, 1996), ale i produkciu biomasy (Stanovič, 2004; Vaško a Szaniszló, 2004),
- stimulujú rozvoj žiadúcich mikroorganizmov v pôde – viažu PCB, dioxíny, pesticídy, ale i vírusy (Di Cicco a kol., 2003),
- zabraňujú úniku toxických zlúčenín a dusíka do spodných vôd,
- zvyšujú klíčivosť a životaschopnosť rastlín a odolnosť voči škodcom,
- zvyšujú suchomilnosť rastlín (koloidná väzba vody).

Z uvedeného krátkeho prehľadu vyplýva, že humínové kyseliny hrajú významnú úlohu pri zvýšení úrodnosti pôd a tým i zvýšení produkcie rastlinnej biomasy pre krmivá a potraviny pri súčasnom vyššom obsahu živín a nižšom obsahu toxických látok.

Význam huminových kyselín v živočíšnej výrobe

a) pri produkcii potravín

- zvyšujú denné prírastky,
- znižujú spotrebu krmiva na kg prírastku,
- znižujú úhyn najmä u mláďat, ale i u dospelých jedincov,
- zvyšujú jatočnú vyťažnosť (Roots a kol., 1990; Stopchenko a kol., 1991; Fuchs a kol., 1995, Bailey a kol., 1996 Kozabagli a kol., 2002; York a kol., 2004; Vaško a Szaniszlo, 2004),
- zvyšujú znášku hydiny (Shermer a kol., 1998; Vaško a Szaniszlo, 2004),
- zvyšujú dennú produkciu mlieka o 1-2 l a znižujú servis periódu u kráv (Vaško a Szaniszlo, 2004),
- tým, že viažu amoniak, spomaľujú v bachore jeho uvoľnenie (Vaško, Vajda, 2006) a výrazne znižujú maštalný zápach,
- zvyšujú vyrovnanosť stáda a u hydiny zabezpečujú lepšie operenie (Vaško a Szaniszlo, 2004),
- potencujú účinok probiotík (Demeterová a Mariščáková, 2005, 2006).

Uvedené pozitívne vplyvy sú vysvetliteľné stabilizovaním pH v GIT, zmenou mikroflóry (Huck a kol., 1991; Shermer a kol., 1998) a aktiváciou imunitného systému (Riede a kol., 1991). Huminové látky majú výrazne protizápalové vlastnosti (Kuhnert a kol., 1982) a viažu voľné radikály (Klöcking, 1991; Ferdinandy, 1997). Ako ionomeniče a chelatujúce činitele môžu zvýšiť využitie dusíka, fosforu (Kocabagli a kol., 2002). Zvyšujú rezorpciu Fe a Cu (Wright a kol., 1999), viažu na seba toxické kovy, Cd, Pb, Hg a tým zabraňujú ich rezorpcii. V prípade ich rezorpcie zabraňujú kulminácii v orgánoch a urýchľujú ich vylučovanie z organizmu (Glynn, 1995; Lind a Glynn, 1999). Viažu i ďalšie toxické zlúčeniny endogénneho alebo exogénneho pôvodu (PCB, dioxíny a benzpyrény) a tým zabraňujú ich rezorpcii (Johnson, Kukonen, 1989; Vaško a Szanyi, 2006). Z uvedeného prehľadu vyplýva, že zabezpečujú dobrý zdravotný stav zvierat a tým i zvýšenú produkciu.

b) pri liečbe a prevencii chorôb

Dobré výsledky sa dosiahli:

- pri liečbe anémii prasiat (Gundel, 1995), ale i ľudí (Szücs, Komló, 1996; Lenárt, 1998),
- u ľudí pri otravách olovom (Székely, 1994; Florian, 1995; Dienes, 2000), olovom a kadmium (Molnár, 2001) a ortuťou (Sarudy a kol., 1995),

- pri liečbe chronických ekzémov (Szücs, Komló, 1996) a vypadávanie vlasov (Kovács a Köhegyi, 1998),
- pri liečbe ischemickej choroby srdca (Ferdinandy, 1997),

Priaznivý efekt sa ukázal i u onkologických pacientov, pri zmiernení vedľajších príznakov po chemoterapii a ožarovaní (Csucska, 1991; Gelley, 1995).

Po sumarizácii aplikácie huminových kyselín v humánnej medicíne z 1 141 pacientov len u 2,6% pozorovali prechodné vedľajšie účinky (nauzea, vracanie a hnačky) a len u 1 pacienta museli prerušiť liečbu. Komisia pre veterinárne liečivá pri EMEA (1999) doporučuje ich aplikáciu u hospodárskych zvierat a koní pri liečbe hnačiek, dyspepsií a akútnych intoxikáciách perorálne v dávke 500-2 000 mg/kg ž. h.

Literatúra u autorov