



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# HUMINOVÉ LÁTKY JAKO TRANSPORTNÍ MÉDIUM PRO VÝŽIVU ROSTLIN

HUMIC SUBSTANCES AS TRANSPORT MEDIUM FOR PLANT NUTRITION

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Markéta Vlková

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0997/2015** Akademický rok: **2015/2016**  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Student(ka): **Markéta Vlková**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)  
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace (2808R031)  
Vedoucí práce **prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.**  
Konzultanti:

### Název bakalářské práce:

Huminové látky jako transportní médium pro výživu rostlin

### Zadání bakalářské práce:

Seznámit se se strukturou a vlastnostmi a huminových látek. Prozkoumat možnosti studia transportních vlastností huminových látek a jejich funkce ve výživě rostlin. Navrhnout a provést experimenty pro studium funkce huminových látek při výživě rostlin.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

-----  
Markéta Vlková  
Student(ka)

-----  
prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Děkan fakulty

## ABSTRAKT

Bakalářská práce se vztahuje k problematice huminových látek a jejich využití v zemědělství prostřednictvím hydrogelových nosičů. Zabývá se postupným uvolňováním substancí, které by mohly sloužit jako lépe přístupná výživa pro rostliny z připravených super absorpčních hydrogelů. Výzkum byl realizován ve spolupráci s průmyslovým partnerem. Jedná se o uměle syntetizovaný lignohumát sodný a směs průmyslových hnojiv NPK. K charakteristice uvolněných látek bylo využito několika metod. Nejprve byly měřeny vlastnosti nespecifikující uvolněné látky jako stupeň nabotnutí, vodivost, pH a absorbance při různých vlnových délkách. Detailněji popisovaly obsah měřených roztoků metody ICP-OES a iontová chromatografie.

Hydrogely obsahující obě výše uvedené přidané směsi látek byly podrobeny měření ve vodném roztoku v průběhu 5 týdnů, kdy po každém týdnu byly měřeny všechny charakteristiky. Z výsledků vyplývá, že obě přidané směsi snižují schopnost hydrogelu nabotnat, z nich NPK více. Při měření absorbance se ukázalo, že nejvíce látek pocházejících z lignohumátu sodného se uvolnilo z hydrogelu, který neobsahoval NPK. Dále se z hydrogelů uvolňovaly prvky draslík a fosfor a to zejména z hydrogelů s největším obsahem NPK. Měřením iontové chromatografie bylo monitorováno uvolňování chloridových, fosforečných, sírových a dusičných iontů.

This bachelor thesis treats about humic matters and their application in agriculture by means of hydrogels transport medium. It studies progressive releasing of substances, which could be used as more common nutrition for plants, prepared from superabsorbent polymers. Research was implemented in collaboration with industrial partners. The substances are synthetically made of sodium Lignohumate and mixture of industrial fertilizer called NPK. Released substances were characterized by using some methods. First, there were measured qualities, which didn't specify released compounds, like swelling, conductivity, pH and absorption of hydrogels with different wavelengths. More details came with methods ICP-OES and ion chromatography.

Hydrogels which contained both mixtures of matters written up, were studied in water solution for 5 weeks and every week all characterization were measured. From the results we can see that both of the mixtures decrease ability of hydrogel's swelling, mainly NPK. Measuring of absorption showed that the most of the substances released from sodium Lignohumate were from hydrogels without NPK. By other measuring, we noticed realizing of potassium and phosphorus elements. The most of them were from hydrogels containing NPK. By measuring ion chromatography, we found chloride, phosphoric, sulfuric and nitric ions in solution.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

hydrogel, huminové látky, uvolňování, hnojivo, kinetika, botnání

## **KEY WORDS**

Hydrogel, humic matters, release, fertilizer, kinetics, swelling

VLKOVÁ, M. *Huminové látky jako transportní médium pro výživu rostlin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. XY s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

### *Poděkování:*

*Ráda bych poděkovala vedoucí mé bakalářské práce prof. Ing. Martině Klučákové, Ph.D. za pomoc při jejím zpracování a za čas který mi věnovala.*

*Děkuji také Ing. Romaně Kratochvílové, která mi hodně pomáhala a vedla mě při řešení experimentální části.*

## OBSAH

<b>1. ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>9</b>
2.1 Humus.....	9
2.1.1 Tvorba humusu.....	9
2.1.2 Huminové látky .....	9
2.1.2.1 Historie a původ huminových látek .....	9
2.1.2.2 Rozdělení huminových látek.....	10
2.1.3 Minerální hnojiva .....	12
2.1.4 Dusík a jeho role v půdě.....	13
2.1.5 Fosfor a jeho role v půdě.....	13
2.2 Rostlinný příjem živin .....	14
2.2.1 Kořen .....	14
2.2.1.1 Vnitřní složení kořene.....	15
2.2.1.2 Příjem živin kořeny .....	16
2.3 Půda .....	17
2.3.1 Složení půdy .....	17
2.3.1.1 Živiny v půdě .....	19
2.3.2 Půdní typy .....	20
2.4 Gely .....	21
2.4.1 Gely jako nosiče pro řízené uvolňování látek .....	23
2.4.2 Super absorpční polymery .....	24
2.4.3 Gely v zemědělství .....	25
<b>3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>27</b>
3.1 Přístroje k měření.....	27
3.2 Použité chemikálie.....	28
3.3 METODICKÁ ČÁST .....	28
3.3.1 Příprava hydrogelů .....	28
3.3.2 Stupeň nabotnění hydrogelů.....	30
3.3.3 Metoda stanovení stupně nabotnění .....	30

3.3.4	Postupné uvolňování .....	30
<b>4.</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>31</b>
4.1	Stupeň nabobtnání .....	31
4.2	Měření vodivosti .....	32
4.3	Měření pH.....	33
4.4	UV/VIS spektrometrie .....	34
4.5	Stanovení obsahu K a P .....	35
4.6	Stanovení obsahu iontů.....	36
<b>5.</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>40</b>
<b>6.</b>	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>41</b>
<b>7.</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>44</b>
<b>8.</b>	<b>PŘÍLOHY .....</b>	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

## 1. ÚVOD

Huminové látky tvoří organickou hmotu půdy. Mají zde mnoho funkcí. Svými vlastnostmi se stávají důležitými pro výživu rostlin. Rostliny přijímají živiny kořeny nebo listy. V této práci se zaměřuji hlavně na transport látek do rostlin přes kořeny. V zemědělství se dnes hojně využívají průmyslová hnojiva pro podporu růstu rostlin a zemědělské hydrogely pro lepší zavlažování půdy a transport vody do rostliny. Novinkou se stává spojení těchto dvou produktů. V posledních letech se vědci snaží přijít na nejlepší způsob jak dodat výživu rostlinám, aby se pro ně zajistila co nejefektivnější podpora růstu a vývoje. Tento pokrok by umožnil kvalitnější a rychlejší produkci plodin ne jenom v chudých zemích, stávající zemědělství by se tím posunulo na vyšší úroveň.

Tato bakalářská práce zkoumá v případě výživy rostlin průmyslová hnojiva zvaná NPK a směs huminových látek v podobě lignohumátu sodného. Tyto látky se zakomponují do několika hydrogelů v různém poměru a poté se studují jejich vlastnosti a vliv na strukturu hydrogelu. Příkladem může být stupeň nabotnutí, který je složením velmi ovlivňován. Také se studuje schopnost jednotlivých hydrogelů uvolňovat složky NPK a huminových látek do vodného roztoku. K přesnému stanovení obsahu výluhu se zde použijí metody prvkové a iontové analýzy.



## **2. TEORETICKÁ ČÁST**

### **2.1 Humus**

Humus je esenciální část půdy, která určuje úroveň úrodnosti půdy, obsah minerálních živin a fyzikální či chemické vlastnosti půdy. Na půdu a humus mají vliv hlavně klimatické a biologické faktory, které se podílí na kvalitě rostlinné biomasy a na enzymatické aktivitě v půdě [1].

#### **2.1.1 Tvorba humusu**

Humus je tvořen rozkladnou činností dekompozitorů, což mimo jiné vede i k mineralizaci půdy. Důležité pro tvorbu humusu je poměr mezi humifikací a mineralizací. Humus je produktem mikrobiální činnosti. Díky humusu je půda obohacena o koloidní organické látky. Pro mineralizaci humusu je vhodné provzdušňování půdy a režim tepla a vlhkosti. Okolní podmínky mají na produkci humusu značný vliv. Například k nadměrné mineralizaci humusu vede vykácení lesa, rozorání luk či vysoušení půdy. Humus lze rozdělit na dvě skupiny. Jednou z nich jsou nehumínové látky, které jsou méně odolné vůči mikrobiálnímu rozkladu. Druhou skupinu tvoří humínové látky. Důležitým produktem při humifikaci je oxid uhličitý, který se hromadí v půdních pórech. Transportuje se difuzí, která je závislá na pórovitosti, gradientu koncentrace oxidu a vlhkosti půdy. Oxid uhličitý uvolněný rozkladem putuje z půdního vzduchu do atmosféry. Touto cestou je snižován obsah uhlíku v půdě. Půdní respirace je určena dýcháním půdních organismů, dekompozicí organických zbytků a dýcháním kořenů. Negativní vliv na růst kořenů má především nedostatek kyslíku [2].

#### **2.1.2 Humínové látky**

Humínové látky jsou složeny z rozmanitých humínových sloučenin, jež jsou produkty rozkladů rostlinných a živočišných látek v živné půdě [3,4]. Jedná se tedy o komplexní, heterogenní směsi organických sloučenin s rozdílnými funkčními skupinami a jejich molekulovými hmotnostmi, které jsou neustále a opakovaně definovány a diskutovány [5]. Tradičně byly humínové látky přijímány za přírodní i umělé sloučeniny získávané v průběhu těžby. Jsou považovány za neaktivnější látky v půdě, které přenáší elektrický náboj a které se nacházejí převážně v jílových minerálech [3].

##### **2.1.2.1 Historie a původ humínových látek**

První humínové látky byly extrahovány roku 1786 z rašeliny a bažin v Německu. Během mnoha dalších let se podařilo humínové látky extrahovat z rostlin a humusu. V historii získávaly humínové látky různé názvy a byly rozdílně označovány pod specifickými názvy sloučenin. Např. ulminy, ulminové kyseliny, geiny, apokrénické kyseliny (dnes fulvinové kyseliny) a mnoho dalších. Zakladatelé názvu Christman a Gjessing [6] použili poprvé termín humínové materiály při identifikaci huminované frakce z půdního humusu. Přibližně dvě století byly humínové kyseliny považovány za látky, které se podobají biopolymerům. Tento koncept byl velmi přijímán a stal se populárním. Později se však potvrdila domněnka, že nejde pouze o polymery, ale o složitější, přírodní a vysoce strukturované sloučeniny [3].

Vědci zabývající se půdním složením přišli s velmi zajímavou myšlenkou, která se odchylovala od tradičních tezí o syntézách huminových látek. Bogoslovskij a Levinskij [7], se zabývali myšlenkou, zda nejsou huminové sloučeniny ve skutečnosti vytvářeny již v rostlinách. Později Paciolla [8] nazval jejich ideu “rostlinná biosyntéza huminových látek in vivo“. Tato hypotéza způsobila veliký rozruch a stala se důležitou, jelikož ji potvrzuje nepopíratelný fakt, že všechny stavební elementy zahrnující lignin, aminokyseliny, proteiny a uhlovodíky, a také potřebné chemické reakce pro proces humifikace, jsou přítomny v buňkách živých rostlin. V těle rostlin tyto zásadní chemické reakce probíhají mnohem snadněji než v půdách [3].

Jak už bylo výše uvedeno, huminové látky vznikají přeměnou původně nehuminovaných látek, jejichž základ tvoří rozložená těla rostlin a živočichů. Procesy, které vytváří a formují tyto látky, se označují jako humifikace. Vzniklé huminované půdní materiály, například jíly, jsou spolu s mnoha dalšími látkami jedny z hlavních stavebních jednotek půdy. Huminové látky se jako pozůstatky tisíciletého rozkladu vyskytují v půdách, řekách, jezerech a oceánech. Jejich výskyt v arktických regionech je vysvětlován transferem sedimentů vodními zdroji. Poměrně hojně jsou zastoupeny v rašelině, lignitu, uhlí. Jejich největší podíl se však podle geochemiků vyskytuje v ropné břidlici. Jejich distribuce není limitována půdním ekosystémem ani klimatickými podmínkami [3].

Huminové látky jsou odolné vůči rozkladu mikroorganismy a díky tomu se předpokládá, že nejsou dynamicky zapojené do jejich metabolismu. Nicméně některé mikroorganismy nalezené v půdě a sedimentech jsou schopny využít huminové látky jako akceptory elektronů při anaerobní oxidaci organických sloučenin a vodíku. Tyto elektrony jsou transportovány, díky čemuž uvolňují energii pro podporu růstu mikroorganismů. Zjištění, že mikroorganismy dokáží předat elektrony do huminových kyselin, má důležitý význam pro mechanismus oxidace přírodních a kontaminovaných organických látek v anaerobní půdě a sedimentech [9].

### 2.1.2.2 Rozdělení huminových látek

Huminové látky se rozdělují na hlavní frakce: huminové kyseliny, fulvinové kyseliny a huminy. Toto rozdělení je určeno odlišnou rozpustností ve vodných roztocích [4]. Molekulová hmotnost těchto skupin je také rozdílná, odhaduje se od 1000 Da až po několik tisíc kDa [3].

Následující dvě tabulky porovnávají charakteristické vlastnosti jednotlivých frakcí huminových sloučenin: molekulovou hmotnost a rozpustnost. Tabulka 1 se týká jejich distribuce v přírodě a Tabulka 2 ukazuje, v jakém prostředí se frakce rozpouštějí a v jakém ne.

Tabulka 1: *Molární hmotnosti huminových látek (v kDa)* [3]

	<b>Fulvinové kyseliny</b>	<b>Huminové kyseliny</b>	<b>Huminy</b>
Půda	1-10	10-100	1000
Vodní prostředí	1-18	3-30	-
Rašeliny	1-4	4-22	-

Tabulka 2: *Rozpustnost huminových sloučenin* [3]

<b>Huminové sloučeniny</b>	<b>Zásady</b>	<b>Kyseliny</b>	<b>Voda</b>
Fulvinové kyseliny	rozpustné	rozpustné	rozpustné
Huminové kyseliny	rozpustné	nerozpustné	nerozpustné
Huminy	nerozpustné	nerozpustné	nerozpustné

Huminové kyseliny se rozpouštějí v roztocích o pH větším než dvě. Molekulová hmotnost, velikost molekul a charakteristika funkčních skupin závisí na původu látek, ze kterých vznikly, na okolních přírodních faktorech během jejich vzniku [4]. Jsou sestaveny z polydisperzní soustavy uhlíkových polymerů s molekulovou hmotností v rozmezí desítek kDa. Obecně huminové kyseliny obsahují významnou aromatickou složku a spoustu karboxylových a hydroxylových skupin. Jejich chování ve vodném roztoku bylo studováno v rozsáhlé míře a byla zjištěna jejich významná aktivita na povrchu roztoků [4]. Poslední výzkumy dokázaly, že huminové kyseliny mají vliv na rozpustnost, mineralizaci a stavbu vázaných zbytků polycyklických aromatických uhlovodíků [10]. Huminové kyseliny ve vodném roztoku vytváří pseudomicelové celky. Vědci se domnívají, že huminové pseudomicely jsou formovány dvěma způsoby a to intramolekulárním navíjením a intermolekulárním shlukováním. Zvolení jednoho z těchto způsobů záleží na molekulové váze, charakteristické struktuře a polydisperzitě huminové kyseliny. Experimentálně bylo potvrzeno, že kovové ionty zlepšují detergentní charakter rozpuštěných huminových kyselin snadným navíjením a sbalováním polymerních řetězců [11].

Literatura popisuje hned několik druhů huminových kyselin. Několik z nich je zde uvedeno :

*Hymatomelanové kyseliny* – jsou to huminové kyseliny rozpustné v etanolu a jedná se o nejlépe popsanou skupinu těchto látek.

*Alfa huminové kyseliny* – zbylé huminové kyseliny po oddělení od hymatomelanových složek.

*Beta huminové kyseliny* – jsou produkovány při pH 4,8, kdy se vysráží z kyselého roztoku fulvinových kyselin.

*Hnědé huminové kyseliny* – jsou rozpustné v roztocích neutrálních solí (0,1 M NaCl). Reagují velmi dispergovatelně a kysele.

*Šedé huminové kyseliny* – jsou nerozpustné v roztocích neutrálních solí. Mají méně kyselý charakter než hnědé huminové kyseliny. Jejich šedá barva je relativně stálá.

*Huminové kyseliny s velkou molekulovou hmotností* (molekulová váha větší než 30.000 kg·mol<sup>-1</sup>) – Je to část huminových kyselin, které jsou odděleny a obsaženy v eluátu jako první při gelové filtraci přístrojem Sephadex G-50.

*Huminové kyseliny s malou molekulovou hmotností* (molekulová váha je kolem 30.000 – 15.000 kg·mol<sup>-1</sup>) – Při filtraci jsou tyto huminové kyseliny v eluátě obsaženy jako poslední. Pravděpodobně se do této skupiny řadí 50 % všech huminových kyselin [3].

Další skupinou huminových látek jsou fulvinové kyseliny, které se popisují jako koloidní polydisperzní amorfni huminové látky se žlutou až hnědočernou barvou. Mají také hydrofilní vlastnosti a vysokou aciditu. Ze všech tří uvedených skupin huminových látek, mají nejmenší molekulovou velikost, rozsah pár stovek až tisíců atomových jednotek [3]. Z těchto tří skupin mají fulvinové kyseliny nejmenší molekulovou hmotnost a obsahují nejvíce mobilní části huminových látek. Někteří vědci tvrdí, že fulvinové kyseliny mají potenciální efekt na bio dostupnost a transport živin, těžkých kovů a polycyklických aromatických uhlovodíků a jiných chemikálií. I přes 200 let snažení za použití různé škály technik pro charakterizaci fulvinových kyselin se zatím nepodařilo plně pochopit jejich strukturu a funkci. Vědci se snaží objasnit jejich struktury a mechanismy interakcí s přírodními vedlejšími látkami. Rozdělení fulvinových kyselin do určitých podskupin s rozdílnými vlastnostmi, je zpomalováno jejich heterogenitou. Jejich charakterizace je tedy značně složitá [5].

Huminy se celkově nerozpouští ani v alkalických ani v kyselých rozpouštědlech [4]. Jsou to zbylé látky ze směsi s huminovými a fulvinovými kyselinami, které byly vyextrahovány z půdy. Huminy jsou sloučeniny, o které je ve vědě nejmenší zájem. Je značně složité je extrahovat a izolovat. Podle některých názorů jsou huminy směsí vysoce kondenzovaných huminových kyselin, které jsou pevně vázány k jílovitým minerálům, melaninu, obsaženém v houbách, a parafinovým sloučeninám. Existují i názory, že huminy jsou svou strukturou velmi podobné struktuře huminových kyselin. Huminy obsahují složku vyšších polysacharidů, která může sloužit k jejich odlišení od huminových kyselin [3].

V nedávné době se zvažovalo zmapování dvou možných cest, jak extrahovat jednotlivé frakce huminových látek z půdního humusu. Jedna z nich byla popsána a nazvána jako analytická či chemická koncepce. Toto pojetí je založené na extrakci látek za použití zásaditých, organických činidel a na chemické analýze izolovaných produktů. Druhý způsob, jak extrahovat huminové látky z půdy, je nazván funkční či praktická koncepce. Ta se ovšem nezaobírá pouze extrakcí z půdního humusu a izolací huminových frakcí, ale také zkoumá půdní humus in situ z hlediska rozdílností vegetativních druhů, využití v zemi a obecně z pohledu přírodního prostředí. Druhý směr se zabývá také tím, jak může humus přispět růstu rostlin a jakou má v půdě roli [3].

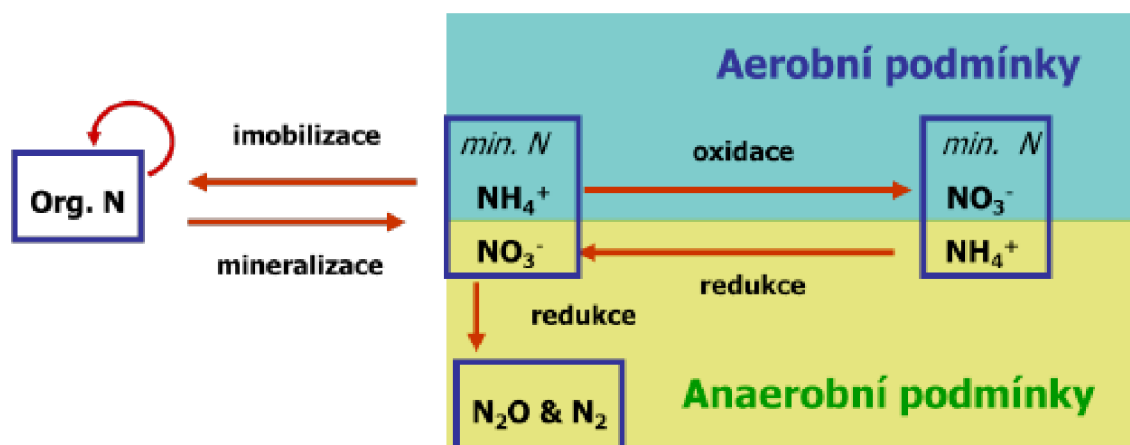
### **2.1.3 Minerální hnojiva**

Pomocí minerálních hnojiv se dodávají do půdy problémové prvky N, P a K. U dusíku se vyjadřuje jeho kvantitativní množství jednoduše, avšak pro fosfor se musí množství přepočítat na oxid fosforečný a draslík na množství oxidu draselného. Problém předávkování nehrozí, pokud jsou hnojiva pomalu rozpustná. Ze začátku se ke hnojení fosforem používaly kosti. Ty však byly nahrazeny superfosfáty, které jsou vyrobeny z rozemletého nerozpustného apatitu, zalitého v kyselině sírové. Dnes se vyrábí kombinované NPK hnojivo, které obsahuje všechny problémové prvky a tvoří tak důležité živiny pro rostliny. K roztoku superfosfátu se přidává plynný amoniak pro neutralizaci. U hnojivových směsí je tím mj. docíleno pH vhodného pro aplikaci do půdy. Pro draselnou složku, se do směsi přidává draselná sůl [1].

## 2.1.4 Dusík a jeho role v půdě

V půdě se dusík vyskytuje navázaný na organické sloučeniny, které tvoří stabilní organickou hmotu. Je to druhý nejdůležitější prvek pro život. Avšak velmi málo dusíku se dokáže uvolnit při mineralizaci. V půdě se nachází dusík ve formách: molekulárního dusíku, oxidů dusíku, nitrátů a amoniaku. Mikroorganismy využívají dusík k získání energie, když dusík přijímá či odevzdává elektrony. Tím se hodně přeměňují různé sloučeniny dusíku bez fixace na mikrobiální těla. Jako akceptory slouží nitráty a pro oxidaci jsou určeny amonné soli, které odevzdávají elektron.

Do půdy se dostává dusík ze vzduchu, kdy ho získávají prokaryota a heterotrofní bakterie. Kvůli trojné vazbě mezi molekulami vzdušného dusíku, je složité dusík fixovat. Organismy, které tuto možnost mají, jsou většinou v úzké symbióze s kořeny rostlin. Jako druhý zdroj dusíku v půdě slouží tzv. rostlinný odpad, exsudáty a exkrementy živočichů. Pomocí enzymatických reakcí se z mrtvé organické hmoty vytváří jednodušší organické látky. Jak už bylo řečeno, k určitému rozkladu dusíkatých sloučenin dojde mineralizací. Souhrnně se tento proces v případě dusíku nazývá nitrifikace. Při energetickém metabolismu mikroorganismů jsou nitráty přeměňovány na oxidy dusíku a na amonné ionty. V půdě tedy probíhají tři hlavní procesy přeměn dusíku a to mineralizace, imobilizace a oxidace či redukce. Mineralizací se mění organický dusík na amonný iont, při imobilizaci je minerální dusík zabudován do biomasy organismů a při oxidaci a redukci se dusík účastní energetického metabolismu. Celý koloběh přeměn dusíku v půdě popisuje Obrázek č. 1 [12].



Obrázek č. 1: *Procesy přeměn dusíku v půdě* [12]

## 2.1.5 Fosfor a jeho role v půdě

V půdě se oproti dusíku vyskytuje malé procento fosforu. Hlavním zdrojem fosforu je minerál apatit, který se nachází v matečné hornině. V průběhu času se apatit mění na rozpustné formy pomocí chemického, biologického a fyzikálního zvětrávání. Fosfor se nachází v půdním roztoku (zhruba 1 % z celkového fosforu), ve formě nerozpustných komplexů (v kyselých půdách) a jako nerozpustný fosforečnan vápenatý (v zásaditých půdách). Jako živiny pro rostliny, pomocí kořenů, je fosfor čerpán právě z půdního roztoku.

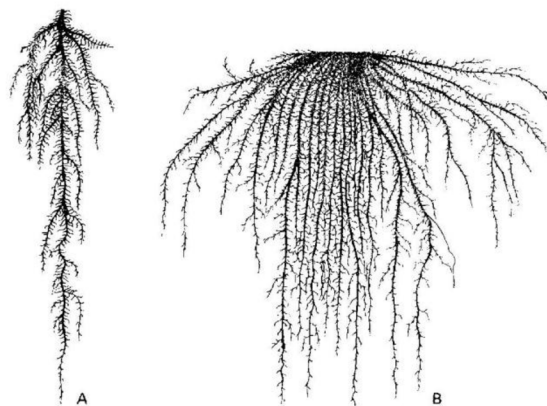
Fosfor je přijímán pouze ve formě orthofosforečnanových iontů. Do půdního roztoku se fosfor dostává enzymatickým štěpením. Aktivita půdních mikroorganismů determinuje hlavní roli přeměny organického fosforu. Jedná se o nejdynamičtější přeměnu a díky jejímu uvolňování z mikroorganismů do půdy je zajišťován zdroj pro rostliny během vegetační sezóny. Aktivita mikroorganismů je tak považována za hlavní, určující faktor imobilizace a mineralizace fosforu v půdě [12].

## 2.2 Rostlinný příjem živin

Rostliny přijímají výživu, aby získaly energii a produkovaly nové biogenní hmoty pro růst a rozvoj. Přijatý abiotický materiál projde procesy přeměny jako určitá složka buněčného systému. Živiny, jež jsou rostliny schopny přijímat, do ní vstupují různými cestami. Všechny živiny a také voda jsou samozřejmě přijímány hlavně prostřednictvím kořenů, kterým je proto v této práci věnována největší pozornost. Dále se do rostliny dokáží dostat živiny obsahující N, P, K, Ca, Mg, Fe, mikroelementy aj. pomocí vstupů na listech, stoncích a určitých generativních orgánech (jako například plody a klasy). Živiny jsou přijímány ve formě rozpustných solí, což je nazýváno jako tzv. foliární výživa [13].

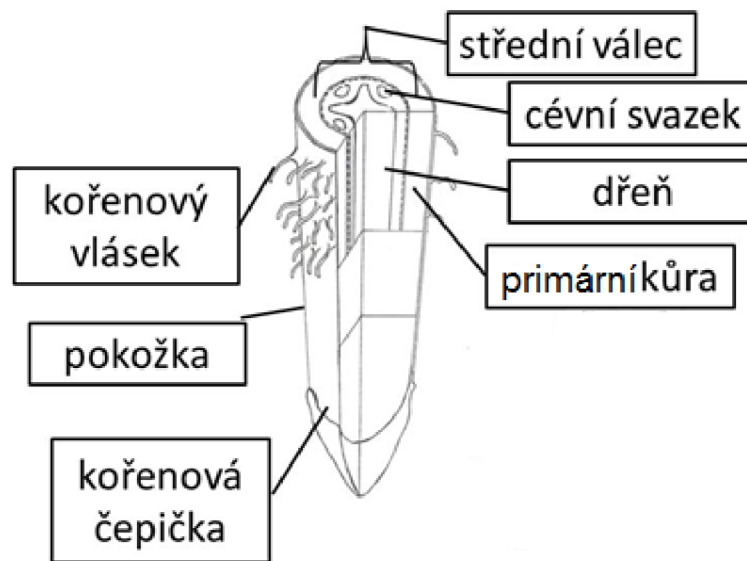
### 2.2.1 Kořen

Kořen je rostlinný orgán umístěný obvykle pod zemí. Jeho funkcí je mj. upevňování rostliny, přijímání vody, ve které jsou obsaženy minerální živiny a její rozvod přes celý kořen až ke stonku rostliny. Nedílnou funkcí kořenů je také část metabolismu rostliny v něm probíhající. Syntetizují se v něm aminokyseliny, alkaloidy a cytokiny. Kořenové systémy se rozdělují na dva typy a to na homorhizii a allorhizii, které jsou zobrazeny na Obrázku č. 2. Z obou systémů je z fylogenetického hlediska starší homorhizie, která se skládá z adventivních (přichytných) kořenů. Nachází se u rostlin, jako jsou kaprad'orosty a především jednoděložné rostliny. Skládá se tedy ze svazku mnoha kořenů, které jsou stejně veliké a mají stejný tvar [14]. Allorhizie je tvořena hlavním kulovitým kořenem, který je obklopován bočními postranními kořeny, mnohem menší velikosti. Boční kořeny vyrůstají postupně z hlavního kulovitého kořene podél celého jeho obvodu.



Obrázek č. 2: Stavba kořene (A- allorhizie, B – homorhizie) [13]

Kořen je sestaven ze tří hlavních pletivových celků: z *pokožky* (krycí pletivo), *primární kůry* (základní pletivo) a *středního válce* (vodivé pletivo) [14]. Celou stavbu zobrazuje Obrázek č. 3, na kterém lze vidět řez kořenem.



Obrázek č. 3: *Vnitřní stavba kořene* [19]

### 2.2.1.1 Vnitřní složení kořene

Povrch hlavního kořene tvořeného kořenovou pokožkou rhizodermis je složen z na sebe navazujících a těsně přilehlých buněk bez kutikuly. Příjem vody a živin zajišťují kořenové vlásky, které se vyvinuly z určitých buněk kořenové pokožky. Odborně se nazývají rhiziny. Životnost rhizodermu a kořenových vlásků je poměrně krátká, jedná se pouze o několik dnů [14].

Vnější vrstva primární kůry je tvořená z parenchymatických buněk. Označuje se jako exodermis. Exodermis je tvořen vrstvami z podélně protáhlých buněk. U buněk této vrstvy se stává, že jejich buněčné stěny korkovatí. Také proto někdy zastává krycí funkci poté, co kořenová pokožka odumře [14].

Střední část primární kůry se nazývá mezodermis, jež zaujímá její převážnou část. Mezi buňkami této vrstvy se nachází často interceluláry neboli buněčná hmota. Buňky mezodermu neobsahují chloroplasty a v určitých volných místech může díky této struktuře mezodermu vznikat aerenchym. Takto vzniklé rostlinné pletivo umožňuje provzdušňování kořene [14].

Vnitřní vrstvu primární kůry tvoří endodermis, které je jednovrstevné a na radiálních stěnách má Casparyho proužky. Casparyho proužky obsahují uložený suberin a lignin. Díky těmto hydrofobním látkám slouží jako bariéra ve starších částech kořene. Voda tedy nemá kudy nazpět uniknout z cévních svazků. Propustnou část tvoří buňky nacházející se též v endodermu, které slouží pro transport přijímaných látek do centrálního válce kořene [14].

Poslední a nejhlubší část kořene tzv. střední válec obstarává velmi důležitou funkci, kterou zajišťuje vodivý systém představovaný radiálními cévními svazky v této vrstvě. Vznikají v něm také postranní kořeny či adventivní pupeny. U kořenů některých rostlin má pomocnou funkci tvorby kambia a felogenu [14].

### 2.2.1.2 Příjem živin kořeny

Důležitou součástí kořenů je jeho absorpční povrch, který zajišťuje přijímání živin. Tento povrch je však mnohem menší než povrch půdních částic nebo vodních filmů. Příjem živin z půdy je umožněn ze dvou zdrojů, z vodného půdního roztoku nebo z půdní tuhé fáze. Živiny jsou zde obsaženy ve formě iontů [13].

Většinu iontů rostlina z půdního roztoku získává velmi obtížně, což je způsobeno jejich nízkou koncentrací. Pro ionty  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  aj. je prokázána koncentrace v roztoku kolem  $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Avšak fosforečnany a řady mikroelementů jsou v půdním roztoku obsaženy s ještě menší koncentrací a to 1 či  $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  [13].

Aby mohla rostlina absorbovat z půdní tuhé fáze potřebné ionty, musí také nějaké odevzdat. Jako disociační produkty oxidu uhličitého jsou kořenem uvolňovány ionty  $\text{H}^+$  a  $\text{HCO}_3^-$ . Kořen tímto způsobem výměny adsorbuje požadované živinné ionty. Mezi kořeny a povrchem jílových či humusových částic tedy kolují ionty [13].

Zajímavým způsobem příjmu živin kořenem je zprostředkování ochranných chelátů, které zabrání opětovnému vzniku vazeb v půdních sloučeninách s vázanými živinami. Cheláty snadno dopravují živiny na požadované místo a jiné sloučeniny se s nimi už pak nemohou znovu vázat. Rostlina pro tento proces vylučuje vodíkové ionty a organické kyseliny, které mají za úkol tyto pomocné cheláty vytvořit [13].

Důležitý je také přísun živin ke kořenům rostlin, který probíhá dvěma možnými cestami. První z nich je tzv. kontaktní výměna. Uskutečňuje se mezi povrchem kořenů a povrchem půdních koloidů. Kořen přijme kationty půdních koloidů výměnnou za uvolněný vodíkový kation. Způsob této dopravy a příjmu živin je ovšem pouhým malým zlomkem příjmu živin rostlinou. Intenzita vylučování vodíkových kationtů zde závisí na respiraci neboli dostupnosti kyslíku ke kořenům [13].

Jako další možnost, kterou lze živiny dopravit k povrchu kořenů, je využití objemového toku vody. Voda jako rozpouštědlo zajišťuje kontinuální transportní výměnu iontů mezi pevnou fází půdy a půdním roztokem. Důležitou roli zde hraje velikost objemového toku, který je určen množstvím (tokem) vody ve vazbě na koncentraci iontů. Touto cestou se transportuje největší množství živin. Konečnou fází této cesty je difúze [13].

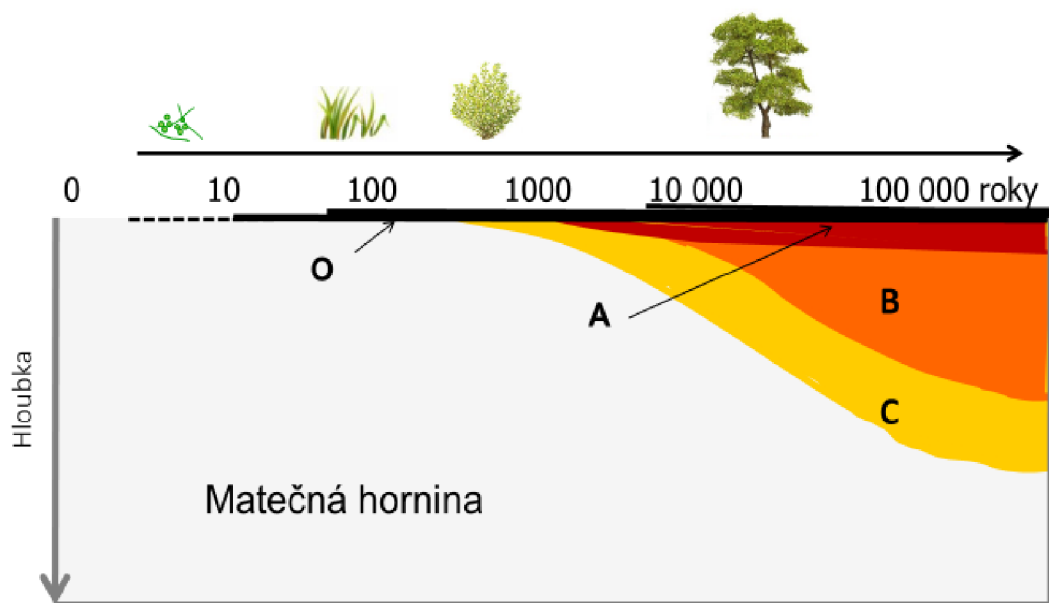
Faktory, které ovlivňují přesun živin z půd do rostlinného systému, jsou především: chemický potenciál iontů v půdním roztoku, kapacita a teplota půdy, celkové množství iontů v půdě či půdním roztoku a také pohyblivost těchto živných iontů. Toto jsou hlavní vlastnosti přijatelnosti živin z půd, vliv na příjem iontů má však i řada dalších charakteristik [13].



## 2.3 Půda

Půda je pevné prostředí zemského povrchu, utvářena souborem vlivů mnoha prostředí a látek, které se navzájem prolínají, ovlivňují a mění. Slouží jako zdroj živin pro rostliny. Kvalitu půdy charakterizuje množina jejich komplexních vlastností, které mají vliv mj. na výnos zemědělských plodin. Popsat úrodnost půdy je značně složité. Mezi základní snadno zjištělné znaky půdy patří např. teplota, obsah vody, obsah živin, kyselost půdy. Tyto hlavní znaky jsou často nestálé, v čase proměnlivé. Záleží také hodně na vlivu okolního prostředí, se kterým je tak úrodnost půdy úzce spjata. Například tvorba jednoho centimetru půdní vrstvy trvá přibližně 80 – 150 let, avšak vlivem eroze může být půda zničena během několika minut. Půdu lze charakterizovat i znaky málo proměnnými, jako například: zrnitostním složením půdy, stabilními fyzikálními vlastnostmi půdy aj. [16, 17].

Půda se tvořila dlouhodobými a komplexními procesy. Nejprve vznikl půdotvorný substrát skládající se z matečné horniny. Látky v ní rozpuštěné byly zdrojem živin pro první organizmy, které vytvářely organickou hmotu. Přinášely také do matečné horniny uhlík a dusík. Organismy získávaly uhlík z oxidu uhličitého a dusík ze vzduchu. Ze začátku se vše tvořilo na povrchu matečné horniny a probíhaly zde všechny procesy. Postupem času se vše dostávalo hlouběji do různých vrstev v půdě. Na Obrázku č. 4 je uvedeno složení půdy a postupný vývoj vrstev půdy v čase [12].



Obrázek č. 4: Složení a vývoj půdy (A – humusový horizont, B – minerální horizont, C – půdotvorný substrát, O – vrstva odpadu) [9]

### 2.3.1 Složení půdy

Obecně v půdě lze nalézt dvě hlavní složky, podle kterých se dělí prakticky vše. Jedná se o živou a neživou složku. Živá složka půdy je tvořena organismy, které po jejich odumření podléhají procesu humifikace, čímž se stávají základem pro vznik huminových látek.

Neživou složku tvoří anorganické sloučeniny, což je minerální část půdy vzniklá matečnou zvětralou horninou, a organické sloučeniny tvořené organickou hmotou při různém stupni rozkladu [18].

Půda jako heterogenní, vícefázový, otevřený systém obsahuje tuhou, kapalnou a plynnou fázi.

- Fáze tuhá – minerální část
  - organická část
- Fáze kapalná
- Fáze plynná

Plynná fáze je tvořena půdním vzduchem, který vyplňuje všechny volné póry. V porovnání s normálním vzduchem obsahuje půdní vzduch více oxidu uhličitého a méně kyslíku. Vzduch v půdě zastupuje významnou roli. Je díky němu zvýšena biologická činnost a uvolňování živin mineralizací organických látek [19].

Kapalnou fázi tvoří hlavně voda s obsaženými rozpuštěnými látkami. Vytvořené roztoky s rozpuštěnými minerálními sloučeninami se podílí na půdotvorném procesu [19]. Voda, která se v půdě nachází, je v určitém množství velmi potřebná pro život rostlin. Hlavní zdroj tvoří atmosférická srážková voda. Část vody se z půdy vlivem počasí vypařuje, část prosakuje až na hranici nepropustného podloží. Půdní voda je tvořena několika formami: gravitační vodou, která se nachází v nekapilárních pórech a která je dobře přístupná kořenům rostlin, kapilární vodou zaplňující střední póry, adsorpční vodou, jež je vázaná na povrch částic v půdě pomocí adsorpčních sil, chemicky vázanou vodou a spodní vodou [18].

Poslední částí je pevná fáze, která se dělí do dvou velkých skupin: minerální a organické. Minerální část půdy tvoří neživé látky a sloučeniny, které jsou z hlediska výživy rostlin dosti významné. Pevná fáze je z 95 – 98 % tvořena minerální částí [19].

Nejdůležitější část této skupiny tvoří jílové minerály, které vznikají procesem rozpadu primárních křemičitanů. Mezi hlavní prvky obsažené v jílech patří křemík, hliník, kyslík, vodík aj. Sestávají se z krystalových mřížek, ve kterých je stavebním kamenem anion kyseliny ortokřemičité [16]. Jíly se také skládají z dalších podskupin a to z montmorillonitu, který je tvořený z kvalitní půdy s dobrou sorpcí živin a vody, dále se skládají z kaolinické skupiny, ta velmi slabě váže živiny a vodu. Poslední podskupinou je illit. Vyznačuje se tím, že má nekonstantní složení a svými vlastnostmi se řadí mezi obě uvedené podskupiny [19].

Další podskupinou pevné fáze půdy jsou oxidy a hydroxidy, které se v půdě nachází pouze v 10 – 15 % z její celkové hmotnosti. Chemicky to jsou hydratované oxidy železa, hliníku, křemíku či manganu. Tyto sloučeniny mají ve většině případů amorfni povahu a tvoří se při zvětrávání primárních minerálů nebo při mineralizaci organických frakcí. Mezi jejich vlastnosti patří vysoká sorpční kapacita těžkých kovů [16]. Nejméně obsáhlou skupinou jsou primární minerály, které zaujímají pouze 7 – 10 % půdy. Nalezneme je ve formě větších částic prachu či písku. Některé z nich jsou známy pod obecnými pojmy, jako jsou křemeny, živce, slídy a další. Postupem času u nich dochází k zvětrávání, přičemž se v jeho průběhu uvolňují ionty. Pro výživu rostlin značný vliv nemají [16].

K organické části půdy se vztahuje již zmíněná půdní úrodnost, což je schopnost poskytnout bezpečně nezbytné podmínky pro existenci a reprodukci rostlin. Do této kategorie, která se často označuje pod pojmem humus, se právě řadí huminové sloučeniny. Ještě nedávno určití lidé tvrdili, že humusu v půdě ubývá. Tuto domněnku vyvrátil fakt, že podstatou humusu jsou vysokomolekulární látky s vysokou stabilitou. Jejich rozložitelnost se odhaduje na několik staletí či tisíciletí [20, 21]. Organický podíl v půdě se dá charakterizovat také jako dynamická složka, v níž dochází k rychlým tokům látek a energie. Organické hmoty jsou významné kvůli zachování koloběhu živin (živiny uložené v biomase se vrací do půdy) a kvůli schopnosti poutat živiny zvyšováním půdních koloidů. Půdě tento organický podíl zlepšuje tepelnou vodivost, provzdušnění, schopnost poutat vodu a snižovat výpary a promrzávání [17].

Nehumifikované organické sloučeniny jsou tvořeny odumřelými, nerozloženými zbytky rostlin, organických hnojiv, zoodafonu a mikrodafonu. V anaerobních podmínkách se postupně rozloží na konečné produkty mineralizace, sloužící jako zdroj výživy pro rostliny a půdní mikroflóru.

Humifikované organické sloučeniny se skládají z množství ne zcela mineralizovaných organických látek. Dochází zde k humifikaci neboli ke tvorbě stabilnějších, aromatických látek. Umifikace neboli rašelinění, vytváří energeticky bohatší sloučeniny a karbonizace probíhá při anaerobních podmínkách [22].

### **2.3.1.1 Živiny v půdě**

V půdě se živiny objevují ve formě půdního roztoku či vázané v tuhých fázích. Obsah živin je rozdílný u různých půd. Živiny se v půdě vyskytují dosti rozsáhle. Mobilizace (zpřístupňování) je proces, kdy se určité živiny transformují z nerozpustných do rozpouštějící se formy. Rozpustná forma živin je snadněji přijatelná pro rostliny. Hlavní proces vzniku živin je tzv. mineralizace. Při tomto procesu se uvolňují živiny během rozkladu organických látek. Uvolněné látky se vrací zpět do koloběhu látek v půdě. Vzniká v ní tedy určitý živinný režim půdy. V půdě se utváří rovnovážný stav, přičemž všechny reakce a procesy směřují ke zvýšení mobility a zpřístupňování živin pro rostlinu. Z celkového obsahu živin v půdě tvoří zhruba 1 % živiny, které jsou přístupné pro rostliny. V tomto podílu se vyskytují živiny, které jsou hlavně rozpuštěné v půdním roztoku, živiny poutané ve sloučeninách rozpustných ve slabých kyselinách či zásadách a živiny, které jsou určitou cestou vázány v sorpčním půdním komplexu. Zbylé převažující množství živin vyskytující se v půdě je slabě či pevně vázáno v minerálním, organicko-minerálním či organickém podílu půdy. Dalo by se říci, že pro rostliny je to taková rezerva živin. Aby se tato skupina živin dala považovat za přístupnou pro rostliny, musí se dostat do určitého stavu - do stupně mobilizace, který je závislý na velikosti částic, pevnosti jejich krystalových mřížek, na pH prostředí, na poloze iontů uvnitř a kolem mřížky krystalů. Záleží také na průběhu mineralizace a na intenzitě zvětrávání. Velký význam je také přikládán povětrnostním podmínkám, jež hrají roli při uvolňování živin z organického podílu půdy. Jedná se především o sloučeniny dusíku, síry a fosforu. V případě živin, které jsou vázány na půdní koloidy ionto-výměnným způsobem, dokáží v dostatečném a nepřetržitěm toku doplňovat určitý stav živin prostřednictvím půdního

roztoku. Z popsaného živinného režimu půd vyplývá, že je také dosti důležité, jakou má půda zrnitost a o jaký půdní druh se jedná [16].

### 2.3.2 Půdní typy

Vliv různých půdotvorných činitelů mělo po staletí za následek vývoj několika půdních typů. Tyto typy se liší svými chemickými, fyzikálními a biologickými vlastnostmi. Půdní typy se dělí na:

*Černozem* nacházející se v oblastech s nadmořskou výškou menší než 250 m. Vznik černozemě byl určen vegetací bývalé stepi a lesostepi. Černozem je úrodná, jelikož obsahuje 2 – 3 % humusu. Půdní reakce je neutrální až zásaditá.

*Hnědozem* dosahuje nadmořské výšky do 300 m. Jedná se o úrodnou půdu, která musí být ale vápněná a hnojená. Vznikla původně ze spraší a sprašových hlín.

*Hnědé půdy* obsahují štěrk a kameny, jejich úrodnost je průměrná a pro její zlepšení se musí půda často obhospodařovat a vydatně hnojit. Je to nejčastější typ půdy v České republice.

*Podzolové půdy* vznikají v chladnějším a vlhčím prostředí a vyvinuly se pod jehličnatými lesy, které se nacházely na kyselých horninách. Tyto půdy se vyznačují slabou biologickou činností a na jejich povrchu se tvoří kyselý humus.

*Rendziny* vznikly na vápencových horninách a slínech. Látky jsou zde neustále v intenzivním koloběhu [23].

### 2.3.3 Půdotvorné procesy

V půdě probíhají určité procesy, které z původně mrtvé horniny vytvářejí svým způsobem živý organismus. Hlavní procesy jsou zvětrávání, humifikace, oglejení a glejový proces a eluviace či iluviace.

*Zvětrávání* probíhá nejen při vzniku půd, ale i během jejich vývoje. Jedná se o fyzikální a chemické změny při rozpadu horniny, které jsou silně ovlivněny klimatem a biologickým faktorem. Při zvětrávání se v půdě chemicky mění primární minerály v sekundární. Při těchto mechanických rozpadech se uvolňují báze oxidů železa a hliníku, či se tvoří jíly [21].

*Humifikace* je podrobně popsána v kapitole 2.1.3. Obecně se z hlediska půdotvorných procesů dá říct, že se řadí mezi mikrobiální a chemické procesy. Jedná se o syntézu rozkladných produktů na vysokomolekulární dusíkaté, organické sloučeniny. Při jejich průběhu se mění organické zbytky v humus. Je to základní půdotvorný pochod, ovlivňující vznik a vlastnosti půdy. Probíhá takřka ve všech půdách. V průběhu humifikace se organické látky promíchají s minerální složkou půdy a tím se produkují složité organicko-minerální sloučeniny. Humifikace je hodně podobná procesu mineralizace, kdy se organické látky úplně rozkládají na oxid uhličitý, vodu a minerální látky [2, 21, 23].

*Eluviace* neboli vyplavování je proces, při němž se jednotlivé půdní složky přemísťují a prolínají pomocí vody. Složky jsou přemísťovány ve formě roztoků. Tento proces se dělí na několik druhů podle přemísťujících se látek:

- vyluhování – jedná se o posun rozpustných solí.
- degradace – tento proces se vztahuje k posunu uhličitanu vápenatého.
- illimerizace – posouvá se jíl.
- podzolizace – jde o posun látek, které jsou tvořeny sloučeninami železa, hliníku spojenými s organickými sloučeninami [21].

*Iluviace* neboli obohacení se považuje za protějšek eluviace, při níž se v určité vrstvě opět hromadí vyluhované součásti.

*Oglejení a glejový proces* se odehrávají v zamokřených půdách. Oglejení proces probíhá při periodickém pře-vlhčováním, kdy se střídají redukční a oxidační pochody v půdě, a glejový proces zase při trvale zvýšené hladině podzemní vody. Při oglejení se uvolňují sloučeniny železa a při určitém období vysychání svrchních půdních vrstev se zase shlukují [21].

## 2.4 Gely

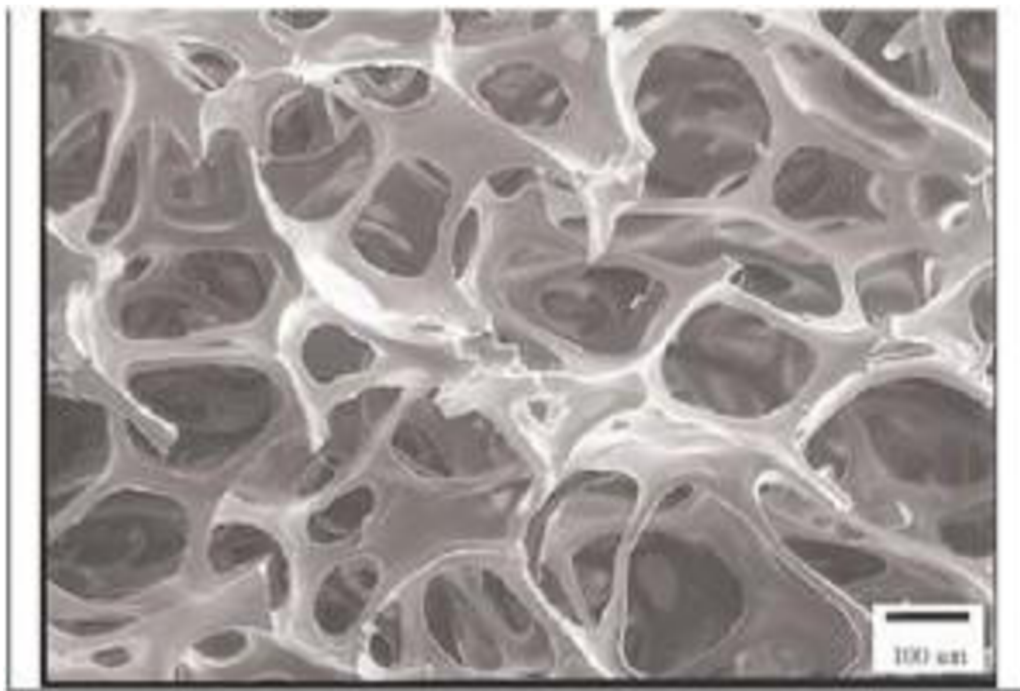
Gel je systém spojitě trojrozměrné sítě prostupující disperzním prostředím. Díky přítomnosti prostorové sítě mají gely vlastnosti mechanické, a to dokonce i přesto že obsahují kapalně disperzní prostředí. Mezi jednotlivými disperzními částicemi gelu působí fyzikální nebo chemické síly. Gely mohou přecházet do dvou forem a to z lyogelů na xerogely a opačně. Tyto dvě formy jsou složením jedna látka, avšak liší se obsahem disperzního prostředí. Lyogel je totiž systém obsahující rozpouštědlo, kdežto xerogel je vysušený lyogel, který neobsahuje disperzní prostředí. Přechod xerogelu na lyogel se nazývá nabotnění. Do prostorů mezi disperzní částice se vmísí rozpouštědlo a objem gelu se zvětší, stále si však uchovává svůj charakter tuhé fáze. Jen některé gely mohou procesy vysušování a nabotnění opakovat. Tyto gely se nazývají reverzibilní a svým chováním se zde řadí především makromolekulární látky. Gely, které tyto procesy neopakují, se nazývají ireverzibilní. U těchto látek mají vysušené xerogely přibližně stejný objem jako lyogely. Vyznačují se tím, že jsou v tomto stavu porézní. Vznikají z lyofobních solí [24 – 26].

Strukturní síť vzniká z lineárního polymeru či jeho roztoku a to pomocí tzv. spojů (uzlů). Tyto spoje jsou tvořeny chemickými či fyzikálními vazbami. Podle těchto vazeb se gely dělí na fyzikálně síťované gely a kovalentně síťované gely. Fyzikálně síťované gely mají mezi spoji slabé vazby van der Waalových a polárních sil. Objevují se zde také vodíkové vazby. V molekulách může být i více spojů [26].

Kovalentně síťované gely vznikají tvorbou chemických vazeb a to buď nelineární polymerací monomeru anebo zasíťováním lineárních polymerů. V prvním případě reaguje, dvojfunkční monomer s vícefunkčním, který má zde funkci síťovacího činidla a pro kopolymeraci je třeba alespoň jeho určité minimální množství. Probíhají zde hlavně kondenzační a adiční polymerace. U reakcí lineárních polymerů je neznámější vulkanizace kaučuku, kdy vznikají nejprve větvené makromolekuly a postupem času přibývají na hmotnosti a stupni rozvětvení. Nejrychleji rostou největší větvené makromolekuly. V bodě gelace, což je okamžik přeměny

kdy se dosáhne vytvoření trojrozměrné struktury, se do vzniklé sítě zapojují menší samostatné, rozvětvené makromolekuly, až vzniká nekonečná trojrozměrná síť [25, 26].

Na Obrázku č.5 je uvedena struktura xerogelu, který neobsahuje rozpouštědlo a ve struktuře má různě veliké póry.



Obrázek č. 5: Mikrometrické zobrazení struktury xerogelu [27]

Důležitým procesem přeměny gelů je botnání. V literatuře je popisován pomocí tří charakteristik:

stupně nabotnání  $Q$

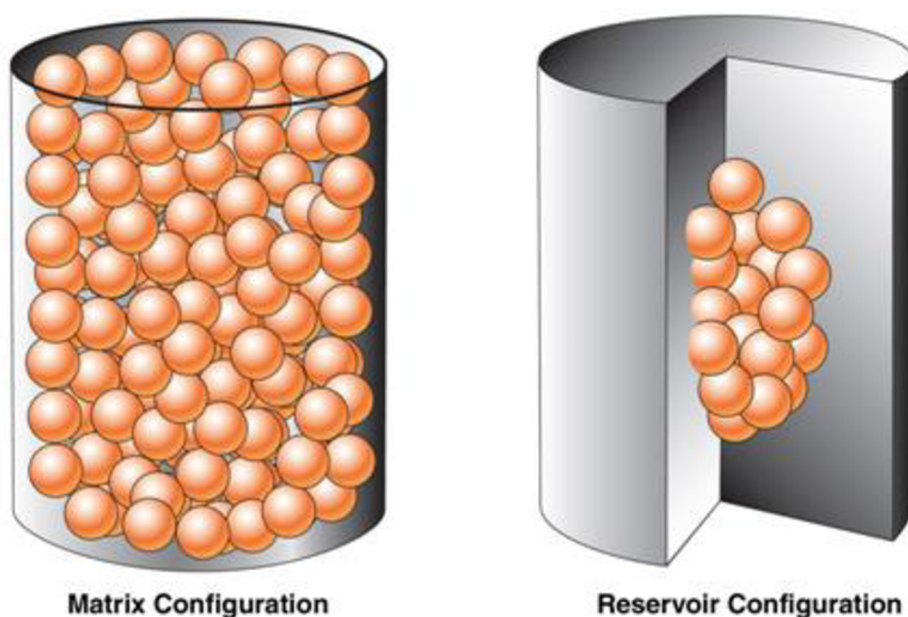
$$Q = \frac{m_{\tau} - m_o}{m_o} \quad (1)$$

objemového koeficientu botnání a botnacího tlaku. Botnání je prakticky zvláštní druh rozpouštění a může být omezené či neomezené. Rozdíl mezi nimi je, že omezené botnání se zastaví ve stádiu elastického lyogelu a nepohlcuje již zbylé rozpouštědlo, k čemuž u neomezeného botnání nedochází. Při této druhé variantě gel přechází nasycením rozpouštědla do roztoku, který je možno i naředit [26].

Stupeň nabotnání je funkcí času. Dá se určit vážením změny hmotnosti gelu či měřením objemu pohlcené kapaliny a je definován jako hmotnost kapaliny, kterou pohltní jednotka xerogelu. Podobnou veličinou je objemový koeficient botnání, u kterého se stanovuje poměr objemu nabotnaného gelu k objemu xerogelu. Naproti tomu botnací tlak reguluje pronikavost rozpouštědla do gelu. Pokud je přidáný tlak vyšší než tlak botnací, gel rozpouštědlo vypuzuje a pokud je tlak nižší, gel botná [26].

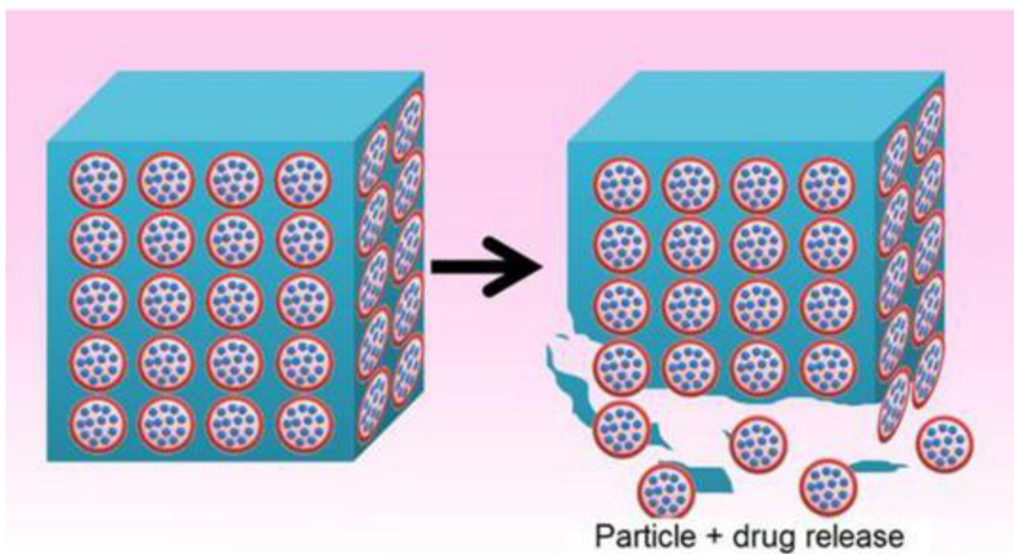
### 2.4.1 Gely jako nosiče pro řízené uvolňování látek

Podle struktury se hydrogelové nosiče dělí na rezervoárové a matricové. *Systém rezervoární* se skládá z jádra obsahující cílenou látku a z obalu polymerní membrány. Má nejčastěji kapsulovitý, válcový, deskový anebo kruhový tvar. Hlavní nevýhodou tohoto systému, je že se membrána může relativně lehce protrhnout a celý obsah jádra se může dostat ven téměř okamžitě. Další je *systém matricový*, ve kterém je látka rozptýlena ve trojrozměrné struktuře hydrogelu. Do hydrogelu lze látku zabudovat dvěma způsoby. Buď se do gelu dostane nabotnáním z koncentrovaného roztoku, anebo se látka přidá již během polymerační reakci. Pro některé sloučeniny je lepší využít první možnost a to hlavně pro ty, které by mohly být v průběhu polymerace degradovány. Oba systémy zabudování látky do hydrogelu jsou znázorněny na Obrázku č. 6 [30, 31].



Obrázek č. 6: Rezervoární a matricový systém [32]

Existuje několik mechanismů, pomocí kterých se látky dostávají z hydrogelů. Nejčastější z nich jsou založeny na difuzi. Příkladem difuzních systémů je matricový, kde se látka uvolňuje difuzí skrze makromolekulární síť či přes vodou naplněné póry. Další druhy systémů uvolňují látky například degradací či rozpuštěním gelu. V mnoha případech se také využívá zvláštních vlastností gelů, podle kterých se další systémy uvolňování řídí. Stav hydrogelů se dokáže změnit za určitých podmínek v odlišném vnějším prostředí. Může se jednat například o prostředí s odlišnou teplotou, pH, iontovou silou anebo v nich může docházet k enzymatickým či chemickým reakcím. Souhrnně se tyto hydrogely řadí do skupiny mezi environmentálně citlivé systémy. Na Obrázku č. 7 je zobrazeno zmíněné uvolňování látek z polymérních systémů [31].



Obrázek č. 7: Řízené uvolňování látek z biologicky odbouratelných polymerů matricového systému [33]

#### 2.4.2 Super absorpční polymery

Jsou to volně zesíťované hydrofilní polymery, které se vyznačují schopností absorpce a udržení velkého množství vody ve struktuře. Dokáží absorbovat až desetinásobky jejich vlastní hmotnosti. Rozdíl v absorpci vody či rozpouštědla těchto hydrogelů od obyčejných je způsoben hlavně kapilárními silami. Většinu super absorpčních hydrogelů tvoří polysacharidy na přírodní bázi, což napomáhá k tomu, aby měly mnoho významných vlastností, jako jsou bio kompatibilita, biodegradabilita a obnovitelnost. Díky svým výhodám našly super absorpční polymery uplatnění v zemědělství, výrobě plen, v požárníctví či při balení potravin [34, 35].

První absorbenty byly vytvořeny v 60. letech minulého století, kdy se ministerstvo zemědělství spojených států snažilo vylepšit materiály udržující vodu v půdě. Podařilo se jim připravit kopolymer škrobu a akrylonitrilu, který absorboval vodu mnohonásobně více v porovnání s jejich váhou a zároveň neuvolňoval žádnou vodu. Po této události se mnoho společností snažilo zkombinovat látky jako akrylovou kyselinu, akrylamid, polyvinyl alkohol a další. První komerční uplatnění našly na začátku 70. let jako hygienické ubrousky. Po letech vývoje jsou dnes vyráběny super absorbenty, využívané pro hygienické potřeby, hlavně ze zesíťovaných akrylátových homopolymerů neutralizovaných sodíkem. Pro aplikaci do půdy se dělají většinou zasíťováním akrylo-akrylaminových kopolymerů neutralizovaných draslíkem [36].

Vlastnost superabsorpčních hydrogelů, přijímat takové množství vody, se zakládá na absorpční kinetice v jejich struktuře. Vytvoří-li se například polymer škrobu a kyseliny akrylové, tak se v jeho trojrozměrné struktuře nachází negativně nabitě skupiny  $\text{COO}^-$ , které se mezi molekulami odpuzují elektrostatickými interakcemi a to má vliv na roztažení polymeru do velkého objemu. Také hydroxylové skupiny škrobu a již zmíněné karboxylové



skupiny kyseliny akrylové přispívají k velké absorpci svou hydrofilitou a vysokou afinitou k vodě. Důležitou roli hraje i N, N'-methylenbisakrylamid, který zabraňuje rozpuštění kopolymeru ve vodném roztoku. Zvýší tedy mechanickou pevnost gelu, avšak na druhou stranu sníží expanzní schopnost jeho sítí [37].

Nedávným pokusem byl připraven kopolymer za použití akrylové kyseliny, akrylátu draselného, N-isopropyl akrylamidu, sulfopropylu methakrylátu draselného, bis[2 (methacryloyloxy)ethyl] fosfátu (zasíťovalo) a persulfátu draselného. Tímto složením vznikl vysoce porézní materiál s dobrou tepelnou stabilitou a podařilo se dosáhnout absorpční kapacity 2618 g vody/g suchého gelu. Svým výsledkem tento nově vzniklý super absorpční polymer získává velkou šanci na použití v zemědělství [38].

### 2.4.3 Gely v zemědělství

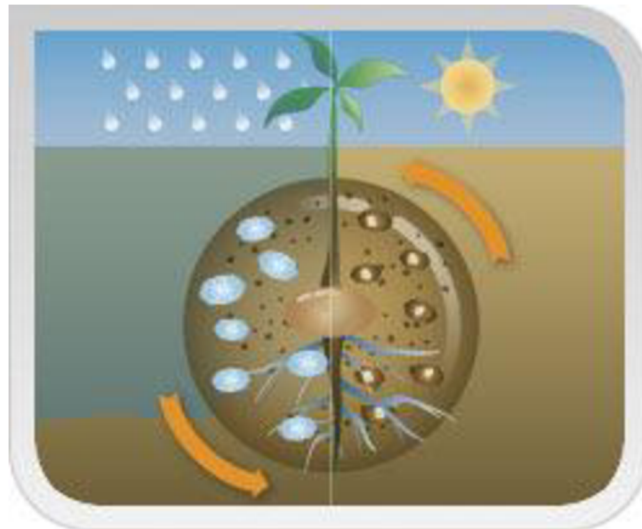
V dnešní době narůstá popularita aplikací polymerů v zemědělství. Gely zde hrají hlavní funkci při zvyšování obsahu vody v půdě a tím i podporu pro růst a přežití rostlin. Na půdu mají superabsorpční hydrogely vliv na její propustnost, hustotu, strukturu, výparnost a míru infiltrace vody skrze ni. Vědci se snaží nejlépe splnit všechny požadavky. Chtějí, aby byl polymer dobrý pro přenos látek, aby měl dobrou stabilitu, propustnost a přizpůsobivost v určitých prostředích.

Hydrogely v zemědělství mohou také podpořit účinky biocidů a herbicidů. Začínají se objevovat nové techniky přípravy systémů polymerů obsahujících tyto hubící prostředky na principu řízeného uvolňování. Přítomností polymerů by se daly vylepšit některé vlastnosti biocidů a herbicidů a předejít některým vedlejším účinkům. Hydrogel by zde posloužil k ochraně těchto látek, automaticky by je uvolňoval v cíleném místě, reguloval by rychlost jejich uvolnění a udržoval by je v určitých koncentracích po stanovenou dobu. Existují dva rozdílné druhy kombinace biocidních a herbicidních přípravků s polymery. První z nich je fyzická kombinace, která spočívá v zapouzdření či heterogenní disperzi látky v hydrogelu. Polymery zde na rozdíl od chemické kombinace fungují spíše jako prostředek řízeného uvolňování. U chemické kombinace mají roli nosiče [39].

Kromě vylepšení biocidních prostředků, nachází hydrogely uplatnění i při řízeném hnojení. Hydrogely by pomocí hnojiv v sobě zadržovaly živiny, které by se tím staly lépe dostupné pro rostliny. Existují obecně dva druhy hnojiv s přídatkem hydrogelů. Hnojivové přípravky s pomalým rozptylem a s řízeným rozptylem. Oficiálně mezi nimi není žádný rozdíl, nicméně rozlišují se například v případě dusíkatých produktů, jako jsou močovinoformaldehydy, které se komerčně označují za hnojiva s pomalým rozptylem potažené či zapouzdřené hnojivy s řízeným rozptylem [40].

Dalším z velmi důležitých důvodů proč se hydrogely aplikují do půdy, je zadržování vody. Jednak tím napomáhají přísunu tekutin a živin rostlinám, ale také půdu stabilizují. Používá se široká škála materiálů přes styren-butadienové kaučuky až po polyvinylalkoholy a polymery na bázi akrylu. Běžné intenzivní zavlažování se stává zdrojem závažného poškozování užitkové půdy. Může docházet k erozím, tvorby kůry nebo k půdnímu kalení. Vodní či větrné eroze poté zbaví půdu všech potřebných živin, což je nepříznivé pro pěstování

rostlin a plodin. Naopak zachováním přírodních složek, dodají polymery půdě stabilitu a podpoří tím lepší růst rostlin. Zemědělské polymery mají velký význam hlavně v zemích, kde je voda těžko dostupná a těžko zadržitelná v půdě. Jejich vývoj jde hodně kupředu a mnoho lidí v nich vidí klíč k větší produkci potravin. Na Obrázku č. 8 je zobrazena přeměna hydrogelů v půdě za různého počasí [41].



Obrázek č. 8: Koloběh botnání a vysychání hydrogelů v půdě při různých podmínkách [42]

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Přístroje k měření

- UV/VIS Spektrofotometr



Obrázek č. 9: Spektrofotometr *HITACHI U-3900H*

- pH-metr a konduktometr



Obrázek č. 10: *pH-metr a konduktometr METTLER TOLEDO*

- Iontový chromatograf



Obrázek č. 11: *Iontový chromatograf Professional IC 850*

- ICP optický emisní spektrometr



Obrázek č. 12: *Optický emisní spektrometr ULTIMA 2*

### 3.2 Použité chemikálie

- Kyselina Akrylová (AA), Sigma-Aldrich spol. s r.o.
- Methylen-bis-akrylamid (MBA), Sigma-Aldrich spol. s r.o.
- Peroxydisulfát draselný (KPS) p.a., Fluka Analytical.
- Lignohumát sodný (NaHK), Amagro s.r.o
- Hydroxid draselný (KOH) p.a., ONEX CHEMIE s.r.o
- Deionizovaná voda (MQ)
- Průmyslové hnojivo (NPK), Amagro s.r.o

## 3.3 METODICKÁ ČÁST

### 3.3.1 Příprava hydrogelů

Bylo připraveno 5 hydrogelů o různém složení, u kterých se dále zkoumaly jejich vlastnosti. Do třech z nich byl přidán lignohumát sodný a do čtyř průmyslové hnojivo NPK ve dvou různých dávkách. Všechny produkty byly umístěny do vody a byly sledovány změny složení tohoto roztoku – pH, vodivost, prvkové složení (ICP – OES), iontové složení (iontová chromatografie). Cílem tohoto měření bylo zaznamenat změny veličin v závislosti na čase způsobené uvolňováním molekul z připravených hydrogelů.

Z hlediska struktury se jedná o superabsorpční hydrogely, které dokáží absorbovat mnohem více kapaliny než obyčejné hydrogely. Jsou to trojrozměrné zesíťované hydrofilní polymery, většinou všechny na bázi akrylových monomerů. Díky jejich velmi výhodné vlastnosti zadržovat tekutiny nacházejí mnoho uplatnění v zemědělství. Schopnost absorbovat tekutiny a uvolňovat je postupnou přeměnou zpět k suché formě xerogelů lze využít pro efektivnější pěstování rostlin. Hydrogely obsahují průmyslové hnojivo a huminové látky. Mohou při nabotnutí postupně uvolňovat živiny do půdy ke kořenům rostlin.

### HYDROGEL A (HA)

Bylo naváženo 14,25 g AA a smícháno s 25 ml vody. Do druhé nádoby bylo naváženo 4,75 g KOH a rozpuštěno v 10 ml vody. Dále bylo připraveno 0,6602 g NPK. Pro získání práškovité formy bylo třeba NPK rozdrtit ve třecí misce. Také bylo odděleně připraveno 0,016 g MBA a 0,5 g KPS. Na míchačce byl k roztoku AA postupně a pomalu přikapáván roztok KOH, přispívána prášková forma NPK, látka MBA a nakonec KPS. Po každém přidavku byla směs na chvíli promíchávána. Směs byla zahřívána až na teplotu 87 °C, kdy byla zaznamenána polymerizace. Zpolymerizovaný hydrogel byl umístěn na plastovou síťku v Petriho misce.

### HYDROGEL B (HB)

Následující hydrogely byly připraveny stejným postupem jako HA. Lišily se pouze hodnoty přidávaných látek. Bylo naváženo 14,25 g AA; 4,75 g KOH; 6,602 g NPK; 0,016 g MBA a 0,5 g KPS. Při zahřívání byla pozorována teplota polymerizace, která byla 92 °C.

### HYDROGEL C (HC)

Bylo naváženo 14,25 g AA; 4,75 g KOH; 0,6602 g NPK; 0,016 g MBA a 0,5 g KPS. Do směsi byl, narozdíl od předešlých hydrogelů, také přidán 1 g NaHK. Teplota polymerizace byla zaznamenána při 98 °C.

### HYDROGEL D (HD)

Bylo naváženo 14,25 g AA; 4,75 g KOH; 6,602 g NPK; 0,016 g MBA, 0,5 g KPS a 1 g NaHK. Teplota polymerizace byla zaznamenána při 85 °C.

### HYDROGEL H (HH)

Bylo naváženo 14,25 g AA; 4,75 g KOH; 0,016 g MBA, 0,5 g KPS a 1 g NaHK. Do směsi nebyla, narozdíl od předešlých hydrogelů, přidána látka NPK. Teplota polymerizace byla zaznamenána při 91 °C.

Všechny vytvořené hydrogely byly uloženy na síťku a Petriho misku. Po dobu dvou dnů byly hydrogely sušeny při 80 °C v sušárně. Každý den byly děleny na několik menších částí, aby se co nejlépe vysušily. Po dvou dnech byl každý vysušený hydrogel rozdrčen kladivem na malé granulky, které byly uloženy do plastových nádob a ponechány k následujícímu měření. Názorněji je složení všech hydrogelů v hm% uvedeno v Tabulkách 3 a 4.

Tabulka 3 : Složení xerogelů v hm%

	<b>HA</b>	<b>HB</b>	<b>HC</b>	<b>HD</b>	<b>HH</b>
AA [hm %]	25,7	23,3	25,2	22,9	25,7
KOH [hm %]	8,6	7,8	8,4	7,7	8,6
KPS [hm %]	0,9	0,8	0,9	0,8	0,9
MBA [hm%]	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
H <sub>2</sub> O [hm%]	63,1	57,3	62	56,3	63

Tabulka 4: *Množství NaHK a NPK v xerogelech*

	HA	HB	HC	HD	HH
NaHK [hm %]	0	0	1,8	1,6	1,8
NPK [hm %]	1,2	11	1,2	10,6	0

### 3.3.2 Stupeň nabotnění hydrogelů

V první části této práce bylo měřeno, jak moc hydrogely nabotnají, resp. kolik do sebe absorbují množství kapaliny.

### 3.3.3 Metoda stanovení stupně nabotnění

Ke stanovení stupně nabotnění byla použita tzv. „tea – bag“ metoda, která je relativně jednoduchá na provedení, levná a rychlá. K realizaci této metody bylo zapotřebí kádinky a filtrační textilie (v tomto případě byl použit kousek dámské silonky).

Pro určení stupně nabotnění byl použit vztah [2]:

$$S_e = \frac{(W_1 - W_0)}{W_0} \quad (1)$$

$S_e$  .....Stupeň nabotnění

$W_1$ ....Hmotnost nabotnaného hydrogelu

$W_0$ ....Hmotnost xerogelu

Každý vzorek hydrogelu byl proměřen 3x. Vzorek byl připraven ponořením 0,005 g xerogelu do 100 ml MQ vody. Podrobnější data navážek jsou uvedena v mém laboratorním deníku.

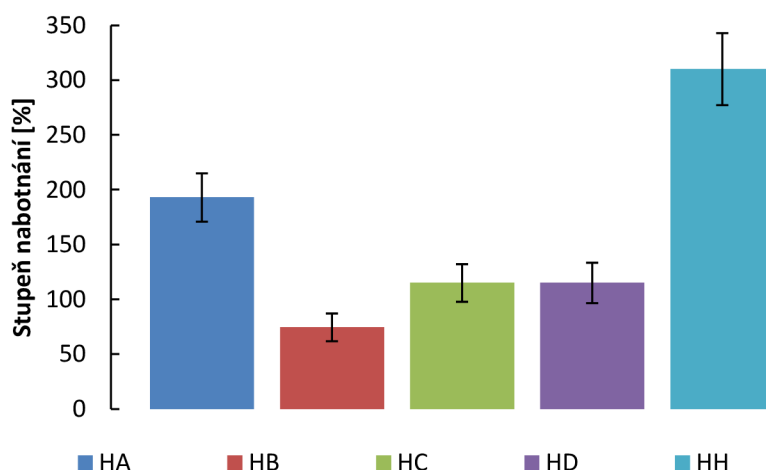
### 3.3.4 Postupné uvolňování

Připravené hydrogely byly použity pro zkoumání postupného uvolňování látek do roztoku. Bylo naváženo 0,005 g xerogelu a odměřeno 100 ml MQ vody. Xerogel byl ponořen do vody, ve kterém byl ponechán zhruba po dobu jednoho týdne. Od každého xerogelu bylo připraveno 5 vzorků. Každý týden byl jeden vzorek z každého nabotnaného hydrogelu odebrán k měření. Měřena byla absorbance v UV/VIS oblasti, pH a vodivost. Dále bylo prostřednictvím optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a iontové chromatografie měřeno množství prvků P, K a množství dusičnanových, síranových, chloridových a fosforečnanových iontů. Každý vzorek byl proměřován třikrát.

## 4. VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Stupeň nabotnutí

Po jednodenním ponechání hydrogelů ve vodném roztoku, se objem hydrogelů mnohokrát zvětšil. Hydrogely byly zváženy a ze všech hodnot uvedených v Tabulce 8 (příloha) byl vypočítán pomocí výše uvedeného vztahu (1) stupeň nabotnutí. Jednotlivé dílčí navážky při měření jsou uvedené v laboratorním deníku.



Obrázek č. 13: *Stupeň nabotnutí připravených hydrogelů*

Tabulka 5: *Průměrné naměřené hodnoty stupně nabotnutí*

	Stupeň nabotnutí [hm. %]	±
HA	193	22
HB	75	13
HC	169	17
HD	115	19
HH	310	33

Z uvedené Tabulky 5 lze vidět, že HH nabotnal až 300x. Výsledné hodnoty jednotlivých hydrogelů vykazují poměrně vysoké směrodatné odchylky. Hodnoty stupně nabotnutí jednotlivých hydrogelů se od sebe hodně liší.

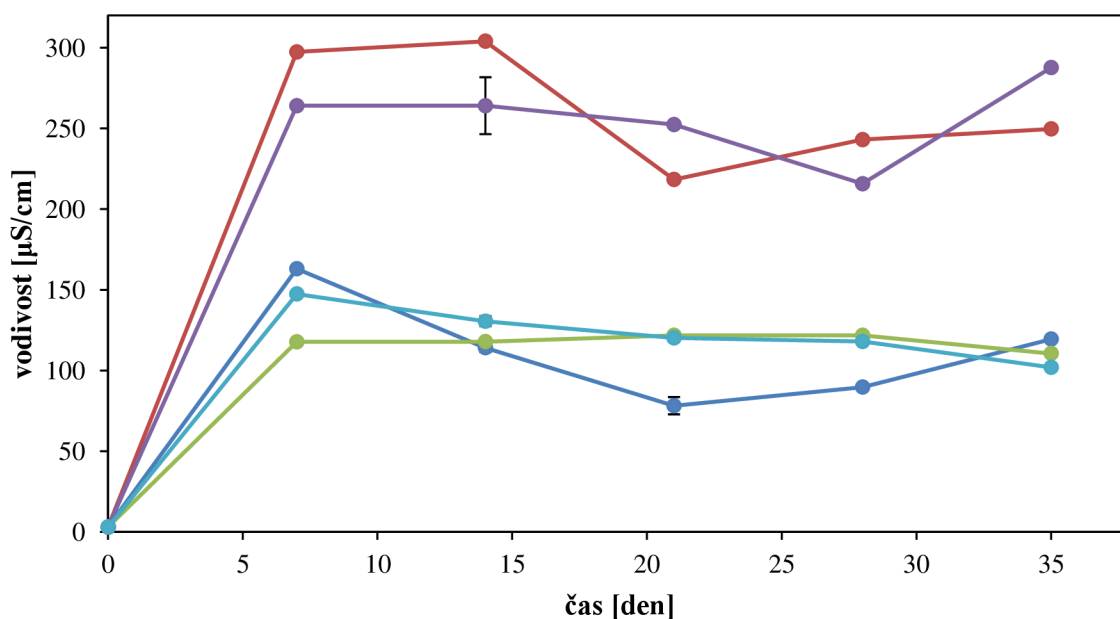
HB nabotnal výrazně méně než HH. HH narozdíl od HB obsahuje NaHK a neobsahuje NPK. Z toho plyne, že přidaná směs NaHK má na botnutí hydrogelů značný vliv. Zprůměrované hodnoty stupňů nabotnutí jsou uvedeny ve sloupcovém grafu (Obrázek č. 13).

HB a HD obsahují nejvíce NPK a absorbují nejméně rozpouštědla. Z toho můžeme usoudit, že průmyslové hnojivo NPK snižuje stupeň nabotnutí hydrogelů a tím se řadí mezi ne moc efektivní volbu v případě zavlažování půdy. Na druhé straně však tato směs má výraznější

přínos v zajištění živin pro rostliny. Pokud tedy hydrogel ve vodném roztoku uvolňuje postupně přijatelná množství živin, dá se využít přednostně pro tento účel podpory růstu rostlin.

Přidané množství huminových látek dle naměřených výsledků nemělo moc velký vliv na stupeň nabotnutí hydrogelů. HC, HD a HH mají sice vyšší stupeň nabotnutí než HB, avšak HA má druhou nejvyšší hodnotu, i přesto že NaHK neobsahuje.

## 4.2 Měření vodivosti



Obrázek č.14: Vodivosti výluhů hydrogelů v závislosti na čase HA (tmavě modrá), HB (červená), HC (zelená), HD (fialová), HH (světle modrá)

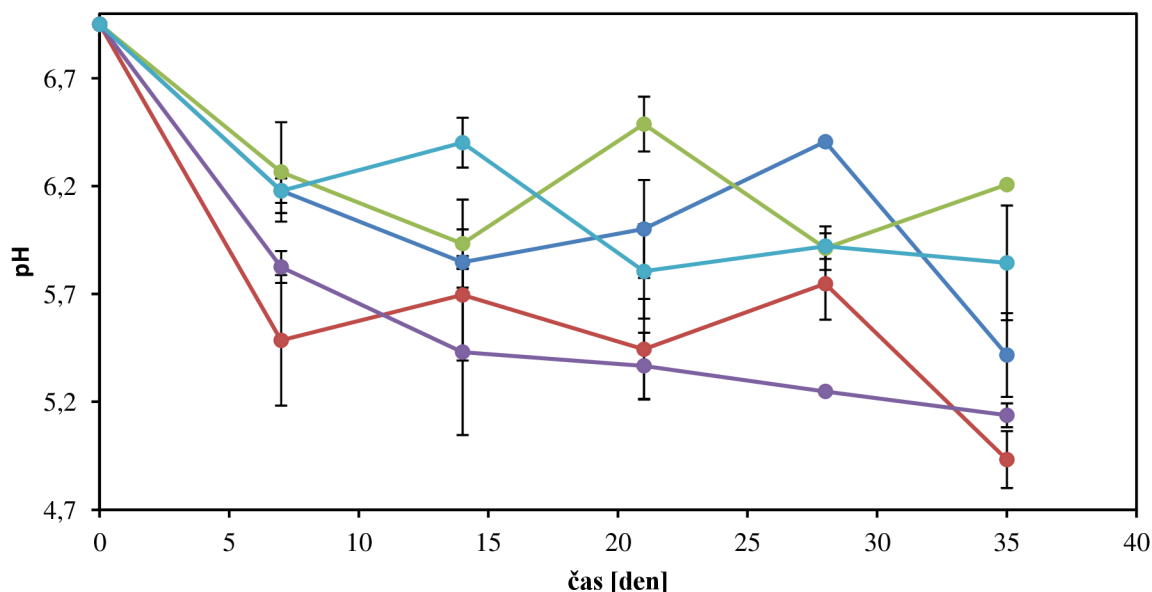
Připravené superabsorpční hydrogely, které byly ponechány ve vodě, po určité době uvolnily molekuly a ionty. Jak moc iontů uvolnily, nám jistým způsobem ukáže měření vodivosti, které na jejich množství závisí. Jaké ionty se do roztoku uvolnily je zjištěno dále při měření IC.

Pro každý hydrogel byla po dobu 5 týdnů měřena vodivost jednotlivých výluhů. Výsledné hodnoty jsou proměnlivé a nelineární. Jak můžeme vidět na Obrázku č. 14, hodnoty HD, HB a HA se při jednotlivých měřeních výrazně liší. U HC si můžeme všimnout, že se hodnoty skoro vůbec nemění. U jediného HH hodnoty vodivosti v závislosti na čase klesají. Vysokých hodnot vodivosti bylo naměřeno u HD a HB. Jejich rozdílnost od ostatních je nejspíše způsobena velkým množstvím NPK v hydrogelech, což je jeden z hlavních zdrojů uvolněných iontů. Důvodů velkých změn vodivosti může být mnoho. Důvodem může být fakt, že v každém roztoku byla odlišná část hydrogelu.



Při přípravě nevznikl zcela homogenní hydrogel, což znamená, že v jeho určitém místě mohlo být více NPK a NaHK než v jiném. Je také možné, že uvolněním některých iontů mohlo dojít k znovu nabotnutí hydrogelů a dosažení rovnováhy dříve než v jiných vzorcích. U jednotlivých bodů v grafu jsou uvedeny směrodatné odchylky, které ale u mnoha z nich jsou tak nepatrné, že splývají s křivkou. Výraznější odchylku můžeme vidět u HD v druhém týdnu měření.

### 4.3 Měření pH



Obrázek č. 15: *pH v závislosti na rozdílném čase pro HA (tmavě modrá), HB (červená), HC (zelená), HD (fialová), HH (světle modrá)*

Kromě vodivosti bylo u stejných výluhů z hydrogelů měřeno pH, které nám říká jaká množství iontů  $H^+$  a  $OH^-$  se ve vzorku nachází. Všechny hodnoty se nacházejí pod pH 7. Čím více iontů  $H^+$  se uvolní do roztoku, tím je kyselější. Z Obrázku č. 15 vidíme, že nejnižší hodnoty 5,1 dosáhl výluh HB v posledním týdnu měření a nejvyšší hodnota 6,5 je u výluhu HC ve třetím týdnu měření. Jednotlivé závislosti různě klesají a stoupají. U jediných roztoků HD v závislosti na čase kyselost v čase rovnoměrně roste.

Hodnoty pH roztoků obsahujících HB a HD jsou celkově nepatrně kyselější než ostatní. Oba tyto hydrogely obsahovaly velké množství NPK (jak je patrné z Tabulky 4). Z NPK se tedy uvolňovalo mnoho  $H^+$  iontů, což činilo výluhy kyselějšími.

Oproti naměřeným hodnotám vodivosti jsou hodnoty pH zatíženy větší chybou měření. Jak už bylo dříve uvedeno, výluhy byly připraveny z různých částí pravděpodobně ne zcela homogenního hydrogelu. Může to být hlavní důvod, proč u většiny hydrogelů množství  $H^+$  iontů neroste postupně s přibývajícím časem.

#### 4.4 UV/VIS spektrometrie

Každý týden byla u výluhů vzorků proměřena UV/VIS spektra. Měřením pomocí této metody jsem z výluhu každého hydrogelu získala křivku závislosti absorpance na vlnové délce. Závislosti zobrazovaly množství uvolněných látek z použitých hydrogelů. Pro lepší vizualizaci výsledků byly hodnoty přepočítány podle standardu závislosti koncentrace na čase uvolněných látek při vlnové délce 290 nm.

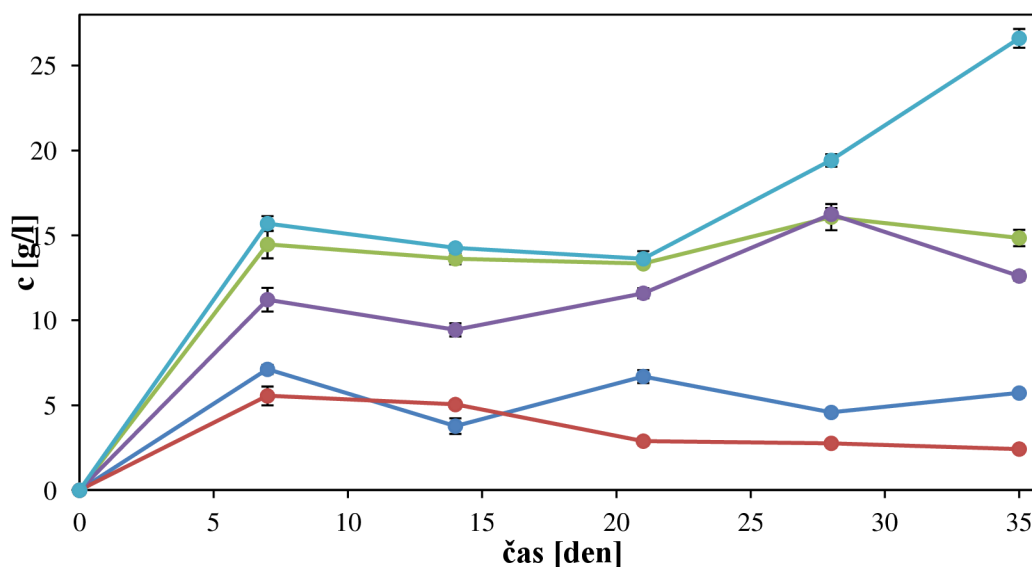
Pro stanovení množství uvolněných látek z NaHK, byly měřeny standardní vzorky. Výluh obsahoval rozpuštěné množství NaHK v MQ vodě o koncentracích  $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $0,05 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  a  $0,01 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Byla u nich změřena absorpance stejně jako u předešlých vzorků v rozsahu vlnové délky 200 – 900 nm.

Z koncentrací a naměřených absorpací při vlnové délce 290 nm, byla sestavena kalibrační křivka. Z její rovnice přímky byly vypočítány koncentrace uvolněných látek ze všech výluhů, které jsou uvedeny v Tabulce 6. Závislosti koncentrace uvolněných látek na čase zobrazuje Obrázek č. 16. UV/VIS spektrometrem je možné určit množství uvolněných látek hlavně z NaHK, jelikož zbarvují výluh do hnědožluté barvy.

Tabulka 6: *Koncentrace uvolněných látek z výluhů vypočtených při vlnové délce 290 nm*

290 nm							
	čas [den]	0	7	14	21	28	35
c[mg/l]	HA	0	7,1	3,8	6,7	4,6	5,7
	HB	0	5,6	5,0	2,9	2,8	2,4
	HC	0	14,5	13,6	13,3	16,1	14,9
	HD	0	11,2	9,4	11,6	16,3	12,6
	HH	0	15,7	14,3	13,6	19,4	26,6

Na níže uvedeném grafu jsou zobrazeny křivky, jejichž nelinearita vypovídá o tom, že množství uvolněných látek NaHK s postupem času neroste pravidelně, jak by se dalo předpokládat. Většina závislostí roste či klesá nezávisle na ostatních. Podle Obrázku č. 16 byl největší nárůst uvolněných látek  $26,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  ve výluhu HH v posledním týdnu měření. Nejnižší naměřené množství  $2,4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  bylo zaznamenáno u HB také v posledním týdnu měření. Výsledky lze při této vlnové délce dobře charakterizovat. Mají při ní dostatečně velkou absorpaci a neobsahují velký šum. Závislost HA a HB se nachází spíše v nižších koncentračních hodnotách, což potvrzuje nulový obsah NaHK. HC a HH obsahují stejné množství NaHK a HD pouze o něco méně, což graf také přibližně vykresluje. HH neobsahuje NPK, takže jím teoreticky není uvolňování NaHK redukováno, a proto dosahuje v závislosti na čase nejlepších výsledků.



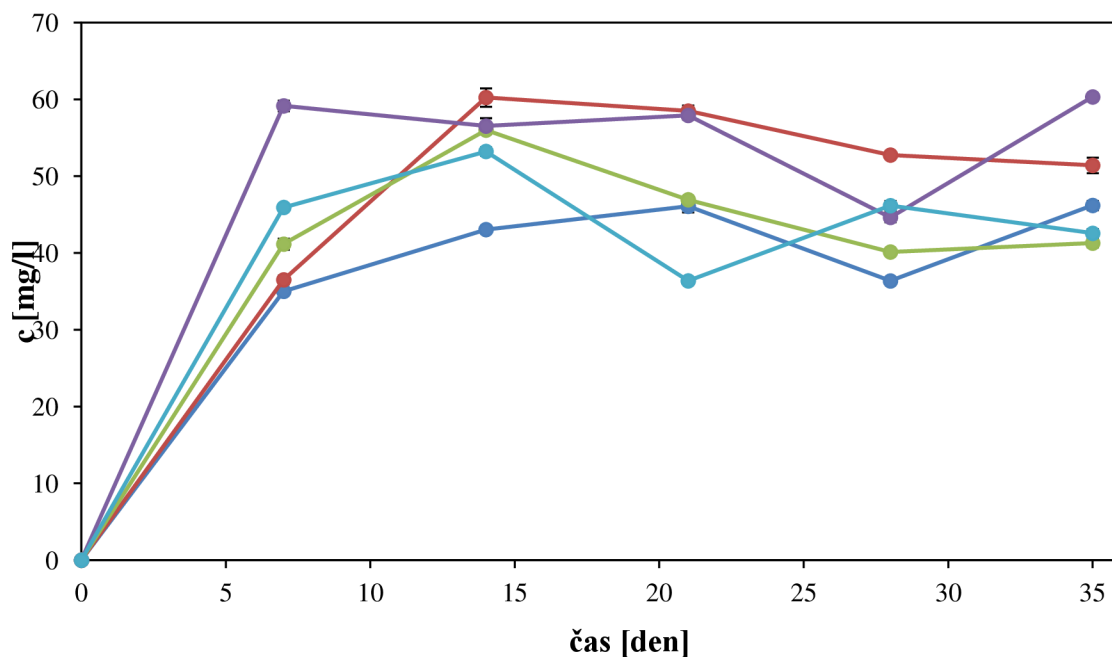
Obrázek č. 16: Množství uvolněných látek při vlnové délce 290 nm z výluhů HA (tmavě modrá), HB (červená), HC (zelená), HD (fialová) a HH (světle modrá)

#### 4.5 Stanovení obsahu K a P

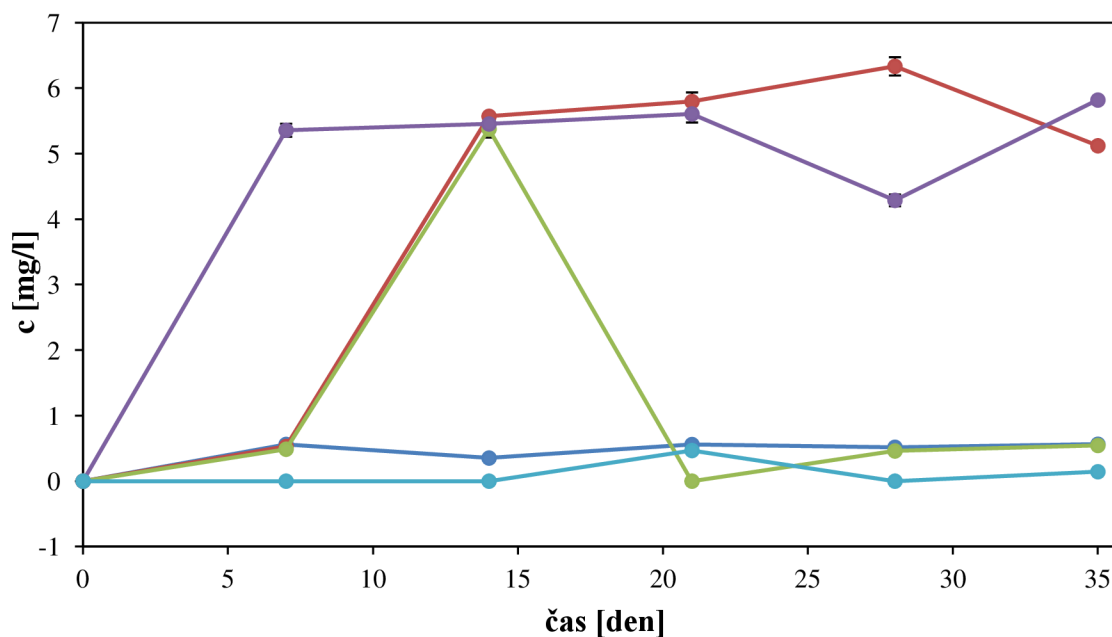
Optickým emisním spektrometrem s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) bylo stanoveno množství uvolněných prvků draslíku a fosforu ve vzorcích. K a P se řadí mezi základní a hlavní výživové prvky u rostlin a je důležité, aby se z hydrogelů uvolňovaly co nejlépe. Na měření bylo vždy odevzdáváno 10 ml každého vzorku. Množství uvolněného K v závislosti na čase popisuje Obrázek č. 17 a množství P Obrázek č. 18. Nejvíce NPK obsahují HB a HD což odpovídá vysokému obsahu jak K tak i P ve vzorcích. Avšak více se uvolnilo K než P, což je ale především zapříčiněno zastoupením těchto látek již v prvotní směsi NPK. Výsledky ale také vykazují přítomnost K v HH, do kterého nebylo NPK přidáno. Znamená to tedy, že se látky obsahující K uvolňují i z NaHK. To ovšem neplatí pro P, který se podle Obrázku č. 18 z HH prakticky vůbec neuvolnil. Zvláštní je závislost HC v případě množství P, která v jednu dobu prudce naroste a v jinou zase prudce klesne. Tento hydrogel obsahuje velmi podobné množství NPK a NaHK, což může být příčinou těchto radikálních změn nárůstu a poklesů při snaze o dosažení rovnováhy obou těchto přísad zároveň. Jak můžeme vidět z Tabulky 7 měření roztoků samotného NPK a NaHK bylo zjištěno, že se nejvíce z obou směsí uvolňoval K a to v případě NaHK v přibližně dvojnásobném množství než při NPK. P se z NaHK uvolňovalo nepatrně v porovnání s uvolňováním z NPK. Výsledky měření standardů odpovídají údajům změřených cílených roztoků. Potvrdilo se tedy, že do roztoku se z hydrogelů uvolňuje P hlavně z NPK a K z obou směsí zároveň.

Tabulka 7: Naměřené standardy roztoků s rozpuštěnými NPK a NaHK

c[mg/l]		P	±	K	±
	NPK	28,6	0,8	100,8	3
NaHK	0,54	0,06	183,8	18	



Obrázek č. 17 : Množství draslíku uvolněného ve výluhu HA (tmavě modrá), HB (červená), HC (zelená), HD (fialová) a HH (světle modrá)

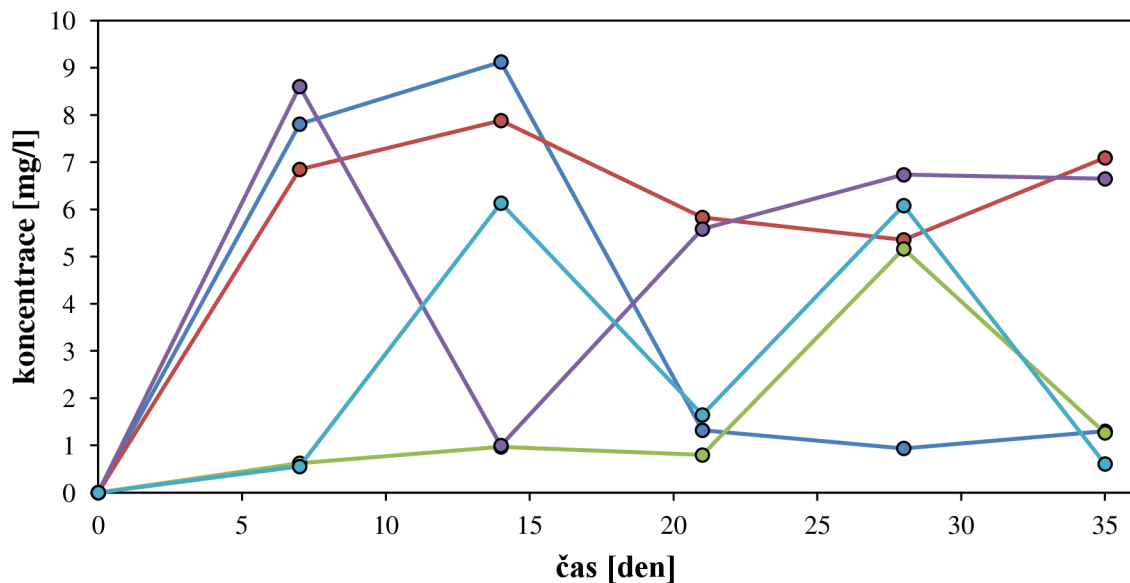


Obrázek č. 18 : Množství fosforu uvolněného ve výluhu HA (tmavě modrá), HB (červená), HC (zelená), HD (fialová) a HH (světle modrá)

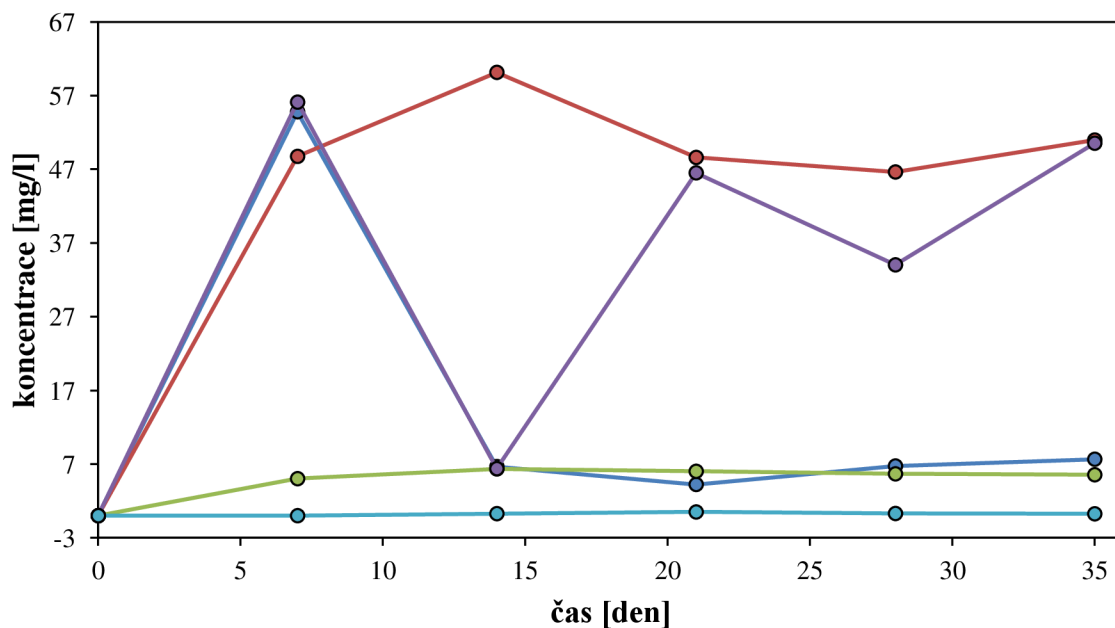
#### 4.6 Stanovení obsahu iontů

Ve vzorcích výluhů se nacházela množství iontů, která byla stanovena iontovou chromatografií. Hydrogely uvolňovaly chloridy  $\text{Cl}^-$ , dusičnany  $\text{NO}_3^-$ , fosforečnany  $\text{PO}_4^{3-}$  a sírany  $\text{SO}_4^{2-}$ . Jednotlivé množství iontů měnící se v závislosti na čase jsou zobrazeny v Obrázcích č. 19 – 22. Koncentrace byla měřena v  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Každý iont se v hydrogelech nacházel v jiném rozsahu množství. Chloridy a fosforečnany celkově dosahovaly množství okolo  $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Naproti tomu nejvíce bylo naměřeno množství dusičnanů. Ty se vyskytovaly až v množství  $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Síraný nepřesáhly přibližně  $30 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ .



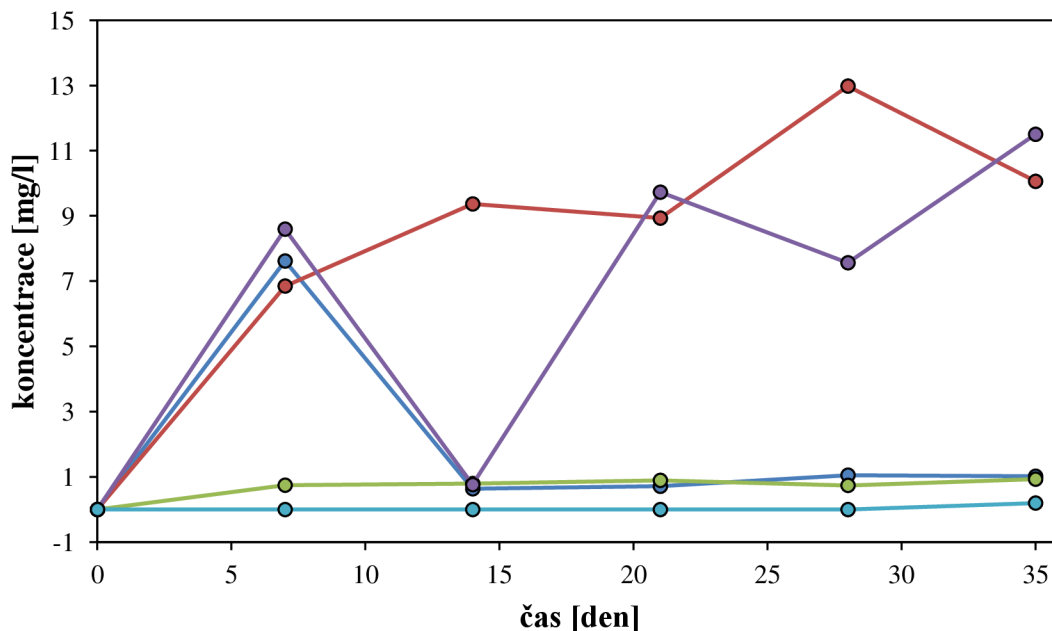
Obrázek č. 19 : Množství uvolněných chloridů ve výluhu HA (tmavě modrá), HB (červená), HC (zelená), HD (fialová) a HH (světle modrá)



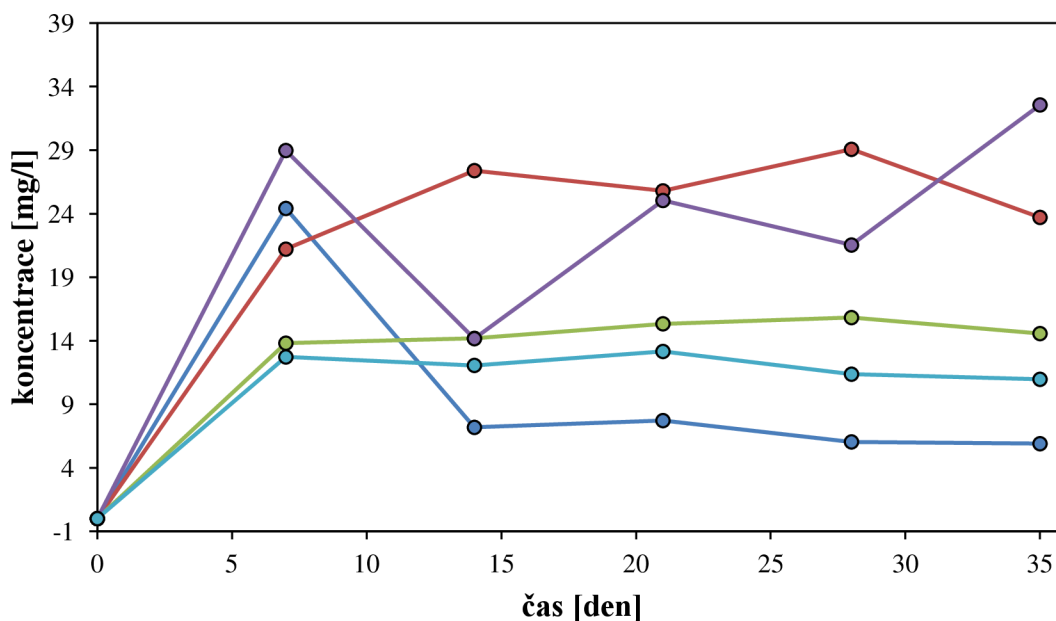
Obrázek č. 20 : Množství uvolněných dusičnanů ve výluhu HA (tmavě modrá), HB (červená), HC (zelená), HD (fialová) a HH (světle modrá)

Zobrazené závislosti jsou opět z většiny nelineární. U některých grafů si lze po pečlivějším prozkoumání všimnout, že některé průběhy křivek koncentrací různých iontů stejných hydrogelů jsou si hodně podobné. Jsou to například množství chloridů a dusičnanů měnící se

v čase pro HA, či průběhy křivek fosforečnanů a síranů pro HB a HD. U většiny grafů pro HH, HA a HC jsou ionty v nízkém množství. Jsou to právě hydrogely, které NPK neobsahují či pouze v minimálním množství. V HH NPK není, což nám říká, že bez něj nejsou v hydrogelu ani fosforečné ani dusičné ionty, které by se uvolnily do roztoku. Znamená to také, že tyto ionty nejsou součástí NaHK, což naproti tomu neplatí pro sírany a chloridy.

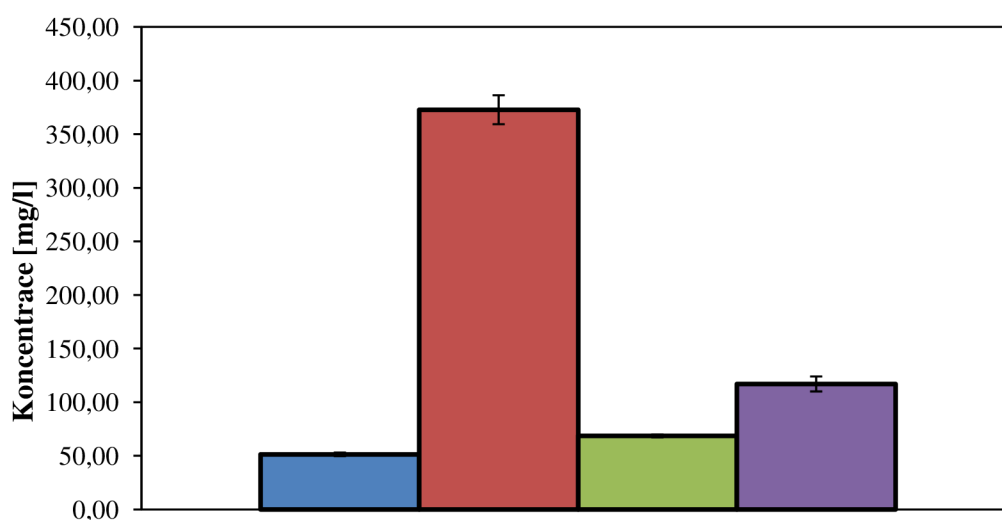


Obrázek č. 21 : Množství uvolněných fosforečnanů ve výluhu HA (tmavě modrá), HB (červená), HC (zelená), HD (fialová) a HH (světle modrá)

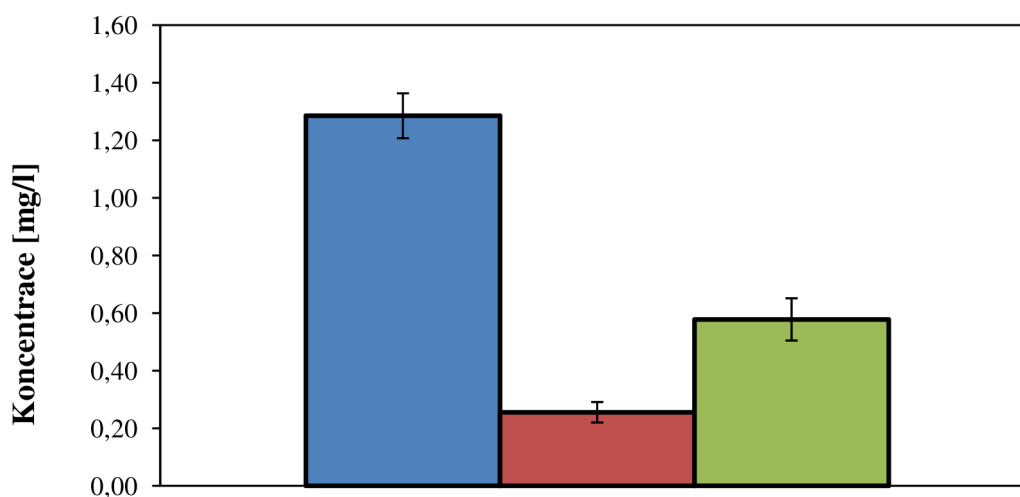


Obrázek č. 22 : Množství uvolněných síranů ve výluhu HA (tmavě modrá), HB (červená), HC (zelená), HD (fialová) a HH (světle modrá)

Pro kontrolu analýzy byly proměřeny standardní vzorky výluhů NaHK a NPK, připravené v koncentraci  $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ . Obrázky č. 23 a č. 24 obsahují množství uvolněných iontů z výluhů standardů. U druhého chybí množství síranových iontů, které činilo  $82,32 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  ve výluhu NaHK. Jelikož se ostatní ionty v grafu nacházejí v malém rozmezí, nedala se do něj tato hodnota vložit. Ze standardů tedy vyplývá, že z NPK se uvolnilo mnoho zmíněných iontů v poměrně mnohem větším množství než z NaHK. Síran jsou u obou standardů obsaženy ve velké koncentraci, ale do měřených výluhů se moc neuvolnily. Je možné, že je vytěsnilo uvolněné dusičnany, kterých NPK obsahuje nejvíce a které se také ze vzorků uvolnily v největším množství.



Obrázek č. 23: Množství chloridů (modrá), dusičnanů (červená), fosforečnanů (zelená) a síranů (fialová) ve standardech výluhů NPK



Obrázek č. 24: Množství chloridů (modrá), dusičnanů (červená), fosforečnanů (zelená) a síranů (fialová) ve standardech výluhů NaHK

## 5. ZÁVĚR

Bylo využito několika metod ke zjištění obsahu uvolněných látek z hydrogelů, do kterých byly při přípravě přidány směsy NPK a NaHK. Bylo připraveno 5 hydrogelů o různém složení. U každého z nich byl stanoven stupeň nabotnutí, kde nejvíce nabotnal vzorek HH, který neobsahoval NPK. Z této směsi se uvolnilo nejvíce iontů a prvků, což potvrzují výsledky z ICP-OES a IC. Při měření vzorků spektrometricky při vlnové délce 290 nm, bylo nejvíce látek uvolněno ve výluzích ze vzorků HH a HC. Největší vodivost byla naměřena u vzorků HB a HD, které obsahují velké množství NPK. Měření pH ukázalo, že jejich uvolněné látky vytvořily nejkyselější roztok. Podle uvedených výsledků tedy NPK nepodporuje nabotnutí hydrogelu, které je při jeho největším množství nejnižší. Většina metod naznačuje i největší vliv NPK na uvolňování látek. Huminové látky při tomto měření příliš velký vliv na uvolňování iontů a atomů neprojevily. Hydrogely, které obsahují huminové látky, mají poměrně dobrý stupeň nabotnutí, avšak ještě více nabotná hydrogel bez jejich přítomnosti. Z měření iontové chromatografie se dalo zjistit, že se z huminových látek uvolňují chloridy a sírany. Naproti tomu se neuvolňují či ve velmi malém množství dusičnany a fosforečnany.



## 6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] WICHTERLE, Kamil. *Chemické technologie*. Vyd. 1. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2012, 1 CD-ROM. ISBN 978-80-248-2579-3.
- [2] RUSANOV, A. M. a L. V. ANILOVA. The humus formation and humus in forest-steppe and steppe chernozems of the southern Cisural region. *Eurasian Soil Science*. 2009, vol. 42, issue 10, s. 1101-1108.
- [3] TAN, Kim H. Humic matter in soil and the environment: principles and controversies. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, c2014, xxxii, 463 s. Books in soils, plants, and the environment. ISBN 978-148-2234-459.
- [4] YOUNG, Christi a Ray von WANDRUSZKA. A Comparison of aggregation behavior in aqueous humic acids. *Geochemical Transactions*. 2001, vol. 2, issue 2, s. 16-.
- [5] BAI, Yingchen, Fengchang WU, Baoshan XING, Wei MENG, Guolan SHI, Yan MA a John P. GIESY. Isolation and Characterization of Chinese Standard Fulvic Acid Sub-fractions Separated from Forest Soil by Stepwise Elution with Pyrophosphate Buffer. *Scientific Reports*. 2015-3-4, vol. 5, s. 8723-.
- [6] Christman, R. F., and E. T. Gjessing (eds.). 1983. *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*. Ann Arbor Sci., The Butterworth Group, Ann Arbor, MI
- [7] Bogolovskiy, V. N., and B. V. Levinskiy. 2006. *Agro-Technologies of the Future. Book I. Emergents: The New Generation Humates*. Moscow UNITI Publishers, Moscow, Russia.
- [8] Paciolla, M. D., S. Kolla, L. T. Sein, J. M. Varnum, D. L. Malfara, G. Davies, E. A. Ghabbour, and S. A. Jansen. 1998. Generation of free radicals by humic acid: Implication for biological activity. In: *Humic Substances. Structures Properties and Users*, G. Davies, E. A. Ghabbour, and K. A. Khairy (eds.) Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp.203-214.
- [9] LOVLEY, Derek R., John D. COATES, Elizabeth L. BLUNT-HARRIS, Elizabeth J. P. PHILLIPS, Joan C. WOODWARD, Yan MA a John P. GIESY. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. *Nature*. 1996-8-1, vol. 382, issue 6590, s. 445-448.
- [10] LIANG, Yanna, Darwin L SORENSEN, Joan E MCLEAN a Ronald C SIMS. Pyrene fate affected by humic acid amendment in soil slurry systems. *Journal of Biological Engineering*. 2008, vol. 2, issue 1, s. 11-.
- [11] VON WANDRUSZKA, Ray, Ray von WANDRUSZKA, Joan E MCLEAN a Ronald C SIMS. A Comparison of aggregation behavior in aqueous humic acids. *Geochemical Transactions*. 2001, vol. 1, issue 1, s. 10-.
- [12] Šantrůčková H.: *Základy ekologie půd* [online]. 2014 [cit. 24.4. 2015]. Dostupné z: [http://kbe.prf.jcu.cz/sites/default/files/prednasky/skripta/skripta\\_puda\\_metody\\_final.pdf](http://kbe.prf.jcu.cz/sites/default/files/prednasky/skripta/skripta_puda_metody_final.pdf)

- [13] Richter R.: Příjem živin rostlinami [online]. poslední revize 23. 1. 2004 [cit. 24.4. 2015]. Dostupné z: <[http://www.af.mendelu.cz/ustav/221/multitextz/html/prijem\\_zivin/transport\\_stredni.htm](http://www.af.mendelu.cz/ustav/221/multitextz/html/prijem_zivin/transport_stredni.htm)>
- [14] Krejčí P.: *Kořen* [online]. [cit. 24.4. 2015]. Dostupné z: <[http://web2.mendelu.cz/af\\_211\\_multitext/obecna\\_botanika/index1.html](http://web2.mendelu.cz/af_211_multitext/obecna_botanika/index1.html)>
- [15] BORDOVSKÝ. Anatomie a fyziologie rostlin. *Skolaazdomu* [online]. 2008 [cit. 2016-03-15]. Dostupné z: <https://skolaazdomu.wikispaces.com/Anatomie+a+fyziologie+rostlin>
- [16] Richter R.: *Agrochemické vlastnosti půdy* [online]. poslední revize 25. 1. 2004 [cit. 24.4. 2015]. Dostupné z: [http://web2.mendelu.cz/af\\_221\\_multitext/vyziva\\_rostlin/html/agrochemie\\_pudy/a\\_in\\_dex\\_agrochem.htm](http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/a_in_dex_agrochem.htm)
- [17] Les a půda, studijní materiály EKOL, [cit. 24.4. 2015]. Dostupné z: [http://fle.czu.cz/~ulbrichova/Skripta\\_EKOL/lesapuda/lesapuda.htm](http://fle.czu.cz/~ulbrichova/Skripta_EKOL/lesapuda/lesapuda.htm)
- [18] PUNČOCHÁŘOVÁ, Jana. *EKOLOGIE- provizorní studijní texty*. 2008. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/uchop/udalosti/skripta/ekologie/?C=S;O=A>
- [19] VRBA, Vladimír, HULEŠ, Ludvík: Humus - půda - rostlina (2) Humus a půda. Biom.cz [online]. 2006-11-14 [cit. 2015-04-19].
- [20] TOMÁŠEK, Milan. Atlas půd České republiky. 1. vyd. Praha: Český geologický ústav, 1995, 36 s., 42 s. obr. příl. ISBN 80-707-5198-3.
- [21] DAVIDOVÁ, Pavla. *ZÁKLADY ZAHRADNICTVÍ*. 2010. Dostupné z: <http://www.spravny smer.cz/web/file.php?id=177>
- [22] Škarpa P.: *Stanovení humusových látek* [online]. poslední revize 15. 12. 2011 [cit. 24.4. 2015]. Dostupné z: [http://web2.mendelu.cz/af\\_221\\_multitext/npv2/index.php?N=1&I=3&J=8&K=0](http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/npv2/index.php?N=1&I=3&J=8&K=0)
- [23] Václav Krpeš, Přírodovědecká fakulta, Ostravská univerzita v Ostrave, 2005
- [24] KVÍTEK, Libor a Aleš PANÁČEK. *Základy koloidní chemie*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007. ISBN 978-80-244-1669-4.
- [25] POUCHLÝ, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Vyd. 3. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-674-6.
- [26] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 6., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2010. ISBN 978-80-7080-745-3.
- [27] ROBINSON, Brad. Gels. *Zorknot, Official website of W. Brad Robinson* [online]. 2011 [cit. 2016-03-15]. Dostupné z: <http://zorknot.com/tag/hydrogels/>
- [30] R. Langer and N.A. Peppas, J. Mater. Sci.: Rev. Macromol. Chem. Phys. C23(1), 61-126 (1983).

- [31] MATHIOWITZ, Edith. *Encyclopedia of Controlled Drug Delivery*. Wiley-Interscience, 1999. 2 Volume Set.
- [32] WOLFE, Nathan a Alex KURNELLAS. Understanding the Role of Silicones in Controlled Release Applications. *Medical Design Technology* [online]. 2010 [cit. 2016-03-29].
- [33] PARIKH, Ankit, Utkarshini ANAND, Malachy UGWU, Tiam FERIDOONI, Emad MASSOUD a Remigius AGU. Drug-Eluting Nasal Implants: Formulation, Characterization, Clinical Applications and Challenges. *Pharmaceutics*. 2014, **6**(2), 249-267.
- [34] POURJAVADI, Ali a Shahram BARZEGAR. Smart Pectin-based Superabsorbent Hydrogel as a Matrix for Ibuprofen as an Oral Non-steroidal Anti-inflammatory Drug Delivery. *Starch - Stärke*. 2009, 61(3-4), 173-187.
- [35] SALIMI, Hamid, Ali POURJAVADI, Farzad SEIDI, Payam Eftekhari JAHROMI a Rouhollah SOLEYMAN. New smart carrageenan-based superabsorbent hydrogel hybrid: Investigation of swelling rate and environmental responsiveness. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010, , n/a-n/a.
- [36] History of Super Absorbent Polymer Chemistry. *Polymer technologies, Inc* [online]. [cit. 2016-03-15]. Dostupné z: [http://www.m2polymer.com/html/history\\_of\\_superabsorbents.html](http://www.m2polymer.com/html/history_of_superabsorbents.html)
- [37] WITONO, J.R., I.W. NOORDERGRAAF, H.J. HEERES a L.P.B.M. JANSSEN. Water absorption, retention and the swelling characteristics of cassava starch grafted with polyacrylic acid. *Carbohydrate Polymers*. 2014, 103, 325-332.
- [38] GONCALVES, A. A. L. Synthesis and characterization of high performance superabsorbent hydrogels using bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate as crosslinker. *Express Polymer Letters*. 2015, 10(3), 248-258.
- [39] AKELAH, Ahmed. *Functionalized polymeric materials in agriculture and the food industry*. New York: Springer, 2013. ISBN 978-146-1470-601.
- [40] Trenkel M, "Control-release and stabilized fertilizers in agriculture ", International fertilizer industry association ( IFA ), Paris, December (1997) .
- [41] Newman K.and Tingle J., "Emulsion polymer for soil stabilization " Presented for the 2004 FAA world wide airport technology transfer conference, New Jersey, USA, April ( 2004 ).
- [42] *Balaji Green Gold associates Pvt. Ltd.: Agri Gel (Super Absorbent Polymer) USA Product* [online]. [cit. 2016-03-15]. Dostupné z: <http://balajigreengold.com/sap.html>
- [43] J. ZOHURIAAN-MEHR, Mohammad a Kourosh KABIRI. Superabsorbent Polymer Materials: A Review. 2008.

## 7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Q	stupeň nabobtnání
$m_t$	hmotnost nabobtnávané hydrogelu
$m_o$	hmotnost xerogelu
UV	oblast ultrafialového světla
VIS	oblast viditelného světla
OES – ICP	optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem
IC	iontová chromatografie