



# 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

# PŮDNÍ GEL JAKO VHODNÁ MATRICE PRO STUDIUM HUMINOVÝCH LÁTEK V PŮDNÍM EKOSYSTÉMU

SOIL GEL AS A SUITABLE MATRIX FOR THE STUDY OF HUMIC SUBSTANCES IN THE SOIL ECOSYSTEM

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Pavol Černý

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Vojtěch Enev, Ph.D.

BRNO 2022

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1620/2021 Akademický rok: 2021/22  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Student: **Bc. Pavol Černý**  
Studijní program: Spotřební chemie  
Studijní obor: Spotřební chemie  
Vedoucí práce: **Ing. Vojtěch Enev, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Půdní gel jako vhodná matrice pro studium huminových látek v půdním ekosystému

### Zadání diplomové práce:

Cílem této diplomové práce je fyzikálně–chemická charakterizace půdního gelu izolovaného z půdní matrice.

Nejprve bude studentem provedena podrobná a aktuální literární rešerše na zadané téma.

Následně bude izolován půdní gel pomocí vhodně zvoleného postupu.

Izolovaný půdní gel bude fyzikálně–chemicky charakterizován za použití termických a spektrometrických metod.

Morfologie vzorků bude studována pomocí elektronové mikroskopie.

### Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Pavol Černý  
student

Ing. Vojtěch Enev, Ph.D.  
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

-----  
prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Táto diplomová práca sa zaoberá komplexnou problematikou pôdnych gélov. Jej hlavným cieľom bolo optimalizovať proces izolácie pôdneho gélu z pôdnej matrice. Izolácia je prevádzaná len za použitia vody, a preto predstavuje perspektívnu metódu pre štúdium humínových látok (HL) v prirodzenej podobe. Pre izoláciu bola použitá pôdna matrica hnedozem modálna z oblasti Veverských Kniníc. Výsledný izolovaný pôdny gél bol fyzikálne chemicky charakterizovaný pomocou termických a spektroskopických metód. Pomocou EA a TGA bol stanovený obsah biogénnych prvkov v organickej zložke a obsah anorganickej zložky pôdneho gélu. Anorganická zložka predstavuje majoritný podiel v štruktúre pôdneho gélu s hodnotami dosahujúcimi až 90 hm. %. Mineralogické zloženie anorganickej zložky bolo popísané pomocou XRD, pričom najviac bol zastúpený kremeň. Vybrané makro a mikroprvky boli stanovené pomocou ICP-OES a z výsledkov bolo badateľné zvýšenie obsahu prvkov, ktoré tvoria komplexy s HL. Organická zložka bola študovaná pomocou spektroskopických metód FTIR a XPS, ktoré jednoznačne preukázali, že primárnou zložkou organickej matrice sú HL. Z tohto dôvodu boli pomocou UV/Vis spektrofotometrie stanovené absorpčné koeficienty  $E_{ET}/E_{BZ}$ ,  $E_2/E_3$  a  $E_2/E_4$ . Morfológia izolovaných gélov bola študovaná pomocou SEM, pričom na fotografiách sú vidieť minerálne častice pokryté zhlukmi humínovej matrice.

## **KLÚČOVÉ SLOVÁ**

pôda, hnedozem, pôdny gél, izolácia pôdneho gélu, humínové látky, EA, TGA, UV/Vis, FTIR, XPS, ICP-OES, XRD, SEM

## **ABSTRACT**

This master's thesis deals with a complex issue of soil gels. The main goal of this work is to optimize the process of isolation of soil gels out of the soil matrix. Isolation is carried out using only water and therefore represents a promising method for study of humic substances (HS) in natural form. Modal brown earth from the area of Veverské Kninice was used as a soil matrix for isolation. The isolated soil gel was physicochemically characterized by thermal and spectroscopic methods. By using EA and TGA, the content of biogenic elements in the organic component of soil gel and the content of the inorganic component was determined. The inorganic component represents a majority share in structure of soil gel with values up to 90 % w/w. Mineralogical composition of the inorganic component was described using XRD, with quartz being the most represented. Chosen macro and microelements were determined by ICP-OES and the results show a noticeable increase in the content of some elements, that form complexes with HS. Organic component was studied using spectroscopic methods FTIR and XPS, which clearly showed that the primary components of the organic matrix are HSs. For this reason, absorption coefficients  $E_{ET}/E_{BZ}$ ,  $E_2/E_3$  and  $E_2/E_4$  were determined using UV/Vis spectrometry. Morphology of isolated soil gels was studied by using SEM and the photographs show mineral particles covered with clusters of humic matrix.

## **KEYWORDS**

soil, brown earth, soil gel, isolation of soil gel, humic substances, EA, TGA, UV/Vis, FTIR, XPS, ICP-OES, XRD, SEM

ČERNÝ, Pavol. *Půdní gel jako vhodná matrice pro studium huminových látek v půdním ekosystému*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139185>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Vojtěch Enev.

## **PREHLÁSENIE:**

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....  
podpis študenta

## **POĎAKOVANIE:**

Na tomto mieste by som sa rád poďakoval vedúcemu práce Ing. Vojtěchovi Enevovi, Ph.D. za odborné vedenie, cenné rady, trpezlivosť a predovšetkým venovaný čas. Ďalej by som sa rád poďakoval doc. Ing. Lukášovi Kalinovi Ph.D. za pomoc s XPS meraním, Ing. Jiřímu Másilkovi Ph.D. za pomoc s XRD meraním, doc. Ing. Pavlovi Divišovi Ph.D. za pomoc s ICP-OES meraním a Ing. Monike Trudičovej za pomoc s elektrónovým mikroskopom.

# OBSAH

ÚVOD.....	8
<b>1 TEORETICKÉ ZÁKLADY.....</b>	<b>9</b>
1.1 Pôda.....	9
1.1.1 Zloženie pôdy.....	10
1.1.2 Štruktúra pôdy.....	11
1.1.3 Textúra pôdy.....	14
1.1.4 Základná klasifikácia pôd.....	16
1.1.5 Vznik pôdy.....	16
1.1.6 Fyzikálne zvetrávanie.....	17
1.1.7 Chemické zvetrávanie.....	18
1.1.8 Biologické zvetrávanie.....	21
1.2 Organická frakcia pôdy.....	21
1.3 Humínové látky.....	23
1.3.1 Rozdelenie humínových látok.....	25
1.3.2 Štruktúra humínových látok.....	28
1.3.3 Vznik humínových látok.....	31
1.3.4 Využitie humínových látok.....	32
1.4 Pôdny gél.....	34
1.4.1 Dôvod vzniku gélových filmov.....	34
1.4.2 Štruktúra pôdneho gélu.....	35
<b>2 LITERÁRNA REŠERŠ.....</b>	<b>37</b>
<b>3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....</b>	<b>40</b>
3.1 Použité chemikálie a prístroje.....	40
3.2 Príprava pôdy.....	40
3.3 Izolácia pôdneho gélu.....	41
3.4 Fyzikálne chemická charakterizácia.....	42
3.4.1 Stanovenie pôdnej reakcie.....	42
3.4.2 Stanovenie rozpustných solí v pôde na základe elektrickej vodivosti.....	42
3.4.3 Elementárna analýza.....	42
3.4.4 Termogravimetrická analýza.....	43
3.4.5 UV/Vis spektrofotometria.....	43
3.4.6 Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou.....	43

3.4.7	Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia .....	43
3.4.8	Optická emisná spektroskopia s indukčne viazaným plazmatom .....	44
3.4.9	Röntgenová difrakčná analýza.....	45
3.4.10	Analýza pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu .....	45
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSIA.....</b>	<b>47</b>
4.1	Stanovenie pH a elektrickej vodivosti pôdnej matrice .....	47
4.2	Izolácia pôdneho gélu.....	48
4.3	Elementárna analýza a termogravimetria .....	50
4.3.1	Stanovenie výťažku gélu v mokrom stave.....	52
4.3.2	Kinetika vysychania .....	52
4.4	UV/Vis spektrofotometria .....	53
4.5	Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou .....	55
4.6	Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia .....	58
4.7	Optická emisná spektroskopia s indukčne viazaným plazmatom .....	61
4.8	Röntgenová difrakcia .....	62
4.9	Analýza pomocou SEM.....	64
<b>5</b>	<b>ZÁVER .....</b>	<b>68</b>
<b>6</b>	<b>ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY A ZDROJOV .....</b>	<b>70</b>
<b>7</b>	<b>ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV .....</b>	<b>79</b>
<b>PRÍLOHY</b>	<b>.....</b>	<b>80</b>

## ÚVOD

Pôda má zásadný význam nielen pre človeka, ale taktiež pre ostatné živé systémy. Predstavuje ale konečný a neobnoviteľný zdroj. V súčasnosti, keď dochádza k vysokému znehodnocovaniu úrodnej pôdy a zároveň k zvyšovaniu dopytu, nielen po produktoch poľnohospodárskej výroby, vplyvom narastania ľudskej populácie, je veľmi dôležité pochopiť a uvedomiť si, akú významnú úlohu hrá pôda v našich životoch. Prežitie ľudstva je závislé na pôde ako celku v rozličných podobách.

Pomocou štúdia pôdy sa už dlhé roky snaží ľudstvo dopodrobna pochopiť jej vznik, povahu, funkcie a štruktúru. Vzhľadom na jej vysokú heterogenitu predstavuje pôda systém, ktorý nie je pre nás stále úplne jasný. Ako príklad môžu slúžiť humínové latky, ktoré predstavujú veľmi významnú zložku pôdy. Tieto biomolekuly na seba priťahujú pozornosť už dlhé roky no stále ešte nemožno povedať, že by boli dôkladne popísané a že by bol ich potenciál využitý naplno.

Humínové látky majú radu prospešných vlastností, ktorými vedia obohacovať pôdu. Jedná sa napríklad o vytváranie komplexov so živinami, ktoré sú schopné v pôde následne postupne uvoľňovať rastlinám, ďalej sú HL schopné zachytávať rôznorodé polutanty a zabraňovať tak ďalšiemu prechodu do ekosystému, no medzi najdôležitejšie patrí schopnosť zadržiavať vodu. Vplyvom globálneho otepľovania dochádza k zvyšovaniu teplôt a k vysychaniu pôd. Vysoký obsah humínových látok reprezentuje akýsi ochranný prvok, ktorý dodáva pôde schopnosť zadržiavať v sebe vodu a odolávať nepriaznivým podmienkam.

Z vyššie popísaných dôvodov je zrejmé, že štúdium humínových látok, prirodzene vyskytujúcich sa v prírode, napomáha pochopeniu udržateľnosti pôd. HL predstavujú ale supramolekuly, ktoré pozostávajú z veľa malých molekúl pospájaných slabými nekovalentnými interakciami medzi sebou vo väčších klastroch. To predstavuje isté komplikácie pri pokusoch ich štúdia v nezmennej podobe, v akej sa vyskytujú napríklad v pôde.

Štúdium HL v podobe izolovaných pôdných gélov predstavuje inovatívny prístup pre pohľad na HL, vzhľadom na fakt, že pri samotnej izolácii nie sú používané žiadne chemikálie, ale len voda. Tieto podmienky sú teda dokonalou simuláciou prirodzene sa vyskytujúceho prostredia a možno očakávať, že HL v izolovanom pôdnom géli budú v nezmenenej forme. Samotný pôdný gél predstavuje zaujímavú neprebádanú zložku pôdy, o ktorej je známe, že viaže pôdne častice do pôdných agregátov, a tak zabezpečuje integritu a existenciu pôdy.

V tejto diplomovej práci sa bližšie venujeme práve tomuto fenoménu pôdného gélu, pričom po teoretickom úvode do komplexnej problematiky je pôdný gél z pôdnej matrice hnedozem prakticky izolovaný a následne dôkladne charakterizovaný radou analytických metód: elementárna analýza (EA) spojená s termogravimetrickou analýzou (TGA), molekulová absorpčná spektroskopia v ultrafialovej a viditeľnej oblasti (UV/Vis), infračervená spektrometria s Fourierovou transformáciou (FTIR), optická emisná spektroskopia s indukčne viazaným plazmatom (ICP-OES), röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS), röntgenová difrakcia (XRD) a analýza topografie povrchu pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu (SEM). Navyiac pre uvedenie do širšieho rámca je charakterizovaná pôdna matica, z ktorej je gél izolovaný. Jedná sa o stanovenie pH, obsahu rozpustných solí na základe merania vodivosti, EA spojenú s TGA a ICP-OES. Použité metódy poskytujú dôležité informácie o povahe, štruktúre a zložení pôdného gélu a pomáhajú pochopiť jeho vznik.



# 1 TEORETICKÉ ZÁKLADY

## 1.1 Pôda

Pre bližšie štúdium pôdy je nutné si vymedziť a definovať, čo pôda vlastne je. Definícia pôdy sa samozrejme s časom menila. Počiatočné popisy boli založené na predpoklade pôdy za produkčné médium pre poľnohospodárstvo, pôda bola popisovaná ako dezintegrované horniny s organickou hmotou [1]. Tieto formulácie boli veľmi jednoduché, no odrážali celkovú úroveň vtedajšieho pochopenia. Neskôr bola nutná presnejšia definícia pre prieskum a klasifikáciu pôdy v teréne.

Väčšina definícií zdôrazňuje organickú a anorganickú časť pôdy, ako aj pôvod, zložitosť a niektoré jej funkcie. Súčasné popisy pôdy majú viac environmentálny výhľad, ktorý odráža rozšírenie tejto vednej disciplíny o pôde.

Podľa Ministerstva životného prostredia ČR [2] možno pôdu definovať ako samostatný prírodný útvar, ktorý vzniká z povrchových zvetralín zemskej kôry a z organických zbytkov za pôsobenia pôdotvorných faktorov. Ďalej je pôda popisovaná ako životné prostredie pôdných organizmov, stanovisko rastúcej vegetácie a slúži k pestovaniu kultúrnych rastlín. Je regulátorom kolobehu látok, môže fungovať ako úložisko, ale aj ako zdroj potenciálne rizikových látok. Pôda je dynamický, stále sa vyvíjajúci živý systém. Prežitie a prosperita všetkých suchozemských biologických spoločenstiev závisí na tejto tenkej vrstve Zeme. Pôda je preto bezo sporu najcennejšie prírodné bohatstvo. Pôdu je nutné chrániť, nie len pre súčasnú dobu, ale aj s výhľadom do budúcnosti.

Podľa organizácie Soil Science Society of America (SSSA) [3] je pôda definovaná dvomi základnými cestami:

- nespevnený minerálny alebo organický materiál na bezprostrednom povrchu Zeme, ktorý slúži ako prirodzené médium pre rast suchozemských rastlín;
- nespevnená minerálna alebo organická hmota na povrchu Zeme, ktorá bola vystavená a vykazuje účinky genetických a environmentálnych faktorov: podnebia, makroorganizmov, mikroorganizmov, reliéfu a pôsobenia na materský materiál počas určitého obdobia. Produktová pôda sa líši od materiálu, z ktorého je odvodená, v mnohých fyzikálnych, chemických, biologických a morfológických vlastnostiach a charakteristikách.

V súvislosti s týmito popismi sa v posledných rokoch objavilo v Amerike niekoľko obáv, respektíve sťažností, výsledkom čoho bol tlak na vytvorenie novej definície, ktorá bude inkluzívna, priama, presná a stručná. Najnovšia definícia pre pôdu podľa SSSA z roku 2017 znie: vrstva(y) vo všeobecnosti sypkého minerálneho a/alebo organického materiálu, ktorý je ovplyvnený fyzikálnymi, chemickými a/alebo biologickými procesmi na, alebo blízko povrchu planéty a zvyčajne zadržiava kvapaliny, plyny a biotu a podporuje rastliny [3]. Táto definícia je považovaná za zrozumiteľnú pre vedcov a odborníkov, no nie je určená pre populárno náučné komunikácie.

### 1.1.1 Zloženie pôdy

Typická pôda je komplexná sústava štyroch hlavných zložiek – pevná minerálna, pevná organická, kvapalná a plynná zložka. Každá z pôdných zložiek má špecifický význam pre funkcie pôdy. Typická hlinitopiesočnatá pôda obsahuje 50 % pevných látok a 50 % dutín alebo pórov, ktoré môžu byť v závislosti na rôznych faktoroch obsadené plynnou fázou (20–30 %), najčastejšie vzduchom, alebo kvapalnou fázou (20–30 %), najčastejšie vodou. Priestor pórov umožňuje pohyb vody, vzduchu a živín, čo je rozhodujúce pre prosperitu a život v pôde.

Pevná fáza pôdy sa skladá z elementárnych častíc rôznej veľkosti, ktoré spolu tvoria polydisperzný systém rôzneho mineralogického a chemického zloženia. Z celkového množstva pevnej fázy až 90 % tvoria minerály, zvyšných 10 % je tvorených organickou hmotou (SOM – Soil Organic Matter), kam sú zahrnuté organizmy, korene, humus a organické častice [4]. Minerál je definovaný ako prirodzená anorganická zlúčenina s presne definovanými fyzikálnymi, chemickými a kryštalickými vlastnosťami. V minerálnom podiele pôdy nájdeme tak ako primárne, tak aj sekundárne minerály. Líšia sa podľa vzniku, kedy primárne minerály vznikali priamo vykryštalizovaním, zatiaľ čo sekundárne vznikali rôznymi premenami práve z hornín primárnych minerálov. Bežne vyskytujúce sa minerály v pôdných systémoch sú vyobrazené v *Tabuľke 1*. Minerálny podiel pôd je teda zmesou úlomkov hornín, minerálov z materskej horniny a minerálov, ktoré vznikali rôznymi procesmi v pôde. Ich vlastnosti a veľkosť výrazne ovplyvňujú mnoho dôležitých reakcií a procesov v pôde. Samotné chemické zloženie pôdy závisí predovšetkým od materskej horniny, z ktorej pôda vznikla, od procesov, ktoré prebiehajú v pôde a od činnosti človeka. Najviac zastúpený je kyslík a kremík, z ďalších prvkov je to napríklad najviac hliník, železo a vápnik.

**Tabuľka 1:** bežné primárne a sekundárne minerály vyskytujúce sa v pôde [4]

primárny minerál	chemický vzorec	sekundárny minerál	chemický vzorec
kremeň	SiO <sub>2</sub>	kaolinit	Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>
muskovit	KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	jarosit	KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>
biotit	K(Mg,Fe) <sub>3</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	goethit	α-FeOOH
ortoklas	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	hematit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
diopsid	CaMg(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	sádrovec	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O

Pôdotvorný substrát sa procesom tvorby pôdy rozčleňuje na vrstvy, resp. horizonty, ktoré sú usporiadané v určitom genetickom slede v závislosti od podmienok a vývoja danej pôdy [5]. Každá pôda sa teda skladá z viacerých vrstiev – pôdných horizontov. Jedná sa o tenkú plochu pôdy, ktorá má zhodné vonkajšie znaky (farba, charakter usporiadania) a pri bližšom skúmaní sú preukázané aj rovnaké fyzikálne chemické vlastnosti. Jednotlivé horizonty sa označujú veľkými písmenami O, A, E, B, C, R a sú vyobrazené na *Obrázku 1*, kde horizont „E“ predstavuje súčasť horizontu „B“.

## **O horizont**

Horizont, v ktorom prevláda organický materiál v rôznom štádiu rozkladu [5]. Vyskytuje sa ako najvrchnejší horizont, no nemusí byť súčasťou každej pôdy. Pri mechanickom preoraní dochádza k zapracovaniu tohto horizontu a k jeho absencii.

## **A horizont**

Minerálne horizonty, ktoré sa vytvorili na povrchu alebo pod horizontom „O“. Sú charakterizované akumuláciou humifikovanej organickej hmoty dôkladne premiešanej s minerálnou frakciou. Hovorovo označovaný aj ako vrchná pôda. „A“ horizonty sa môžu vyskytovať napríklad pod trávnatými plochami kvôli neustálemu pridávaniu organickej hmoty koreňmi.

## **E horizont**

Svetlé minerálne horizonty, ktorých hlavnou črtou je strata minerálov podliehajúcich zvetrávaniu, silikátového ílu, železa, hliníka a humusu. Tieto horizonty obsahujú teda primárne len kremeň a iné odolné materiály. Horizonty „E“ sú bežné v zalesnených pôdach, pričom v pôdach s minimálnou pedoturbáciou môžu ležať bezprostredne pod horizontom „O“.

## **B horizont**

Jedná sa o podpovrchové minerálne horizonty, kde dominujú iluviálne akumulácie ílu, železa, hliníka a humusu z vyšších horizontov. Tieto látky sú dopravené vodou, ktorá presakuje z horizontov „A“ alebo „E“.

## **C horizont**

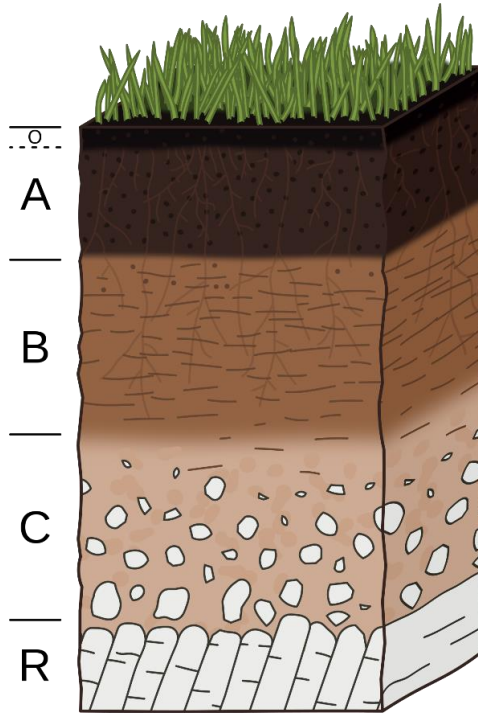
Minerálne horizonty, ktoré boli málo ovplyvnené pedogénnymi procesmi. Väčšina „C“ horizontov sú vrstvy minerálnej pôdy, ktorá si zachováva určitú horninovú štruktúru. Do tejto skupiny však nepatrí tvrdé podložie.

## **R horizont**

Tvrde súvislé skalné podložie. Jedná sa o neporušenú súdržnú horninu.

### **1.1.2 Štruktúra pôdy**

Štruktúra pôdy je fyzikálna vlastnosť, ktorá hovorí o organizácii a usporiadaní pôdnych častíc a priestoru pórov medzi nimi. Dochádza teda k agregácii primárnych častíc – minerálov, s organickými a anorganickými zlúčeninami a k vzniku agregátov, respektíve tzv. pedov, ktoré predstavujú základné štruktúrne jednotky pôdy [6]. Proces agregácie je úzko spojený so vznikom pôdy a klimatickými podmienkami, čo je bližšie popísané v kapitole 1.1.5 *Vznik pôdy*.



**Obrázok 1:** prehľad základného členenia pôdnych horizontov [7]

Táto vlastnosť pôdy môže významne ovplyvňovať fyzikálne, chemické a aj biologické procesy, ako napríklad transport a schopnosť skladovania kvapalín, plynov a tepla, mikrobiálny život, proces rozkladania a ukladania organickej hmoty v pôde [8]. Taktiež vymedzuje a určuje priestor pre chemické a biologické procesy v pôde. Jedná sa o komplexnú vlastnosť, nakoľko jednotlivé častice sú heterogénne, líšia sa vo veľkosti, tvare a chemickej povahe.

### **Pôdne agregáty**

Jednotlivé pôdne agregáty, ktoré tvoria pôdnu štruktúru, sa hierarchicky delia podľa veľkosti na: ílové domény ( $< 2 \mu\text{m}$ ), klastre ( $2\text{--}20 \mu\text{m}$ ), mikroagregáty ( $20\text{--}250 \mu\text{m}$ ) a makroagregáty ( $> 250 \mu\text{m}$ ) [9]. Ílové domény vznikajú z primárnych ílových častíc. Ich základnými kameňmi sú hlinitokremičitanové doštičky s hrúbkou niekoľko nanometrov [8]. Elektrostatickým naviazaním sa týchto ílových doštičiek vznikajú ílové domény, ktoré následne väzbou s jemnými časticami prachu<sup>1</sup> vytvárajú klastre. Klastre sa tvoria prevažne vtedy, keď sa častice piesku a prachu spoja s koloidnými časticami, ktoré môžu byť reprezentované práve ílovými doménami alebo oxidmi železa a hliníku, či organickými koloidmi. Naviazaním klastrov a častíc prachu perzistentnými väzbovými činidlami (humifikovaná organická hmota a komplexy polyvalentných kovových kationov), oxidmi a vysoko neusporiadanými hlinitokremičitanmi vznikajú mikroagregáty. Makroagregáty sú následne tvorené z mikroagregátov, ktoré sú navzájom spojené slabými väzbovými činidlami, ako sú napríklad hýfy koreňov a húb alebo organické zlúčeniny pochádzajúce z exsudátov pôdnych mikroorganizmov a rastlín. Nie v každej pôde je možné nájsť všetky stupne tohto hierarchického usporiadania.

<sup>1</sup> prach – sediment, nespevnená usadená hornina tvorená časticami  $0,002\text{--}0,05 \text{ mm}$ ; v literatúre nazývané tiež silt

## Typy pôdnej štruktúry

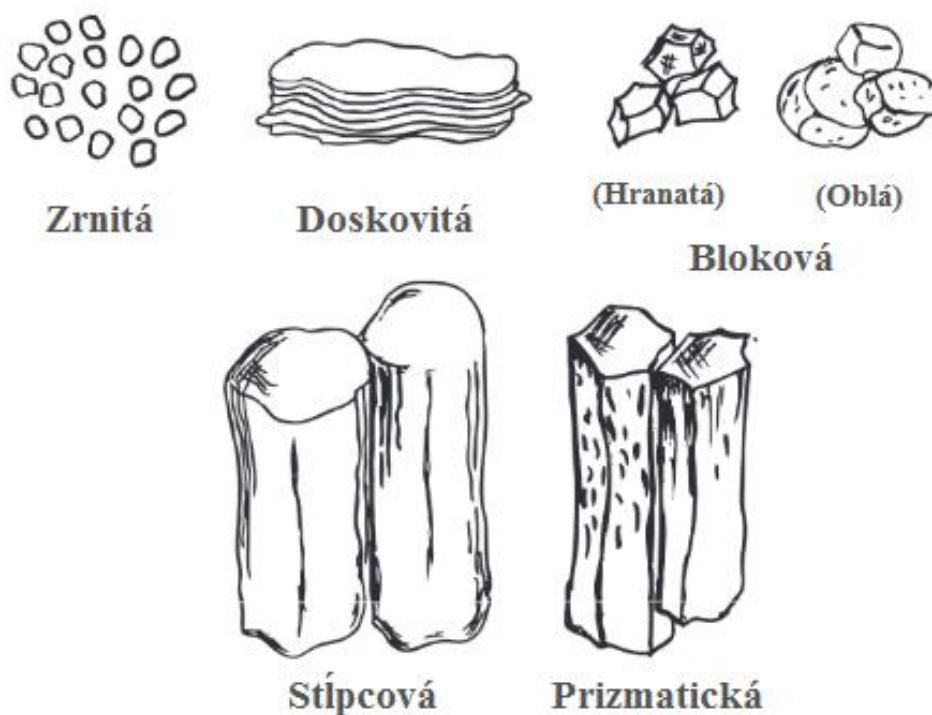
Počas procesu agregácie dôjde k usporiadaniu pôdnych častíc za vzniku štruktúrnych jednotiek. Tieto jednotky sa líšia hlavne veľkosťou a tvarom. Existuje päť hlavných tried štruktúry, ktoré sa vyskytujú v pôde: doskovitá, prizmatická, stĺpcová, bloková a zrnitá, pričom je taktiež možné nájsť častice bez štruktúry [8]. Niektoré pôdy majú jednoduchú štruktúru, iné majú zloženú z viacerých tried štruktúry. Jednotlivé typy pôdnej štruktúry je možno vidieť na *Obrázku 2*.

### 1) Doskovitá

Táto skupina predstavuje ploché štruktúrne jednotky, ktoré sú usporiadané v doskovitých listoch [10]. Vo všeobecnosti sú orientované horizontálne a môžu sa vyskytovať buď na povrchu alebo v nižších podpovrchových vrstvách, pričom vznikajú v dôsledku zhutňovania zvieratami alebo ťažkými strojmi [11]. Doskovitá štruktúra výrazne obmedzuje pohyb vody, vzduchu a koreňov cez pôdu smerom nadol. Bežne sa táto štruktúra vyskytuje v ílovitých pôdach [8].

### 2) Prizmatická

V prizmatickej štruktúre sú pôdne častice usporiadané do veľkých pedov, ktoré sú ohraničené plochými alebo mierne zaoblenými plochami s hranatými vrcholmi [8]. Štruktúrne jednotky sú zreteľne dlhšie vo vertikálnom smere [11]. Prizmatická štruktúra sa vyskytuje hlavne v podloží a jednotlivé štruktúrne jednotky sú zvyčajne oveľa väčšie ako iné typické typy štruktúry podložia. Vertikálne trhliny sú výsledkom cyklov zmrazovania a rozmrazovania alebo zvlhčovania a vysychania či pohybu vody a koreňov cez pôdu smerom nadol [10].



**Obrázok 2:** zobrazenie jednotlivých typov pôdnej štruktúry [8]

### 3) *Stĺpcová*

V stĺpcovej štruktúre sú štruktúrne jednotky podobné predošlej, prizmatickej štruktúre, sú ohraničené plochými alebo mierne zaoblenými plochami, no ich vrcholy, na rozdiel od prizmatickej, sú zaoblené [8]. Táto štruktúra je bežná v podložiach pôd, ktoré sú ovplyvnené sodíkom [11]. Jedná sa o veľmi hustú štruktúru, ktorá často až bráni koreňom rastlín preniknúť do jej vrstiev, a preto sa takáto pôda upravuje orbou pre navrátenie úrodnosti [10].

### 4) *Bloková*

V blokovej štruktúre sú štruktúrne jednotky ekvirozmerné a polyedrické s plochými alebo mierne zaoblenými plochami, pričom sú tvorené tak, že ich jednotlivé plochy zapadajú medzi okolité jednotky, a teda môžeme povedať, že sú odliatkami okolitých pedov [8]. Blokované štruktúry sú bežné v podloží, no môžu sa vyskytovať aj na povrchu, ako napríklad v niektorých erodovaných pôdach s jemnou textúrou, či na povrchu vyschnutých bahnísk a rybníkov [11]. Blokovaná štruktúra vzniká v dôsledku nabobtnávania a zmršťovania ílových minerálov, kedy vznikajú trhliny [10].

### 5) *Zrnitá*

Častice pôdy sú usporiadané do malých zaoblených jednotiek, ktoré sú síce podobné jednotkám z predošlej blokovej štruktúry, no nie sú odliatkami okolitých pedov [8]. Zrnitá štruktúra je bežná v povrchových pôdach a je zvyčajne najvýraznejšia v pôdach s relatívne vysokým obsahom organickej hmoty [11]. Minerálne častice sú premostené produktmi rozkladu organickej hmoty a exsudátmi pôdnej bioty, čo má za výsledok, že táto štruktúra umožňuje dobrú pórovitosť a ľahký pohyb vody a vzduchu cez pôdu.

#### **1.1.3 Textúra pôdy**

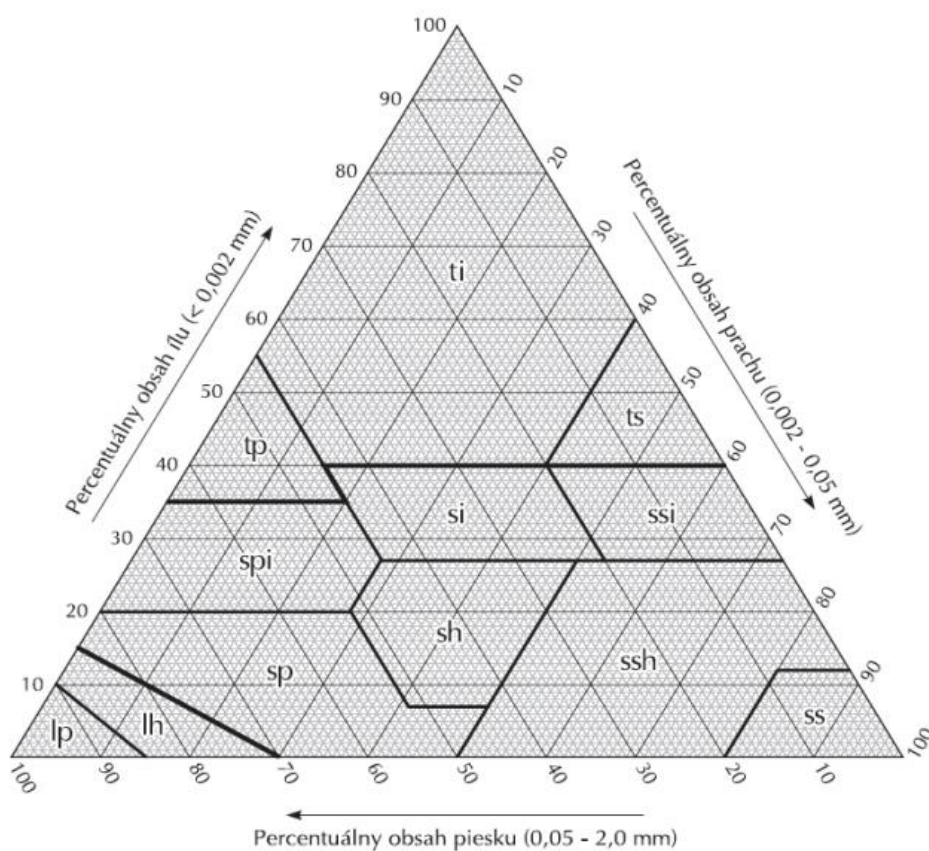
Pôdnu textúru možno definovať ako súbor pôdných častíc rôznych veľkostí, pričom textúra je daná genézou a nemožno ju ovplyvňovať na rozdiel od pôdnej štruktúry [11]. Textúra pôdy sa zameriava na častice s priemerom menším ako dva milimetre, kam spadajú častice piesku, prachu a ílu. Veľkosť častíc piesku sa pohybuje v rozmedzí 0,05–2 mm, prachu 0,002–0,05 mm a ílu menej ako 0,002 mm v priemere. Rozdiel vo veľkosti je do značnej miery spôsobený typom materského materiálu a stupňom zvetrávania [10]. Pieskové častice sú vo všeobecnosti primárne minerály, ktoré nepodliehali veľkému zvetrávaniu. Na druhej strane, ílové častice sú sekundárne minerály, ktoré sú produktom zvetrávania primárnych minerálov.

Podľa zastúpenia týchto hlavných frakcií v hmotnostných percentách sa rozlišujú pôdne druhy na pôdy piesčité, hlinité, ílovité a prechody medzi nimi [12]. Zastúpenie jednotlivých veľkostných frakcií zásadne ovplyvňuje fyzikálne a chemické vlastnosti pôdy. Zastúpenie piesku dodáva pôde pevnosť, zatiaľ čo íly pôdu spájajú a držia pokope. Prach plní menej jasnú prechodnú funkciu. Pôdy s najjemnejšou textúrou sa nazývajú ílovité pôdy, zatiaľ čo pôdy s najhrubšou textúrou sa nazývajú piesky. Pôda, ktorá má relatívne rovnomerné zastúpenie piesku, prachu a ílu, a teda vykazuje vlastnosti každej veľkostnej skupiny je nazývaná hlina.

**Tabuľka 2:** základné rozdelenie pôdnej štruktúry [13]; jednotlivé skratky sú priradené k *Obrázku 3*

zrnitostná skupina	skratka	názov
ľahká	lp	piesok
	lh	hlinitý piesok
stredná	sp	piesčitá hlina
	sh	hlina
	ssh	prachovitá hlina
	ss	prach
	spi	piesčitá ílová hlina
	si	ílovitá hlina
	ssi	prachovitá ílovitá hlina
ťažká	tp	piesčitý íl
	ts	prachovitý íl
	ti	íl

Nato aby tieto pomenovania mali vždy rovnaký význam a boli jasné, sa používa trojuholníkový diagram rozdelenia pôdnej textúry, v ktorom existuje 12 základných tried [14]. Triedy pôdnej textúry sú popísané v *Tabuľke 2* a samotný trojuholníkový diagram je znázornený na *Obrázku 3*.



**Obrázok 3:** trojuholníkový klasifikačný diagram zrnitosti pôd [13]

#### 1.1.4 Základná klasifikácia pôd

Klasifikácia alebo taxonómia pôd je triedenie do hierarchického klasifikačného systému. Táto taxonómia umožňuje identifikovať, triediť, opisovať a začleňovať pôdne jednotky vo viacúrovňovom systéme na základe logických a stabilných kritérií, s členením znakov podľa ich významu a dominantnosti [15]. Najčastejšie parametre sú genéza pôd, ich chemizmus, fyzikálne a biologické vlastnosti. Väčšina rozvinutých zemí má svoj vlastný taxonomický systém. V hierarchii klasifikácie sa rozlišujú:

- referenčná trieda pôdy – veľké skupiny pôd, ktoré vystupujú v zahraničných klasifikáciách (substantívum končiace na -sol);
- pôdne typy – hlavné oporné jednotky klasifikačného systému, charakterizované určitými diagnostickými horizontami a ich sekvenciami alebo diagnostickými znakmi;
- pôdne subtypy – výrazné modifikácie pôdneho typu podľa znakov v hĺbke nižšie ako 0,20–0,25 m (adjektívum za substantívom);
- pôdne variety – charakterizujúce výskyt horizontov a znakov vo vrstvách vyššie ako 0,20–0,25 m u lesných pôd, vyjadrujú taktiež menej výrazné znaky v pôdnom profile než pôdne subtypy;
- ekologické fázy – charakterizujú formy nadložného humusu lesných pôd;
- degradačné a akumulačné fázy – vyjadrujú prejavy kontaminácie, intoxikácie, erózie, akumulácie atď.;
- pôdne formy – vyjadrujú typ substrátu, jeho zrnitosť, vrstevnatosť a mineralogické zloženie, ovplyvňujúce pedogéniu; kategória je spojená s akoukoľvek genetickou taxonomickou úrovňou.

Rozdelenie pôd podľa referenčných tried s typickými zástupcami pôdnych typov sa nachádza v *Tabuľke 3*.

#### 1.1.5 Vznik pôdy

Vznik, alebo genéza pôdy súvisí so zmenou vlastností pôdy v čase. Väčšina týchto zmien je pomalá a dá sa sledovať až po desiatkach až tisíckach rokoch. Všetky vlastnosti danej pôdy sú určené piatimi stavovými faktormi – základný materský materiál, topografia, podnebie, biota a čas [16]. Akákoľvek konkrétna kombinácia týchto faktorov povedie k určitému procesu formovania pôdy, súboru fyzikálnych, chemických a biologických procesov, ktoré vytvárajú konkrétnu pôdu. Základom vzniku pôdy je teda materský materiál – horniny a sedimenty, ktoré sú pomaly premieňané rôznymi mechanizmami na pôdny materiál, od ktorého sa zreteľne líšia vlastnosťami. V dlhodobom genetickom procese premeny horniny na pôdu existujú tri vývojové stupne minerálnej hmoty: materská hornina, pôdotvorný substrát a pôda [17].

Zvetrávacími pochodmi materskej horniny sa najskôr vytvára pôdotvorný substrát, ktorý sa následne ďalšími procesmi a pôsobením pôdotvorných činiteľov premieňa na nekultúrnu pôdu. Samotné zvetrávanie sa rozdeľuje na fyzikálne, chemické a biologické. Výsledná pôda, taká ako ju poznáme, vzniká komplexným súborom všetkých typov zvetrávania a následným zakomponovaním najdôležitejšej zložky – organickej hmoty.



**Tabuľka 3:** systematické rozdelenie pôd podľa Taxonomického klasifikačného systému pôd ČR [15]

referenčná trieda pôdy	pôdny typ
leptosoly	litozem, ranker, rendzina, pararendzina
regosoly	regozem
fulvisoly	fulvizem ,koluvizem
vertisoly	smonica
černosoly	černozem, černica
luvisoly	šedozem, hnedozem, luvizem
kambisoly	kambizem, pelozem
andosoly	anodozem
podzosoly	kryptopodzol, podzol
stagnosoly	pseudoglej, stagnoglej
glejsoly	glej
natrisoly	slanec
salisoly	solončak
organosoly	organozem
antroposoly	kultizem, antrozem

### 1.1.6 Fyzikálne zvetrávanie

Fyzikálne zvetrávanie je spôsobené mechanickými vplyvmi, pričom pri tomto type zvetrávania sa materská hornina rozpadá na drobnejšie časti bez zmeny jej chemickej skladby [16]. Medzi hlavné faktory fyzikálneho zvetrávania patria zmeny teploty a mechanické pôsobenie vody, či vetra. Vplyvom fyzikálneho zvetrávania dochádza k vzniku nového povrchu a pórov, čo následne napomáha chemickému zvetrávaniu (viď kapitola 1.1.7 *Chemické zvetrávanie*), ktoré prebieha na povrchu, a teda zväčšením povrchu môže k nemu dochádzať častejšie [17].

K fyzikálnemu zvetrávaniu dochádza vplyvom tlaku na horninu alebo naopak vplyvom uvoľnenia tlaku, kedy dôjde k expanzii a prasknutiu horniny [5]. Najviac citlivé na degradáciu sú hrany a rohy hornín, pretože majú väčšiu povrchovú plochu. Jedným z hlavných procesov je teda zaoblňovanie okrajov hornín, kedy dochádza k štiepeniu malých častí. K fyzikálnemu zvetrávaniu dochádza v prípade, kedy vnútorný stres prekoná silu horniny a spôsobí jej rozpad, čo môže byť spôsobené napríklad rastom kryštálov solí po vyparení vody, ako rozpúšťadla, z pórov a prasklín v hornine, rastom kryštálov ľadu pri zamrznutí vody v póroch a prasklinách horniny, rastom koreňov rastlín v póroch a prasklinách horniny alebo expanziou horniny pri jej zvlhčení alebo zahriatí.

#### Zvetrávanie vplyvom rastu kryštálov solí

Zvetrávanie vplyvom rastu kryštálov solí je bežné v suchých oblastiach blízko mora, ktoré zabezpečuje voda bohatá na rozpustené soli [5]. Voda s rozpustenými látkami preniká do

horniny rôznymi pórmami a štrbinami, následne dochádza k jej odpareniu, pričom za sebou zanecháva rozpustené látky, ktoré následne tvoria kryštály, čo vytvorí dostatočný tlak na dezintegráciu horniny. V niektorých slaných pôdach je nedostatok hornín v horných vrstvách čiastočne pripisovaný fyzikálnemu rozbitiu práve vznikajúcimi soľami za pomoci zmien vlhkosti a teploty.

Tento typ zvetrávania nie je obmedzený len na suché oblasti. Vplyvom dažďa bohatého na kyselinu sírovú vzniká z kalcitu ( $\text{CaCO}_3$ ) sadrovec ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ktorého kryštály zaberajú o 38 % väčší objem než pôvodné kryštály kalcitu [18].

### **Zvetrávanie vplyvom zamrznania vody**

Vplyv zamrznania a odmrznania je nepopierateľný, no nie je stále dostatočne popísaný. V teórii, po zamrznutí vody v štrbinách horniny dôjde expanzii o 9 %, čo môže potenciálne zapríčiniť rozpadnutie horniny [5]. Toto je možné ale len v dlhých úzkych trhlínach, naplnených plne vodou bez žiadneho vzduchu, kedy sa pri zamrznutí nemôže jednoducho expandovaný objem vytlačiť von z trhliny. Tento proces môže nastať len v klimatických oblastiach, kde dochádza k mrznutiu iba občas a nárazovo.

Ďalší proces, ku ktorému môže dôjsť sa nazýva segregácia ľadových kryštálov [19]. Kryštáliky ľadu majú vždy povrchovú vrstvu, ktorá môže byť hrubá len niekoľko molekúl a ktorá viac pripomína kvapalnú vodu ako pevný ľad a to aj pod bodom mrazu. Táto kvapalná vrstva má neobvyklé vlastnosti, vrátane jej silnej tendencie nasávať vodu kapilárnym pôsobením z teplejších častí horniny. Výsledkom je rast ľadového kryštáliku, ktorý vyvíja značný tlak na okolitú horninu.

### **Zvetrávanie vplyvom tepla**

K zvetrávaniu tohto typu dochádza vplyvom zahrievania slnkom alebo ohňom, pričom teoreticky dochádza k expanzii po zahriatí vonkajších vrstiev hornín [5]. Pri procese ochladzovania dochádza naopak ku kontrakcii výsledkom čoho je vznik stresu a tzv. termálnej únavy. Tieto únavové efekty znižujú súdržnosť a pevnosť medzikryštalických väzieb v hornine a týmto sa iniciuje vývoj mikrofraktúr. Do akej miery sa minerály rozpínajú záleží na ich koeficiente teplotnej rozťažnosti. Horniny sa skladajú z rôznych minerálov, a teda rozličné minerály budú mať odlišné vlastnosti, čo vytvára podmienky, v ktorých sa isté časti horniny rozťahujú a kontrahujú rôznymi rýchlosťami. Tento fakt výrazne prispieva k namáhaniu a rozpadu hornín.

Čo sa týka vplyvu ohňa, môžu horniny dosiahnuť až 500 °C [20]. Zvetrávanie ohňom je efektívne ale len, ak po zahriatí dôjde k dažďu, ktorý horninu opäť schladí. Až následne je možné, aby došlo k procesom spomenutým v predošlom odstavci. V takto vzniknutých prasklinách a štrbinách môžu prebiehať ďalšie, aj už spomínané, formy zvetrávania.

#### **1.1.7 Chemické zvetrávanie**

Chemické zvetrávanie zahŕňa chemickú premenu alebo rozklad hornín na iné produkty, dochádza teda k rozkladu častí materskej horniny za zmeny ich chemického zloženia [5].

Intenzita chemického zvetrávania je ovplyvnená klimatickými podmienkami, a teda s tým súvisiacou teplotou, pohybom a kvalitou vody a samotným chemickým zložením horniny.

Chemické zvetrávanie môže byť rozdelené na kongruentné a nekongruentné rozpúšťanie. Ku kongruentnému rozpúšťaniu dochádza vtedy, keď je minerál úplne rozpustený do roztoku, bez toho aby bezprostredne vznikala nejaká zrazenina, alebo pevná fáza. Typickým príkladom je minerál olivín ( $Mg_2SiO_4$ ), ktorý sa v kyslom prostredí kompletne rozpúšťa na  $Mg^{2+}$  a  $H_4SiO_4$ , bez zanechania nejakého pevného zvyšku [21]. V prípade nekongruentného rozpúšťania dochádza k precipitácii niektorých iónov vzniknutých zvetrávaním a dochádza k vzniku nových minerálov. V relatívne suchých klímach môžu byť koncentrácie rozpustených produktov zvetrávania relatívne vysoké a v prípade spomínaného minerálu olivínu, sa bude rozpustený horčík precipitovať vo forme  $MgCO_3$ .

Vplyvom chemického zvetrávania dochádza teda ku chemickej zmene už existujúceho materiálu a ku tvorbe nových minerálov alebo iónov, ktoré môžu tvoriť nové minerály [5]. Chemické zvetrávanie zahŕňa rozklad, ale rovnako dôležitou súčasťou jeho procesu je aj syntéza nových zlúčenín, ku ktorej dochádza až následne. Medzi dôležité a bežné procesy chemického zvetrávania patria napríklad hydratácia, rozpúšťanie, hydrolyza, karbonizácia a oxidácia.

### **Hydratácia**

Hydratácia minerálov predstavuje formu chemického zvetrávania, kde dochádza k pevnému zachyteniu molekúl vody na atómy a molekuly minerálu, pričom nedochádza k rozpúšťaniu [22]. Mnoho minerálov hydratuje ľahko, do ich kryštálovej mriežky sa dostáva voda, pričom sa ale nemení chemické zloženie pôvodného materiálu [5]. Príkladom je hydratácia minerálu anhydridu ( $CaSO_4$ ) na sadrovec ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), ktorej výsledkom je expanzia a mechanická deformácia.

### **Rozpúšťanie**

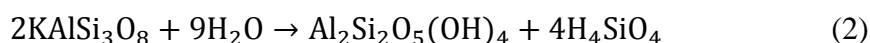
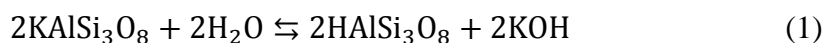
Vzhľadom na to, že všetky minerály sú rozpustné, pričom niektoré viac ako iné, zohráva tento proces dôležitú úlohu. Dobrým príkladom môžu byť bežne rozpustné minerály ako halit ( $NaCl$ ), potaš ( $KCl$ ) alebo sadrovec. Faktorov, ktoré ovplyvňujú rozpustnosť je nespočetné množstvo, no za hlavný sa považuje iónový potenciál, ktorý je definovaný ako iónový náboj delený iónovým polomerom [23]. Spomínaný iónový potenciál hovorí o tom, s akou ľahkosťou môže byť ión odstránený zo zlúčeniny, napríklad z minerálu, do roztoku. Hlavnými komponentmi roztokov chemického zvetrávania sú ióny s nízkym iónovým potenciálom, čo znamená, že sa ľahšie vylúhujú a sú rozpustnejšie.

Rozpúšťanie je silne ovplyvnené teplotou a hodnotou pH, kedy väčšina minerálov je rozpustnejšia pri vyšších teplotách [5]. Čo sa týka hodnôt pH tak ide hlavne o vysoké a nízke hodnoty, kedy má mnoho minerálov najväčšiu rozpustnosť.

Na rozdiel od ostatných procesov chemického zvetrávania, rozpúšťanie je reverzibilný proces. Po prekročení hodnoty saturácie dochádza k presýteniu a môže dochádzať k spätnému zrážaniu rozpustených iónov.

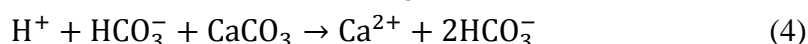
## Hydrolýza

Hydrolýza je forma chemického zvetrávania, pri ktorej sa rozpúšťa len časť z minerálu, zatiaľ čo zvyšok je transformovaný na nový pevný materiál [17]. Hydrolýza je najdôležitejším procesom chemického zvetrávania pre kremičitany, hlavne ortoklas ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) a olivín ( $\text{M}_2\text{SiO}_4$ , kde M môže byť Fe, Mg, Ni, Mn). Pri hydrolýze dochádza k disociácii vody, v prírode prebieha disociácia vody pozvoľne, ale zato však nepretržite a vytrvalo [5]. Voda sa teda disociuje na protón ( $\text{H}^+$ ) a hydroxylový anión ( $\text{OH}^-$ ). Protón reaguje so silikátovým minerálom formou výmeny kationov a kation, ktorý je uvoľnený z minerálu následne reaguje s  $\text{OH}^-$  aniónom za vzniku novej zlúčeniny. Ako príklad nám poslúži hydrolýza ortoklasu, kedy reakciou s vodou vzniká kyselina hlinitokremičitá a hydroxid draselný, pričom hydroxid draselný je rozpustný a odchádza v roztoku, zatiaľ čo kyselina hlinitokremičitá reaguje ďalej za vzniku nového minerálu kaolinitu ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) a kyseliny kremičitej. Tieto reakcie sú znázornené v rovniciach (1) a (2).



## Karbonizácia

Karbonizácia je pojem pre procesy zvetrávania, ktoré sú spojené s oxidom uhličitým ( $\text{CO}_2$ ) vo vodných roztokoch [24].  $\text{CO}_2$  sa dokáže rýchlo kombinovať s vodou za vzniku slabej kyseliny uhličitej ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), čo je popísané v rovnici (3). Takto vzniknutá kyselina uhličitá je prostredníctvom svojho hydrogénuhličitanového aniónu ( $\text{HCO}_3^-$ ) obzvlášť účinná pri vápenatých horninách ako je napríklad vápenec ( $\text{CaCO}_3$ ) a mramor.



Vzniknutý vápenatý kation a hydrogénuhličitanový anión z rovnice (4) sú rozpustné a prechádzajú do kvapalnej fázy, a preto je možno teoreticky považovať karbonizáciu vápenatých hornín za kongruentné rozpúšťanie [5]. Aj napriek pomalšej kinetike reakcie, je tento proces termodynamicky výhodnejší pri nízkych teplotách, pretože chladnejšia voda zadržiava viac rozpusteného oxidu uhličitého.

## Oxidácia

Pri chemickom zvetrávaní dochádza k oxidácii rôznych kovov, pričom najčastejšie sa pozoruje oxidácia železnatých iónov ( $\text{Fe}^{2+}$ ) kyslíkom a vodou za vzniku železitých ( $\text{Fe}^{3+}$ ) oxidov a hydroxidov ako sú napríklad minerály limonit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) a geothit [ $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ ] [22]. Pri tomto jave je možné pozorovať červenohnedé sfarbenie na povrchu hornín, ktoré sa ľahko drobí a oslabuje horninu. Mnoho ďalších kovových rúd a minerálov oxiduje za vzniku farebných zlúčenín, ďalej je to napríklad síra pri zvetrávaní sulfitových minerálov, ako napríklad chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ), ktorý sa oxiduje na hydroxid meďnatý a oxidy železa.

### 1.1.8 Biologické zvetrávanie

Biologické zvetrávanie, resp. zvetrávanie vplyvom biologických organizmov, podporuje činnosť fyzikálnych a chemických činiteľov. Pôsobením biologických činiteľov sa vytvára v pôdotvornom substráte organická hmota, ktorá je nevyhnutná pre ďalší vývoj pôdy [17]. Rastliny a ich príbuzné mikrobioty priamo ovplyvňujú zvetrávanie viacerými spôsobmi. Môže to byť napríklad tvorbou chelatovných látok, úpravou pH prostredníctvom produkcie organických kyselín a oxidu uhličitého alebo nitrifikáciou [5]. Najvýznamnejším procesom je tvorba organických kyselín, ktoré sa môžu uvoľňovať priamo z organizmu alebo to môžu byť vedľajšie produkty pri organickom rozklade.

Konkrétnymi príkladmi biologického zvetrávania môžu byť niektoré druhy baktérií, ktoré dokážu pokryť potrebu uhlíku z uhličitanov hornín a svojimi sekrétmi spôsobujú koróziu daných hornín [25]. Predpokladaný mechanizmus baktérií obsahuje niekoľko oxidoredukčných a rozpúšťacích reakcií, ako aj produkciu zvetrávajúcich činidiel, ako napríklad protónov a organických kyselín. Ďalším dobrým príkladom sú lišajníky [5], ktoré prispievajú ku fyzikálnemu aj ku chemickému zvetrávaniu hornín. Lišajníky sú jedným z mála biologických činiteľov, ktoré rastú na holých skalách. Ich koreňky môžu prenikať do mikrotrhlín, vytvárať dostatočné napätie na lámanie ich častí. Navyše v sebe hromadia vodu obohatenú o CO<sub>2</sub>, a tak môžu urýchľovať chemické zvetrávanie horniny. Najdôležitejším procesom je ale ich produkcia polyfenolických kyselín, ktoré účinne stimulujú rozpúšťanie hornín [16]. Presná povaha tohto zvetrávania lišajníkmi pomocou produkcie organických kyselín zostáva nejasná, existujú však dve teórie. Prvá hovorí o tom, že fungujú ako donor protónu, čo spôsobuje hydrolýzu minerálov. Druhá sa zaoberá možnosťou, že pôsobia ako činidlá chelácie.

Vyššie rastlinstvo hlavne svojimi koreňmi mechanicky pôsobí na ďalšie zvetrávanie [17]. No dôležitá je aj ich produkcia CO<sub>2</sub> a rôznych organických kyselín, či humínových látok, čím podporuje vegetácia chemické zvetrávanie pôdy a prispieva k tvorbe určitého genetického pôdneho typu.

## 1.2 Organická frakcia pôdy

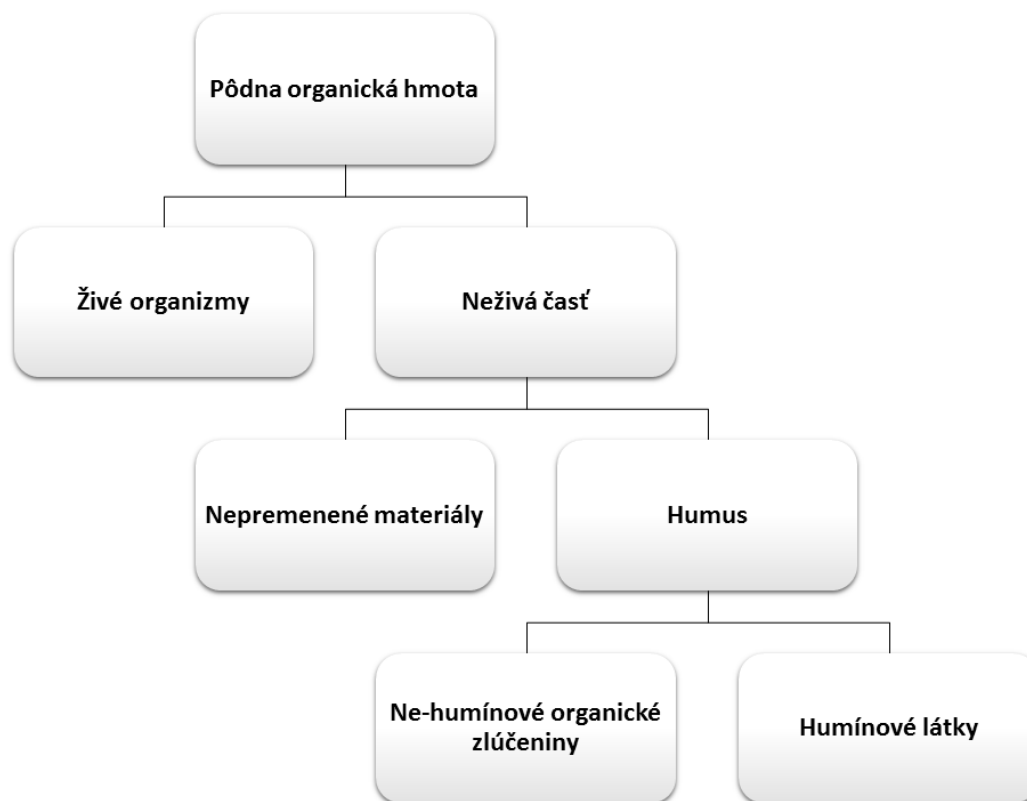
Organická časť pôdy zaujíma vo väčšine bežných pôd len malý podiel celkovej hmotnosti pevnej fázy, no aj napriek tomuto faktoru je nenahraditeľná a významne ovplyvňuje radu vlastností pôdy. Z tohto dôvodu už od počiatkov poľnohospodárstva priťahuje značnú pozornosť pre svoj výrazný vplyv na fyzikálny, chemický a biologický stav pôd [26]. Výťažky a rast boli vždy lepšie ak sa rastliny pestovali v pôdach s vysokým obsahom organickej hmoty.

Pojmom pôdna organická hmota (anglicky Soil Organic Matter – SOM) je správne označovaná, ako neživá organická frakcia, tak aj živá organická frakcia, ktorá je často ignorovaná, no predstavuje rovnakú dôležitosť. Neživá organická frakcia je formovaná chemickou a biologickou dekompozíciou organických zvyškov a je delená na organickú hmotu v rôznom štádiu rozkladu (morfológia rastlinného alebo živočíšneho materiálu je stále pozorovateľná) a na kompletne rozloženú hmotu, kde nemožno nájsť žiadne stopy anatomickej štruktúry materiálu, z ktorého hmota pochádza. Schematické rozdelenie pôdnej organickej hmoty je zobrazené na *Obrázku 4*. Organická časť pôdy teda tvorí zložitý systém látok, ktorých dynamika je daná neustálym prijímaním organických zvyškov rastlinného a živočíšneho

pôvodu do pôdy a ich neustálou premenou pôsobením biologických a chemických faktorov [27]. V organickej časti pôdy sú prítomné rôzne látky, ako napríklad zložky organických zvyškov podliehajúcich rozkladu, produkty látkovej premeny mikroorganizmov, ktoré využívajú organické zvyšky ako zdroj energie, produkty sekundárnej syntézy a v neposlednom rade humínové látky. Celá rozmanitosť týchto pôdnych organických zlúčenín môže byť rozdelená do dvoch hlavných skupín.

Prvú skupinu látok tvoria rôzne dusíkaté a nedusíkaté organické zlúčeniny, ktoré majú presne určenú štruktúru a možno ich zaradiť do známych skupín organickej chémie. Sem patria napríklad bielkoviny a ich produkty rozkladu, sacharidy, organické kyseliny, tuky, vosky, živice a podobne. Tieto zlúčeniny nešpecifickej povahy tvoria spolu 10–15 % z celkového množstva organickej hmoty v pôde.

Druhú skupinu tvoria látky, ktoré vzhľadom na svoj charakter nemožno včleniť do žiadnej známej skupiny organickej chémie s presne definovanou štruktúrou [26]. Jedná sa o humínové látky, t. j. látky, ktorých existencia je zrejmá už dlhé roky, no ich presná štruktúra je predmetom výskumu už od ich objavu a ohľadom tejto témy sa vedú nekončiace diskusie a spory. V minulosti bola táto skupina označovaná pojmom humus, čo je z dnešného hľadiska nesprávne. Pod pojmom humus rozumieme v dnešných štandardoch súbor látok humifikovanej a nehumifikovanej frakcie. Do humifikovanej frakcie patria práve spomínané humínové látky, zatiaľ čo do druhej podskupiny humusu patria všetky zlúčeniny vzniknuté rozkladom rastlinných alebo živočíšnych zvyškov, ktoré majú presne určenú štruktúru. Tieto látky sú zvyčajne predmetom ďalšej degradácie a sú hlavným zdrojom syntézy humifikovanej frakcie procesom humifikácie, ktorý je bližšie rozobraný v ďalšej kapitole 1.3.3 *Vznik humínových látok*.



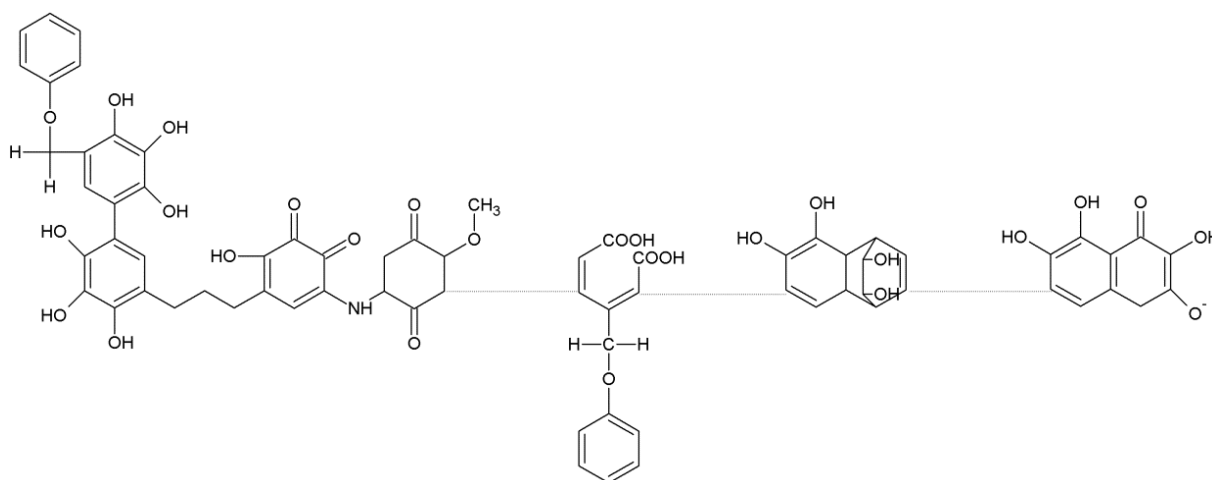
**Obrázok 4:** schéma rozdelenia pôdnej organickej hmoty

### 1.3 Humínové látky

Humínové látky možno najlepšie opísať ako zmes polydisperzných organických zlúčenín žltej až hnedo čiernej farby [28]. HL majú kyslý charakter, sú hydrofilné a vo všeobecnosti heterogénne. Pozostávajú z uhlíka, kyslíka, vodíka a môžu obsahovať dusík, fosfor a síru. Ich molekulové hmotnosti môžu byť rôznorodé od niekoľko stoviek až po tisíce atómových jednotiek. Jedná sa o pravdepodobne najrozšírenejšie prírodné organické zlúčeniny, nachádzajú sa v pôdach, v riekach a oceánoch a aj v ich sedimentoch od tropických až po arktické regióny [29]. Taktiež sú obsiahnuté v rašelini, lignite, leonardite, uhlí ale aj v ropných bridliciach. Majú kľúčovú úlohu v prírode, vo všeobecnosti prispievajú k rastu rastlín a sú zodpovedné za štruktúru a fyzikálne chemické vlastnosti pôdy.

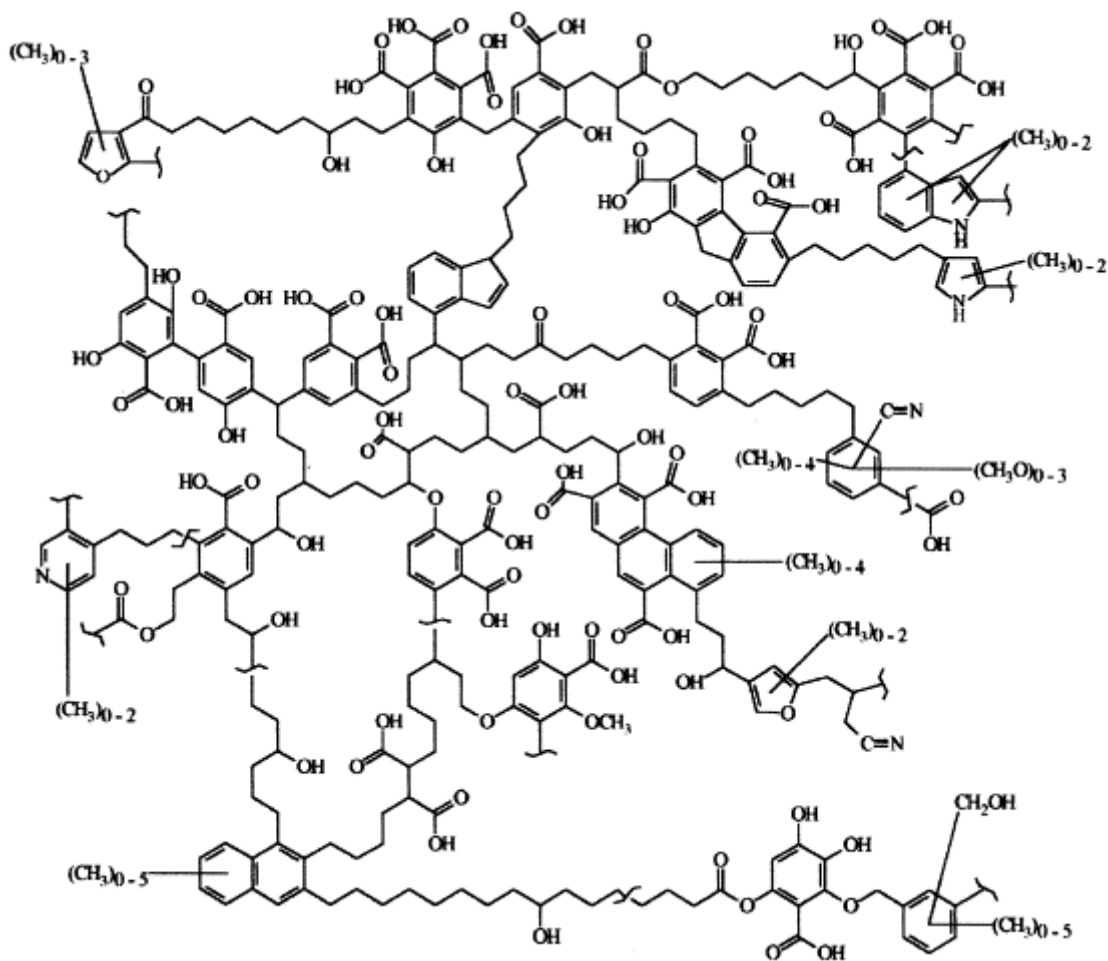
Koncept HL si v minulosti prešiel silnými pochybnosťami a oponovaním, že sa nejedná o reálne zlúčeniny, ale HL existujú len ako produkt laboratórnej extrakcie, a teda sa v prírode nevyskytujú. Vplyvom predpokladu ich heterogénnej štruktúry, nebolo možné HL zaradiť do definovanej skupiny chemických zlúčenín [26]. Tento fakt, v závislosti na vtedajších možnostiach a vedomostiach, nahrával zástancam teórie, že HL sú nepravé zlúčeniny, a tým pádom boli považované za hrubé zmesi makromolekúl pričom dve molekuly HL z rozdielnych zdrojov nebudú vykazovať podobnosti. Z tohto dôvodu bol koncept HL veľmi nejasný a práve v rokoch 1970–1980 zažívali HL krízu identity. Mnohí vedci dávali od nich ruky preč a aj napriek vysokým výťažkom pri extrakciách a nejasnostiam v ich úlohe, nemala vedecká obec dostatočné dôkazy nato, aby mohli byť považované za reálne zlúčeniny vyskytujúce sa v prírode.

S pokrokom v oblasti chémie HL prišla vedecká obec s kompletne opačným konceptom, ktorý bol založený na predpoklade, že HL sú reálne zlúčeniny s jednoznačnou štruktúrou vyskytujúce sa prirodzene v prírode. Myšlienka o tom, že HL sú reálne zlúčeniny nebola v tom čase nová, pochádza už od Berzelia, keď začal študovať HL. Na začiatku 20. storočia boli ale Odenom prezentované nové dôkazy, ktoré poskytli správnu iskru pre ďalších vedcov. Primárnou snahou bolo popísať jednoznačnú molekulárnu štruktúru HL, čo by znamenalo úplné vyvrátenie konceptu, že sa jedná o nereálne zlúčeniny, vzhľadom nato, že molekulárna štruktúra definovaná špecifickým elementárnym zložením môže byť konštruovaná len pre



Obrázok 5: hypotetický štruktúrny vzorec podľa Flaiga [30]

reálne zlúčeniny. Problémom bola, ale veľká rozmanitosť chemickej štruktúry v závislosti na mieste odberu a zdroji, z ktorého boli HL izolované. Nemecký vedec Flaig [31] v roku 1975 publikoval, že meniaci sa charakter chemického zloženia je zapríčinený dynamickou alebo prechodnou povahou HL kvôli ich nikdy nekončiacej dekompozícii a novej formácii v prírode. Hypotetický štruktúrny vzorec podľa Flaiga, ktorý je zobrazený na *Obrázku 5*, predstavoval vo svojej dobe jeden z najznámejších modelov, pričom popisoval HK ako makromolekulárny polyelektrolyt. Podľa Ziechmanna [32], HL vykazujú špecifické vlastnosti, ktoré je možno merať a ktoré ich jasne odlišujú od iných pôdnych organických zlúčenín. Domnieval sa, že už prijatím rozdelenia HL na humínové a fulvínové kyseliny je badateľná prítomnosť určitého špecifického chemického zloženia, na základe ktorého sú rozdelené. Schnitzer a Schulten [33] spolu prezentovali v rokoch 1993–1995 niekoľko konceptov molekulárnej štruktúry humínovej kyseliny, ktoré pozostávali z produktov nájdených v deštruktívnych analýzách HK. Najznámejší model je zobrazený na *Obrázku 6*. A práve Schulten [34,35] sa vo veľkej miere svojou prácou v rokoch 2001–2002 zaslúžil o úplné vyvrátenie teórie nepravosti HL. Vďaka jeho prezentácii molekulárnych štruktúr HK nebolo pochyb o prítomnosti jednoznačných štruktúr, čo silne podporovalo teóriu, že sa jedná o reálne zlúčeniny, a teda predpoklad, že HL vznikajú len ako produkt extrakcie bolo už len veľmi ťažké obhajovať.



**Obrázok 6:** hypotetická schematická štruktúra HK podľa Schnitzera a Schultena [33]



### 1.3.1 Rozdelenie humínových látok

#### Rozdelenie podľa výskytu

Humínové látky môžu pochádzať z rozličných prírodných matric, ako bolo v predošlom texte spomínané, distribúcia HL nie je obmedzená len na pôdne systémy, môžu sa vyskytovať taktiež v riekach a oceánoch alebo v lignite a uhlí [27]. Obsah HL v týchto prírodných matriciach môže kolísať od stopových množstiev až k desiatkam percent. Vzhľadom na odlišnosť HL z rozdielnych prírodných matric, humínové látky rozdelíme do nasledovných skupín.

##### 1) Pôdne humínové látky

Humínové látky sa môžu vyskytovať vo všetkých typoch pôdy, pričom ich obsah sa bude líšiť hlavne v závislosti na podnebí [26]. Najväčším obsahom HL disponujú pôdy pod trávnatou vegetáciou v podnebí s miernou vlhkosťou. Vo všeobecnosti sa jedná o skupinu humínových látok v pôde, ktorá je zložená z významných množstiev humínových a fulvínových kyselín. Ligno-proteínová teória vzniku HL, ktorá je bližšie rozobraná v kapitole 1.3.3 *Vznik humínových látok*, hovorí, že HL sú zložené hlavne z komplexu lignínu a proteínu. Molekula lignínu podstupuje degradáciu za vzniku jednotlivých monomérov a práve na základe typu monoméru, z ktorého sú HL tvorené ich rozdelíme na tri hlavné typy. Prvým typom sú HL z mäkkého dreva (nahosemenné rastliny). Táto skupina je tvorená monomérmi lignínu z mäkkého dreva a z ihličnanov, pričom charakteristický monomér je koniferyl alkohol. Druhý typ predstavujú HL vzniknuté z tvrdého dreva (dvojkľúčolistové rastliny), štruktúrne je táto skupina charakterizovaná monomérom sinapyl alkohol. Poslednou skupinou sú HL formované lignínom z trávy a bambusu, pričom ich charakteristický monomér je kumaryl alkohol. Je nutné si ale uvedomiť, že vznik HL iba jedného konkrétneho typu je možný len v monokultúrnom prostredí. V prírode je bežný komplexný ekosystém zložený zo všetkých troch typov, a teda vo väčšine prípadov vznikajú HL ako zmes spomínaných skupín.

##### 2) Vodné humínové látky

Jedná sa o skupinu HL obsiahnutú v riekach, jazeroch, moriach, oceánoch a v ich sedimentoch [26]. HL tejto skupiny hrajú dôležitú úlohu v geochemickom cykle organického uhlíku vo vodných systémoch. Sú zastúpené v rozpustenej organickej hmote (Dissolved Organic Matter DOM), pričom DOM je charakterizovaná ako organická hmota o veľkosti menšej ako 0,45 µm. DOM je rozdelená na hydrofilnú a hydrofóbnu skupinu, ktoré sú ďalej špecifikované na kyslé, bázické a neutrálne. HL tvoria väčšinu z hydrofóbnej kyslej frakcie DOM. Prezencia HL vo vodách je väčšinou charakterizovaná žltou až čiernou farbou, čo je možno vidieť v mnohých močiaroch, potokoch alebo riekach. V tejto skupine majú dominantné zastúpenie z celkových HL fulvínové kyseliny, každopádne humínové kyseliny sú v značných mierach obsiahnuté práve na dnách jazier a morí.

V závislosti na pôvode rozlišujeme vodné HL na dve skupiny. Alochtónne vodné HL predstavujú skupinu, ktorá nevznikla vo vodnom prostredí, ale bola doň transportovaná. Jedná sa teda väčšinou o pôdne HL, ktoré boli vylúhované do jazier, riek alebo oceánov. Druhú

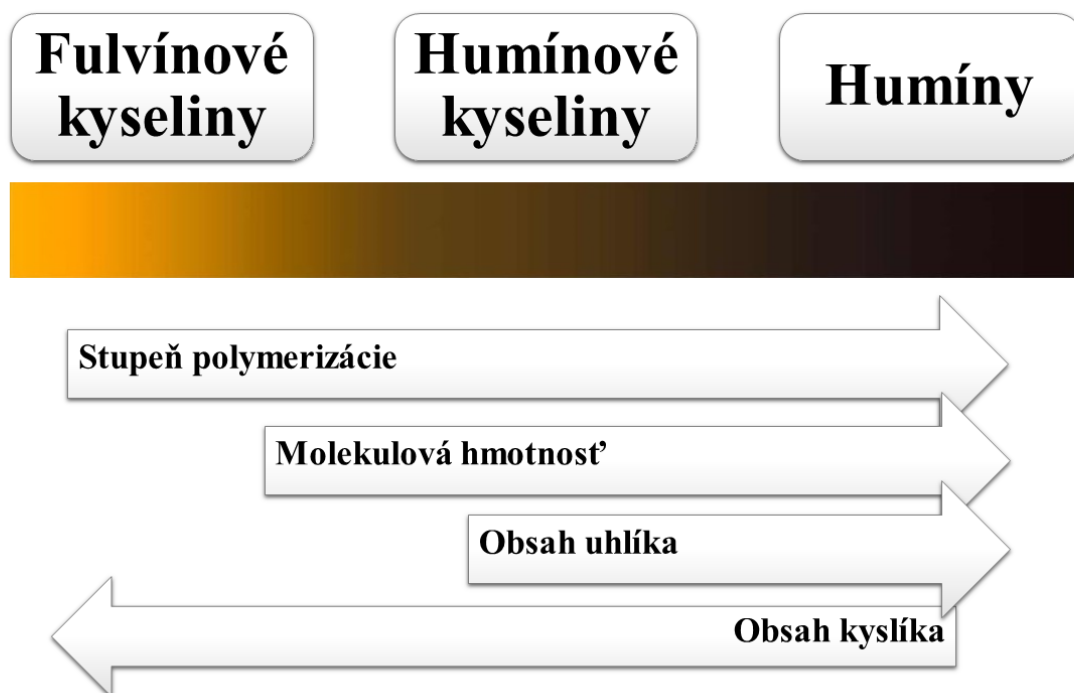
skupinu tvoria autochtónne vodné HL. Táto skupina predstavuje HL, ktoré vznikli vo vodnom prostredí z buniek rastlinných a živočíšnych organizmov za anaeróbných podmienok.

### 3) *Humínové látky z mokradí*

V dôsledku nedostatočného odvodnenia, ku ktorému dochádza napríklad v rôznych močiaroch alebo rašelinách, dochádza k nedostatku kyslíku a k anaeróbnej dekompozícii [26]. Tento proces je veľmi pomalý, vplyvom čoho dochádza k akumulácii veľkého množstva organickej hmoty a vzniku spomínaných močiarov, rašeliny či bažín. Táto skupina HL pozostáva z fulvínových a humínových kyselín, pričom obsah HK stúpa od močiaru po bažinu.

### 4) *Kaustobiolitické humínové látky*

HL možno nájsť taktiež v kaustobiolitických depozitoch, ako sú napríklad lignit, leonadrit či uhlie [26]. Táto skupina HL vzniká procesom metamorfózy vplyvom vysokých tlakov a teplôt z predošlej skupiny, kedy samotné močiare alebo rašeliny slúžia ako prekursor pre vznik uhlia v rôznych štádiách vývoja. Vzhľadom na nízke zastúpenie FK v geologických HL sa predpokladá, že FK sa procesom postupnej koalifikácie premieňali na HK. Táto teória by vysvetľovala majoritné zastúpenie HK v tejto skupine.



**Obrázok 7:** rozdelenie humínových látok na hlavných zástupcov podľa fyzikálne chemických vlastností

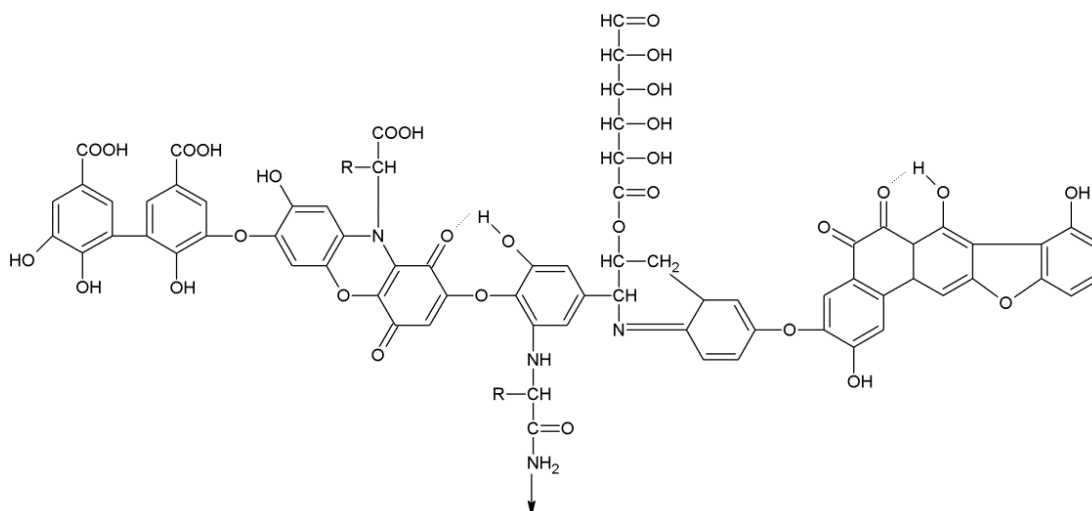
## Rozdelenie podľa fyzikálne chemických vlastností

Humínové látky, ako bolo už spomínané, nemožno klasifikovať na základe chemickej štruktúry do špecifickej skupiny organických látok, ako napríklad sacharidy, proteíny atď. Pri HL sa stretávame s definovaním jednotlivých zástupcov na základe rozpustnosti v zásaditom, kyslom a neutrálnom prostredí. Za hlavné zložky HL sú považované humínové kyseliny, fulvínové kyseliny a humíny. Rozdelenie je sumarizované spolu s trendom vybraných vlastností na *Obrázku 7*.

### 1) Humínové kyseliny

Tento typ HL predstavuje frakciu rozpustnú v bázičkom prostredí, obmedzene rozpustnú v neutrálnom prostredí (vo vode) a nerozpustnú v kyslom prostredí. Humínové kyseliny (HK) sú považované za komplexné aromatické makromolekuly, kde spojenie medzi aromatickými jednotkami zaisťujú aminokyseliny, aminocurky, peptidy a alifatické zlúčeniny [36]. HK sú charakteristické svojou tmavo hnedou až čiernou farbou. Jedná sa o polydisperzné koloidné látky bez zápachu, pričom ich molekulová hmotnosť môže dosahovať hodnôt od niekoľko stoviek až po tisíce atómových jednotiek. V neutrálnom a kyslom prostredí vďaka ich amfifilnému charakteru tvoria štruktúry podobné micelám, nazývané pseudomicely, čoho sa využíva pri odstraňovaní polutantov alebo pri zlepšovaní rozpustnosti hydrofóbných liečiv [37]. Hypotetická štruktúra HK podľa Stevensona, ktorá je znázornená na *Obrázku 8*, obsahuje voľné a viazané fenolické skupiny, chinónové štruktúry, dusíkové a kyslíkové atómy vo forme mostíkov a karboxylové skupiny umiestnené na aromatických kruhoch [38].

Samotné HK sa môžu ďalej deliť na frakcie, podľa určitej charakteristickej vlastnosti. Hymatomelanové kyseliny predstavujú frakciu HK, ktorá je rozpustná v etanole [26]. Predpokladá sa, že obsahujú polysacharidové zložky v esterových väzbách. Humínové kyseliny, ktoré nie sú rozpustné v etanole, a teda predstavujú zvyšok po separácii hymatomelanových kyselín, sa nazývajú alfa humínové kyseliny. Hnedé humínové kyseliny prezentujú frakciu, ktorá je rozpustná v roztokoch solí, a teda s prídavkom elektrolytu nedochádza k ich koagulácii. Oproti tomu stojí frakcia šedých humínových kyselín, ktorá s prídavkom elektrolytu koaguluje.



**Obrázok 8:** hypotetický štruktúrny vzorec HK podľa Stevensona [38]

## 2) Fulvínové kyseliny

Fulvínové kyseliny (FK) sú látky, ktoré sú rozpustné v celom rozmedzí pH – v kyslom, zásaditom a aj v neutrálnom prostredí [26]. FK zostávajú v roztoku po separácii HK okyslením. FK sú charakteristické svetlo žltým až žlto hnedým zafarbením. Vykazujú silne kyslé a hydrofilné vlastnosti a z troch hlavných zástupcov HL majú najmenšie molekulové hmotnosti. Obsahujú širokú škálu aromatických a alifatických štruktúr nesúcich mnoho kyslíkatých funkčných skupín, najmä  $-COOH$  a  $-OH$  [39]. Tieto funkčné skupiny môžu byť protonizované a deprotonizované v závislosti na prostredí, v dôsledku čoho sa FK správajú ako polyelektrolyt. Oproti HK obsahujú viac funkčných skupín kyslej povahy.

## 3) Humíny

Pojmom humíny (HU) sa označuje frakcia HL, ktorá nie je rozpustná v zásaditom ani v kyslom prostredí [36]. Jedná sa teda o zlúčeniny, ktoré zostanú v pevnej fáze po extrakcii HK a FK pomocou zásaditého činidla. Kvôli ich nerozpustnosti a z toho vyplývajúcim ťažkostiam pri izolácii, nepriťahla táto skupina HL na seba veľkú pozornosť, aj keď sa o ich prítomnosti vedelo už na počiatku štúdia humínových látok. HU sa považujú za zmes vysoko kondenzovaných HK silne naviazaných na ílové minerály, melanín a parafínové zlúčeniny [26]. Sú charakteristické tmavou čiernou farbou, pričom tmavé sfarbenie je viazané na prítomnosť zložiek s vysokou molekulovou hmotnosťou. S nárastom molekulovej hmotnosti dochádza k zmene obsahu uhlíka a kyslíka a miery polymerácie, čo dobre vysvetľuje rozdiely medzi jednotlivými frakciami HL. HU majú zloženie podobné HK, s tým rozdielom, že vykazujú menej aromatický charakter, čo je pripisované alifatickým polysacharidovým komponentom v štruktúre HU. Práve vysoký obsah polysacharidov a prítomnosť parafínových zložiek je často hlavným rozlišovacím znakom HU od humínových kyselín.

Podľa vzniku sa HU delia na aeróbne a anaeróbne vzniknuté HU. Aeróbne vzniknuté HU predstavujú skupinu, ktorá sa nachádza v pôdach, kde sú možné aeróbne podmienky. Obsahujú vysoké množstvá polysacharidov a parafínových zložiek. Anaeróbne vzniknuté HU vznikali v rašeline a vo vodných prostrediach bez prístupu kyslíka. Hlavnými zložkami tejto skupiny sú lignín, polysacharidy a parafínové zložky, pričom niekedy v dôsledku procesov selektívnej degradácie môžu obsahovať len parafínové zložky a lignoidné zlúčeniny. Obsah sacharidov sa znižuje s hĺbkou taktiež kvôli selektívnej degradácii, zatiaľ čo obsah parafínových zložiek s hĺbkou stúpa vďaka procesom selektívnej konzervácie.

### 1.3.2 Štruktúra humínových látok

Štúdium molekulárnej štruktúry HL je veľmi dôležité pre pochopenie ich vlastností, väzbových možností či reaktivity, no je sprevádzané mnohými komplikáciami, ktoré vyplývajú z veľkej heterogenity a variability HL. Humínové látky predstavujú komplexný konglomerát zložený s rôznych podjednotiek, preto si treba uvedomiť zložitosť ich molekulárnej štruktúry a pochopiť, že predstava o ich molekulárnom usporiadaní vždy odpovedala vtedajším dostupným analytickým metódam [40].

## Polymérová teória

Prvé koncepcie vychádzali z, práve v tej dobe rozvíjajúcej sa, oblasti vedy o polyméroch. Polymérny pohľad na HL zahŕňal všeobecnú myšlienku polydisperzity, podľa ktorej HL pozostávajú z polymérov s rôznymi molekulovými hmotnosťami, ako tomu je pri iných prírodných makromolekulách, ako napríklad u proteínov či u lignínu [41]. Predpokladali teda existenciu HL ako makromolekúl s lineárnou štruktúrou, pričom môžu meniť konformáciu v závislosti na nábojoch polymérneho reťazca alebo v závislosti na pH [42,43]. V roztokoch s vysokým pH alebo s nízkou iónovou silou sú rozťahnuté, pričom naopak v roztokoch s pH menším ako 7 alebo v roztokoch s vysokou iónovou silou dôjde k ich zvinutiu a vytvoreniu agregátov.

Sklon k predpokladu vysokomolekulárnych štruktúr možno prisúdiť historickým hypotézam, ktoré považovali HL za produkt biologicky asistovanej syntézy zo zlúčenín odvodených z degradácie lignínu, polyfenolov či aminokyselín [42]. Vtedajšie teórie o vzniku sa opierali o predpoklad, že polymerizácia humínovej hmoty prebieha prostredníctvom kovalentnej väzby. Hoci sa nenašli žiadne priame dôkazy o takomto vzniku polymérov v prirodzenom pôdnom systéme, laboratórne experimenty ukázali možnosť abiotickej alebo biotickej kondenzácie jednoduchých molekúl za vzniku zlúčenín podobných HL [41]. Existuje viacero dôvodov, prečo vedecká komunita uznávala túto teóriu aj bez akéhokoľvek spoľahlivého dôkazu. Jedným z dôvodov boli veľmi odolné vlastnosti HL v pôde, ktoré boli pripisované stabilnej polymérnej štruktúre. Je totiž známe, že polydisperzný lignín vykazuje odolnosť voči mikrobiálnej degradácii v pôde, ktorá sa pripisuje makromolekulárnej štruktúre.

Napriek tomu, že táto teória bola široko akceptovaná, nikdy nebola jednoznačne preukázaná z fyzikálne chemického hľadiska a neexistujú žiadne priame dôkazy, že by HL boli polymérne makromolekuly. Treba si však uvedomiť, že sa v tom čase jednalo o najlepšie vysvetlenie štruktúry HL.

## Supramolekulárna štruktúra

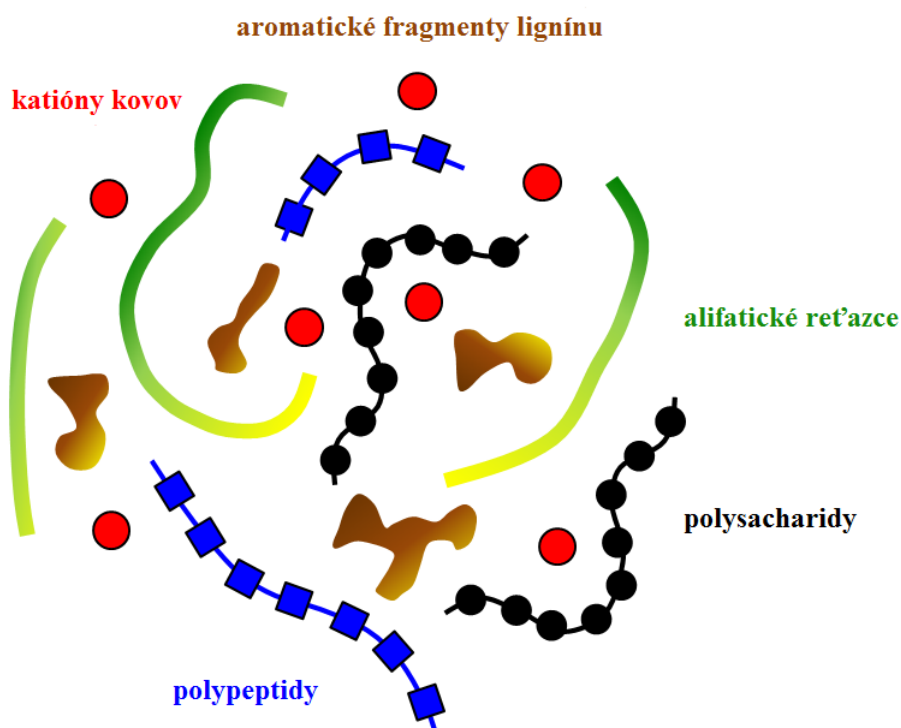
Pokrok v inštrumentálnych analytických metódach umožnil využitie mnoho nových metód (SEC, termochemolýza a  $^{13}\text{C}$  NMR) pre štúdiu molekulárnej štruktúry HL. Dôležité informácie získané pomocou spektroskopických, mikroskopických, pyrolýznych a mäkkých ionizačných techník neboli v súlade a odporovali predošlej polymérovej teórii. Na základe novo nadobudnutých vedomostí vznikol nový koncept molekulárnej štruktúry HL – supramolekulárna asociácia, kde mnoho relatívne malých, heterogénnych a chemicky rôznorodých organických molekúl tvorí zhluky, ktoré sú stabilizované slabými silami ako sú disperzné hydrofóbne interakcie (van der Waalsove,  $\pi$ - $\pi$  a CH- $\pi$  väzby) a vodíkové väzby, ku vzniku ktorých dochádza pri poklese pH do kyslej oblasti [41].

Vo veľkej miere sa o relevantnosť supramolekulárnej teórie zaslúžil Piccolo s kol. [41,43,44] kedy poskytli mnoho experimentálnych výsledkov, ktoré nemohli byť vysvetlené klasickou polymérovou teóriou, ale predpovedali supramolekulárnu štruktúru HL. Podľa ich úvahy môžu byť fulvínové kyseliny teda považované za asociácie malých hydrofilných molekúl, v ktorých je dostatok kyslých funkčných skupín na udržanie jednotlivých zhlukov FK rozptýlených v roztoku pri akomkoľvek pH [41]. HK sú tvorené asociáciami prevažne hydrofóbných

zlúčenín, ktoré sú stabilizované pri neutrálnom pH hydrofóbnymi disperznými silami, no pri nižších hodnotách pH sa vo väčšej miere začnú vytvárať vodíkové väzby, vplyvom čoho dochádza k zväčšovaniu jednotlivých asociácií až do momentu kedy dôjde ku flokulácii. Model samoorganizujúcej sa (self-assembly) supramolekulárnej asociácie HL súvisí so vzájomnou afinitou molekúl vo vodnom prostredí [42]. Molekuly majú tendenciu spájať sa intermolekulárnymi silami a sila resp. pevnosť tejto asociácie závisí od molekulárnej štruktúry. Obzvlášť silné asociácie vytvárajú nepolárne zlúčeniny prostredníctvom hydrofóbného efektu. Humínové supramolekulárne asociácie v roztoku teda vznikajú samoorganizáciou hydrofóbných a amfifilných zlúčenín, pričom dochádza k transportu molekúl vody od hydrofóbných domén, ktoré sa orientujú čo najviac k sebe. Tento dej má za následok zvýšenie entropie systému a celkovú energetickú stabilizáciu molekúl HL do supraštruktúry.

Simpson [45] na základe štúdií pomocou NMR popisuje, že hlavné zložky nachádzajúce sa v extraktoch HL majú relatívne malú molekulovú hmotnosť (< 2000 Da) a navzájom sa spájajú v prítomnosti kovových katiónov za vzniku agregátov. Jeho hypotetická supramolekulárna štruktúra je popísaná na *Obrázku 9*. Predpokladá teda, že supramolekulárne agregácie HL sú tvorené heterogénnymi komponentami ako sú polysacharidy, polypeptidy, alifatické kyseliny, étery, estery, alkoholy a aromatické fragmenty lignínu, pričom dôležitú úlohu pri vzniku a stabilite agregátov hrá práve komplexácia s kovovými katiónmi.

Ďalší autori [42,44,46,47] popisujú supramolekulárnu štruktúru HL pomocou konceptu micelárneho správania sa v roztoku. HL pozostávajú z amfifilných zlúčenín, ktorých správanie vo vodnom roztoku naznačuje tvorbu pseudomicel – agregáty podobné klasickým micelám povrchovo aktívnych látok vo vodných roztokoch. Humínové pseudomicely môžu byť tvorené intramolekulárne alebo pomocou intermolekulárnej asociácie v závislosti na molekulovej hmotnosti a štruktúrnych charakteristik molekuly HL. Dochádza teda k vytvoreniu hydrofóbnnej oblasti oddelenej od vodného prostredia vonkajšími hydrofilnými vrstvami.



**Obrázok 9:** supramolekulárna štruktúra podľa Simpsona [45]

### 1.3.3 Vznik humínových látok

Proces vzniku HL sa nazýva humifikácia a dochádza pri ňom k formovaniu HL behom rozkladu organickej hmoty [26]. Aj napriek dlhoročným štúdiám a veľkej dôležitosti pochopenia procesov vzniku HL, nie je doposiaľ známy presný mechanizmus procesu humifikácie. Existuje niekoľko teórií, ktoré popisujú cesty pre tvorbu HL počas rozkladu rastlinných a živočíšnych zvyškov v pôde [48]. Medzi najdôležitejšie patrí klasická ligno-proteínová teória založená na modifikácii lignínu, polyfenolová teória zahŕňajúca chinóny a teória kondenzácie sacharid-amín. Jednotlivé teoretické cesty vzniku HL môžu prebiehať vo všetkých pôdach, pričom v závislosti na type pôdy sa budú líšiť v dôležitosti. V slabodvodnených pôdach a vlhkých sedimentoch môže prevládať ligno-proteínová teória, zatiaľ čo v niektorých lesných pôdach môže mať značný význam polyfenolová teória. Naopak časté a prudké kolísanie teploty a vlhkosti v suchozemských povrchových pôdach môže podporiť tvorbu HL kondenzáciou sacharid-amín.

#### Ligno-proteínová teória

Dlhé roky sa jednalo o teóriu, ktorá dominovala medzi mnoho vedcami a bola hlavne popularizovaná Waksmanom. Predpokladalo sa, že hlavným prekursorom vzniku HL je lignín [49]. Lignín je ľahko biodegradovateľný polymér pozostávajúci z troch základných monomérov – fenylypropanoidov. Podľa tejto teórie je lignín mikroorganizmami neúplne zužitkovaný a zvyšok sa stáva súčasťou pôdneho humusu [48]. Následne dochádza k jeho modifikácii, čo zahŕňa oxidáciu alifatických postranných reťazcov na –COOH skupiny a demetyláciu –OCH<sub>3</sub> skupín, pričom vznikajú *o*-hydroxyfenoly. Takto modifikovaný lignín tvorí kondenzáciou so zlúčeninami obsahujúcimi dusík, čoho príkladom môžu byť mikrobiálne produkované proteíny, humínové kyseliny [50]. Ďalšou fragmentáciou na menšie molekuly vznikajú následne fulvínové kyseliny.

Medzi hlavné dôkazy podporujúce túto teóriu patrili niektoré podobnosti medzi HK a lignínom [48]. Oboje látky vykazujú odolnosť voči rozkladu väčšinou húb a baktériami, sú čiastočne rozpustné v alkohole a pyridíne a oboje obsahujú –OCH<sub>3</sub> skupiny. Navyše pri degradácii lignínu dochádza k jeho akumulácii počas prvých štádií rozkladu organických zvyškov a jeho rozklad vedie k vzniku aromatických produktov, ktoré sú obsiahnuté aj v HK.

#### Polyfenolová teória

Podľa tejto teórie sú HL považované za kombinácie biopolymérov vznikajúcich degradáciou rastlín a iných organických zložiek [49]. Aj v tomto prípade však hrajú rolu transformácie pomocou mikroorganizmov. V priebehu dekompozície rastlinných zvyškov dochádza k uvoľneniu lignínu od celulózy a k jeho rozkladu za vzniku primárnych štruktúrnych jednotiek. Tie sú následne mikrobiologicky demetylované a oxidované, výsledkom čoho je vznik kyselín a fenolových aldehydov. Podľa tejto teórie, vzniknuté kyseliny a fenolové aldehydy podliehajú enzymatickej konverzii na vysoko reaktívne semichinónové radikály alebo na chinóny, vplyvom špecifických enzýmov, najmä polyfenoloxydáz, ktoré odstraňujú atóm vodíka pomocou fenolickej –OH skupiny. Transformácia polyfenolov môže byť uľahčená

pomocou polyvalentných kovov, ako napríklad Cu, Mn a Fe, ktoré pôsobia ako akceptor elektrónov [50]. Chinóny sú následne polymerizáciou alebo rekombináciou s dusíkatými zlúčeninami prevedené na HL.

Táto teória uvažuje cestu vzniku HL ešte druhým spôsobom, ktorý sa riadi obdobným princípom ako v predchádzajúcom prípade, ale samotné polyfenoly sú syntetizované mikroorganizmami z iných zdrojov uhlíku ako je lignín, príkladom môže byť celulóza [49]. Vzniknuté polyfenoly sú obdobne enzymaticky oxidované na chinóny, ktoré sú následne prevedené na HL [48]. Podľa súčasných konceptov sú chinóny lignínového pôvodu spolu s tými, ktoré sú syntetizované mikroorganizmami, hlavnými stavebnými kameňmi HL. Ďalšie možné zdroje fenolov pre vznik HL, mimo už spomínaných, môžu predstavovať napríklad nekombinované fenoly v rastlinách alebo triesloviny.

### **Teória kondenzácie sacharid-amín**

Maillardova reakcia, zahrňujúca kondenzačnú reakciu medzi redukujúcimi cukrami a aminokyselinami, je považovaná za dôležitú možnú cestu vzniku HL [50]. Sacharidy a aminokyseliny patria medzi najviac zastúpené zložky suchozemského a vodného prostredia. Maillardova reakcia pozostáva z kaskády komplexných dráh zahŕňajúcich interakcie s degradačnými produktmi sacharidov a aminokyselín a reakčnými medziproduktami (Amadoriho zlúčeniny, generované z aldohexóz a Heynsove zlúčeniny, generované z ketohexóz).

Počiatočný krok v Maillardovej reakcii zahŕňa kondenzáciu medzi  $\alpha$ -hydroxykarbonylovou skupinou redukujúceho cukru a aminoskupinou z aminokyseliny, za vzniku N-substituovaného glykozylamínu, označovaného ako Schiffová báza [48]. Následne sa Schiffová báza preskupuje na N-substituovanú-1-amino-deoxy-2-ketózu (Amadoriho alebo Heynsove zlúčeniny). Tieto zlúčeniny môžu podstúpiť retroaldolizačné reakcie za vzniku  $\alpha$ -dikarbonylových a  $\alpha$ -hydroxyketónových zlúčenín, rekuktónov či hydroxyfurfuralov, ktoré sú vysoko reaktívne a ľahko polymerizujú v prítomnosti amino zlúčenín za vzniku hnedo sfarbených produktov (melanoidínov) [50].

#### **1.3.4 Využitie humínových látok**

Humínové látky predstavujú jeden z najväčších zdrojov uhlíku v prírode a vykazujú pozoruhodné schopnosti a vlastnosti, ktorých ľudstvo nevedomky využíva už od počiatkov. Úprava pôdy organickou hmotou prinášala prospešné efekty na úrodnosť a rast rastlín farmárom odkedy sa zaznamenáva história, pričom za týmito prospešnými vlastnosťami stáli práve humínové látky. V dnešnej dobe nachádzajú využitie v širokom spektre odvetví od poľnohospodárstva, cez oblasť ochrany životného prostredia, až po medicínu. HL ako jedna z hlavných zložiek lignitu boli hojne využívané v energetickom priemysle. Na základe ich rôznorodosti a rozmanitosti majú široké aplikačné pole a aj práve preto nachádzajú nové a nové uplatnenia.



## **Poľnohospodárstvo**

Humínové látky v poľnohospodárstve významne ovplyvňujú kvalitu pôdy, majú pozitívny vplyv na jej štruktúru, kedy napomáhajú vytváraniu pôdnych agregátov, čím umožňujú vznik pórov [51]. Taktiež majú veľký vplyv na zadržiavanie vody v pôde a preukázateľne zvyšujú klíčivosť semien a rast rastlín [52]. V neposlednom rade zlepšujú tvorbu koreňového systému a zvyšujú nárast biomasy a to predovšetkým ich schopnosťou vytvárať chelátové komplexy s mikroprvkami, ktorá uľahčuje transport a prijímanie živín rastlinami. HL sú následne schopné živiny uvoľňovať pomaly, čo je pre rastliny výhodné. Katalyzujú mnohé biologické procesy, čo má za následok zvýšený obsah živín v rastlinách [53]. Ďalej tiež viažu toxické látky, a tým bránia ich akumulácii v rastlinách. V súčasnosti sa HL používajú ako prísady do hnojív, kedy na zvýšenie úrodnosti sa používajú hlavne soli humínových látok, ako napríklad amónne alebo vápenaté soli.

## **Priemysel**

Priemyselné využitie HL je stále vo fáze rozvoja, no dobrým príkladom je použitie humínových látok v stavebníctve vo forme hydrofóbných plnív do cementov [51]. Prídavkom HL je možné ovplyvňovať rôzne vlastnosti výsledných produktov, ako napríklad zmáčavosť, disperizitu a adhéziu. V keramickom priemysle nachádzajú HL využitie ako prísady na zvýšenie mechanickej pevnosti nespracovanej keramiky. Na základe svojho tmavého zafarbenia môžu byť HL využívané ako prírodné pigmenty, čoho sa využíva v textilnom a papiernickom priemysle. Vďaka svojim chelatačným a iónovo výmenným schopnostiam nachádzajú HL perspektívne využitie ako náplne do chromatografických kolón [52].

## **Ochrana životného prostredia**

HL zohrávajú veľmi dôležitú rolu v pôdnom ekosystéme, kedy vďaka svojim výborným komplexačným schopnostiam dokážu na seba viazať a tvoriť vo vode nerozpustné komplexy s rôznymi kovmi, vrátane radionuklidov, ďalej s rôznymi mykotoxínmi, polychlórovanými bifenyli, pesticídmi a podobne [53]. Tieto škodlivé látky dokážu na seba naviazať, imobilizovať a prípadne môžu byť izoláciou HL odstránené z prírodného ekosystému. Dobre rozvinutý koreňový systém, ktorý sa, ako bolo spomínané v predchádzajúcej podkapitole, dosahuje vysokým obsahom HL, bráni tomu aby sa dusičnany a pesticídy dostali do podzemnej vody. Aplikácia HL vo vhodnej forme predstavuje teda riešenie pre ochranu životného prostredia od ťažkých kovov, organických polutantov, či od pesticídov [52]. Humínové látky môžu byť použité napríklad vo forme soli humátu vápenatého, ktorá vykazuje výborné iónovo výmenné vlastnosti pre odstránenie železa, niklu, ortuti, kadmia či medi [51]. HL nachádzajú taktiež využitie vo forme filtrov, ktoré dokážu zachytávať pesticídy a fenoly z odpadných vôd.

## **Farmácia a biochémia**

Využitie HL vo farmácii a medicíne sa datuje už od minulého storočia, kedy boli HL často používané v Číne a Indii v alternatívnej medicíne Ayurveda. Následne môžeme hovoriť o niečo neskôr používanej metóde s názvom balneoterapia, pri ktorej je využívaných kúpeľov, či

zábalov rašelinou, ktorá je bohatá na HL [51]. V súčasných štúdiách bola napríklad zistená schopnosť humínových látok znížiť poškodenie žalúdka vyvolaného etanolom u potkanov, pokiaľ sú HL podávané profylakticky [54]. Ďalšie farmakologické vlastnosti HL a produktov z nich odvodených sú systematicky skúmané a popísané v publikácii [55].

## 1.4 Pôdny gél

Veľmi dôležitou súčasťou pôdy je organominerálny pôdny gél, ktorý vo forme pôdnych koloidov pokrýva pôdne častice a viaže ich na seba, čím zabezpečuje existenciu pôdy ako systému s určitými vlastnosťami [56,57]. Organominerálny gél má rôsolovitý gélový charakter, kedy gélová matica pozostávajúca primárne z humínových látok je vystužená, respektíve sú v nej inkorporované organické a hlavne anorganické koloidné častice [58]. Pôdne gélové filmy môžu byť z pôdnej matrice jednoducho izolované. V prípade keď je vysušená vzorka pôdy kapilárne zvlhčená a následne sa hladina vody zvýši až nad vzorku pôdy, na hladine vody sa objaví izolovaný gélový film [59]. Takéto gélové filmy môžu byť izolované rovnakým spôsobom z akejkoľvek pôdy a z akéhokoľvek pôdneho horizontu a sú obdobne zložené z humínovej matrice s hrúbkou asi 0,5  $\mu\text{m}$  a z minerálnych častíc rôznej veľkosti. Humínové látky tieto častice pokrývajú, a teda sa nachádzajú na ich povrchu.

### 1.4.1 Dôvod vzniku gélových filmov

Pomocou štúdia elektrónovým mikroskopom bolo zistené, že gél v pôdnej matrici nie je uniformný útvar, ale je zložený z veľkého počtu na seba navrstvených vrstiev [59]. Ak je takáto pôdna matica vložená do vody, dôjde k javu, kedy sa niektoré vrchné vrstvy oddelia a vystúpia na hladinu vody. Pri vysúšaní pôdy sa gélové štruktúry, ktoré pokrývajú pôdne častice a viažu ich, zmršťujú a dochádza vplyvom mechanického namáhania k vzniku trhlín. Výsledkom je rozpad humínovej matrice na jednotlivé vrstevnaté gélové štruktúry.

Pomocou rôznych experimentálnych metód boli zistené nasledovné závery:

- gélové filmy izolované z pôdnej matrice vyššie popísaným spôsobom reagujú na mechanické namáhanie ako pevné systémy;
- k oddeleniu gélových filmov, ktoré následne plávajú na hladine vody dochádza aj po viacerých cykloch izolácie (cykloch vysušania a zvlhčenia);
- v prípade, že majú pôdne agregáty pokrytý vonkajší povrch pre zamedzenie oddeľovania gélových filmov a následne sú takto modifikované agregáty rozdelené na niekoľko častí, dochádza aj naďalej k oddeľovaniu gélových filmov, čo svedčí o fakte, že nedochádza k oddeľovaniu len z vonkajšieho povrchu pôdnych agregátov;
- gélové filmy sa nevznášajú na povrchu alkoholu, no naopak dochádza k ich flotácii v roztokoch povrchovo aktívnych látok;
- ak ihneď po vystúpení gélových filmov na hladinu vody je do systému pridaný heptán, dôjde k ich prechodu na hladinu heptánu, ktorý sa nachádza nad vodou;
- ak sú gélové filmy ponechané 12–15 hodín na hladine vody, dôjde ich nabobtnaniu a správajú sa elasticky voči mechanickému vplyvu;

- ak je do systému ku gélovým filmom, ktoré boli ponechané 12–15 hodín na hladine vody, pridaný heptán, nedôjde k presunu na hladinu heptánu ako v predošlom prípade, ale gélové filmy ostanú na hladine vody, pod heptánom [56].

Gélové filmy, ktoré vystupujú na hladinu vody sú teda oddelené z povrchu všetkých pôdných častíc, nie len tých, ktoré sú umiestnené na povrchu pôdných agregátov. Fakt, že dochádza k vystúpeniu týchto gélových filmov na hladinu vody je zapríčinený ich povrchovou aktivitou a nízkou hustotou. Za normálnych podmienok majú gélové filmy nižšiu hustotu ako heptán, a preto dochádza k vystúpeniu na jeho hladinu. V prípade, že dôjde k ich nabobtnaniu, dochádza k zvýšeniu hustoty a gélové filmy už nemajú schopnosť vystúpiť na hladinu heptánu.

Stratu stability gélových vrstiev možno vysvetliť interakciami medzi vonkajšími vrstvami, ktoré nabobtnávajú a vnútornými vrstvami, ktoré nepodliehajú bobtnaniu, čo má za následok separáciu vrstiev pôdneho gélu práve na miestach, kde sa hydrofilno-hydrofóbne vlastnosti gélových vrstiev líšia v najväčšej miere [59]. Možno teda konštatovať, že dochádza k oddeleniu najviac hydrofilnej vrstvy, ktorá následne vystupuje na hladinu vody. V práci [59] bolo dokázané, že takto oddelený pôdny gél sa v štruktúre nelíši od gélu prirodzene sa vyskytujúceho v pôde.

#### 1.4.2 Štruktúra pôdneho gélu

Pôdny gél pozostáva z humínovej gélovej matrice, v ktorej sú inkorporované minerálne častice. Ako bolo v kapitole o štruktúre HL spomínané, nejedná sa o látky s presne stanovenou štruktúrou, čo logicky sťažuje aj popis celkovej štruktúry pôdneho gélu. Experimentálne bolo zistené, že pôdny gél pozostáva z globulárnych útvarov s veľkosťou niekoľko desiatok až stoviek nanometrov [60]. Tieto globulárne útvary môžu byť vysvetlené ako štruktúrna organizácia primárnych HL s veľkosťou niekoľko nanometrov, pričom pri ich usporiadaní do väčších klastrov je zaznamenaná fraktálna organizácia. Zhluky fraktálov zložené z primárnych HL teda tvoria základ pôdných gélov – ich humínovej matrice [61]. HL sú všeobecne považované za supramolekulárne asociácie (viď kapitola 1.3.2 *Štruktúra humínových látok*) a možno teda rozlišovať niekoľko organizačných úrovní v pôdných géloch a všeobecne v pôdach:

1. molekuly nízkomolekulárnych látok vznikajúce rozkladom biologických zvyškov v pôde;
2. supramolekuly HL vznikajúce interakciami látok s nízkou molekulovou hmotnosťou prostredníctvom nekovalentných väzieb;
3. fraktálne zhluky supramolekúl HL;
4. pôdne gély vznikajúce agregáciou fraktálnych zhlukov supramolekúl HL [62].

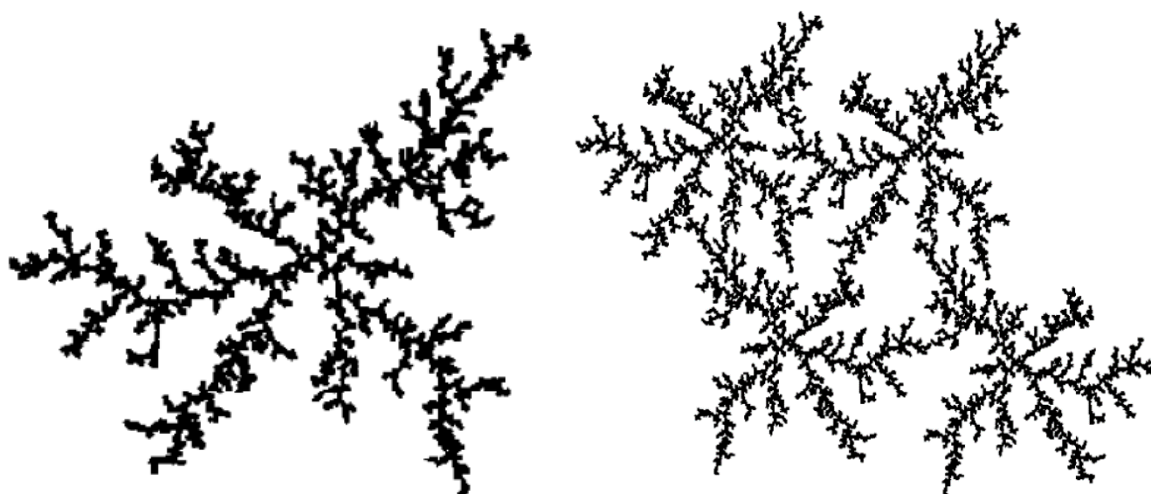
Z toho dôvodu je pre predstavu o štruktúre pôdneho gélu nutné pochopenie procesu samoorganizácie HL. Humínové látky obsahujú náhodne usporiadané polárne skupiny a nepolárne molekulárne oblasti, ktoré sa navzájom líšia stupňom hydrofilnosti [63,64]. Miesta obsahujúce polárne skupiny sú hydrofilné a naopak nepolárne oblasti sú hydrofóbne. Náhodné usporiadanie polárnych skupín v molekulách HL naznačuje mozaikový povrch primárnych častíc HL, kde sa hydrofóbne miesta striedajú s hydrofilnými, a teda majú HL amfifilný charakter. Polárne miesta na povrchu častíc HL obsahujú karboxylové a fenolické skupiny,

ktoré by mali byť obklopené iónovými atmosférami [65]. Prekrývanie týchto iónových atmosfér je termodynamicky nevýhodné. Hydrofóbne miesta v molekulách HL by mali mať naopak tendenciu navzájom prichádzať do kontaktu, aby sa znížil ich kontakt s vodou a tým sa zvýšila translačná entropia vody a tým pádom celého systému. Tieto popísané javy (mozaikový povrch, odpudzovanie iónových atmosfér a interakcia medzi hydrofóbnymi oblasťami) vedú k vytvoreniu fraktálnych štruktúr HL. Pri nízkych koncentráciách vznikajú fraktálne klastre, ktoré majú nízku hustotu obsadenia celkového objemu časticami HL, a teda sú charakterizované vysokým obsahom prázdneho priestoru. Pri zvýšení koncentrácie dochádza k vzájomnému prieniku fraktálnych klastrov do prázdnych priestorov v ich štruktúre a k interakcii cez hydrofóbne oblasti na povrchu HL, čo robí tento proces termodynamicky výhodným. Názorná schematická ukážka je vyobrazená na *Obrázku 10*.

Pokiaľ si predstavíme teda proces vysušovania pôdnej matrice, dochádza k odstraňovaniu vody zo systému vzájomne prenikajúcich fraktálnych klastrov a ku kontaktu niektorých vetiev so vzduchom, čo má za následok termodynamicky nevýhodné zväčšenie kontaktnej plochy hydrofilných miest HL a vzduchu [63,64]. Systém je teda nútený prejsť do nového stavu s minimálnou voľnou energiou, čo vyústí do štrukturálnej reorganizácie fraktálnych klastrov – hydrofóbne miesta zvýšia svoj kontakt so vzduchom a medzi sebou, pričom dôjde k vytvoreniu špecifických zón primárnych častíc HL vo fraktálnych klastroch okolo zostávajúcej vody. Dochádza teda k podobným procesom ako v micelách povrchovo aktívnych látok pri zmene polarita rozpúšťadla. Možno teda konštatovať, že existencia humínovej matrice pôdnych gélov je zabezpečená hydrofóbnymi väzbami medzi primárnymi časticami HL vo vlhkej pôde, pričom naopak v suchej pôde je to za pomoci hydrofilných väzieb.

Takto vznikajúce systémy možno nazvať suprapolyméry, a to z dôvodu, že ich vlastnosti sú do značnej miery podobné vlastnostiam polymérnych systémov [62]. Tento fakt môže byť dôvodom, prečo po dlhú dobu v minulosti panoval názor, že HL majú polymérnu štruktúru [61].

Z celkového pohľadu dochádza teda k samoorganizácii HL do klastrov na základe princípov supramolekulárnej chémie, pričom dané klastre vykazujú fraktálnu organizáciu. Fraktálne klastre supramolekúl HL sú hlavnými zložkami tvoriacimi pôdne gély. Interakciami medzi fraktálnymi klastrami vznikajú pôdne gély, ktoré predstavujú suprapolymérne systémy.



**Obrázok 10:** vľavo, schéma fraktálneho klastra pozostávajúceho z 2000 častíc; vpravo, viacero vzájomne prenikajúcich fraktálnych klastrov [62]

## 2 LITERÁRNA REŠERŠ

Publikácia od Grossmana a Lynna [66] predstavuje prvú zmienku o izolácii pôdneho gélu, kedy práca autorov vychádza z náhodného pozorovania vzniku koherentného filmu na hladine vody, keď suchý pôdny materiál bol pomaly zvlhčený a následne úplne ponorený. V tejto práci autori skúmajú opakované zvlhčovanie a vysychanie pôdy a diskutujú vznik a zloženie gélových filmov objavujúcich sa na hladine vody. Používaná aparátúra pozostávala z Büchnerovho lieviku prepojeného s nádobou s vodou. Pôdna vzorka bola umiestnená do Büchnerovho lieviku, postupne zvlhčená a pomaly ponorená. Výsledkom bolo objavenie filmu na hladine vody s približne rovnakou plochou, akú zaoberala pôdna vzorka. Z pozorovaní autori konštatujú, že film zotrva neporušený na hladine vody aj niekoľko dní. V samotnom filme pozorovali prítomnosť častíc prachu a dokonca aj piesku, ktoré boli držané v matici. Pre bližšie skúmanie štruktúry bola v tejto práci použitá optická a elektrónová mikroskopia. Pre pozorovanie optickým mikroskopom bol vzniknutý film izolovaný jemným dotykom na krycie sklo potreté kanadským balzomom. Na filmoch autori pozorovali jemné zvrásnenie, čo naznačovalo zmršťovanie filmovej matrice. Z týchto pozorovaní predpokladali, že matrica je tvorená gélovou látkou. Pre pozorovanie elektrónovým mikroskopom bol vzniknutý film izolovaný dotykom s drôtenou mriežkou, pričom bol následne vysušený. Pri sušení došlo k zmršteniu matrice a film sa z veľkej časti odtrhol od drôtenej mriežky. Autori z meraní usúdili, že matrica filmu pokrýva hrubšie častice minerálov, ktoré nie sú medzi sebou v priamom kontakte ale sú držané pohromade maticou. Ďalej konštatujú, že tieto filmy majú značnú mechanickú pevnosť, nakoľko vydržali v celku tvorbu vákua a teplo generované elektrónovým lúčom. Na bližšiu charakterizáciu vznikajúcich filmov bola v tejto práci použitá infračervená spektroskopia a röntgenová difrakcia. Analýza ukazuje prítomnosť ílových minerálov vo vzniknutých filmoch. Infračervená spektroskopia potvrdzuje prítomnosť ílových minerálov, kedy autori analyzovali oddelene ílovú frakciu o veľkosti 0,2  $\mu\text{m}$ , ktorá slúžila ako referencia. Vzniknutý film a takisto spomínaná ílová referencia vykazovali silnú absorpciu v oblasti  $1025\text{ cm}^{-1}$ , ktorá zodpovedá väzbám Si–O. V práci autori hovoria, že matrica vznikajúceho filmu sa javí neovplyvnená 30% roztokom peroxidu vodíka, a teda by nemala byť primárne zložená z organických zlúčenín. Toto tvrdenie bolo ale neskôr vyvrátené prácou autorov okolo Fedotova.

V publikácii [67] Fedotov s kol. študovali koloidné štruktúry v pôde. Ich predošlé štúdie naznačovali, že pôda je štruktúrovaný koloidný systém, v ktorom organické a minerálne koloidné častice vzájomne interagujú a vytvárajú stabilné periodické koloidné štruktúry. Preto sa zamerali na pozorovanie koloidnej frakcie pôdy černozeme. Pri analýze pomocou elektrónového mikroskopu došlo k javu, kedy v mikrografe koloidnej frakcie černozeme nebolo možné od seba rozoznať jednotlivé častice – bol pozorovaný zvlhčený molekulárne hladký povrch. Tento jav si autori vysvetľovali na základe faktu, že koloidná frakcia černozeme pozostáva z anorganických častíc a z organických zlúčenín – primárne z HL. Predpokladali teda, že na SEM fotografii je vidieť molekulárne hladký povrch práve kvôli HL vo forme sodných humátov s rozťahnutou konfiguráciou, ktoré pokrývajú anorganické častice. Na overenie svojich hypotéz previedli obdobnú analýzu na pôde s oveľa nižším obsahom HL – konkrétne pôda podzol. SEM analýza tejto pôdy priniesla odlišné výsledky, kedy štruktúra

pozorovaná na SEM fotografii pozostávala z častíc, ktoré boli síce stále viditeľné, ale začínali agregovať a hranice medzi nimi neboli v mnohých prípadoch rozoznateľné. Tieto výsledky autori pripisovali tomu, že anorganické častice sú pokryté vrstvou organickej látky, v roziahnutej konformácii. Podzol ako pôda s nižším obsahom HL má hranice medzi časticami viac viditeľné ako vzorka pôdy černoze. Autori ďalej v publikácii vykonali TEM analýzu pre pochopenie interakcie organickej hmoty s pôdnymi koloidnými časticami. Výsledky tejto analýzy indikujú, že koloidné častice sú distribuované v organickej matici. Táto organominerálna gélová štruktúra má vysokú mechanickú pevnosť a chová sa ako typický polymér. Organominerálny gél obsahuje, respektíve v sebe skrýva jemné častice a mikroštruktúrne prvky pôdy. V práci autori vykonali experiment, kedy odstránili organickú zložku roztokom peroxidu vodíka, čo malo za výsledok pozorovanie ostrejších okrajov pôdných koloidných častíc, čo potvrdzuje hypotézy autorov, že častice sú pokryté humínovými látkami vo forme sodných humátov s roziahnutou konfiguráciou a vyvracia tvrdenia Grossmana a Lynna [66], že matrica vznikajúceho filmu by nemala byť primárne zložená z organických zlúčenín. Autori teda konštatujú, že organominerálny gél predstavuje pôdne humínové látky, ktoré sú aspoň čiastočne v rôsolovitom stave a sú vystužené organickými a anorganickými časticami.

V nadväznosti na zistenia pomocou mikroskopických metód z predošlej publikácie a s cieľom spresniť model štruktúry pôdneho gélu, publikoval Fedotov s kol. prácu [68]. Pre analýzu boli použité vzorky pôdy černoze z ruskej oblasti Kubáň a pôdy podzol z oblasti ruskej rieky Yakhroma. Zo vzoriek pôdy boli izolované pôdne gély klasickým postupom, kedy pôdne agregáty o veľkosti 3–5 mm boli najskôr kapilárne zvlhčené, po čom bola hladina vody zdvihnutá nad agregáty, v dôsledku čoho sa vytvoril na hladine vody gélový film. Film bol izolovaný na atómovo hladký povrch sľudy jemným dotykcom. Po vysušení bol na jeho povrch rozprášený uhlík a vzorky boli analyzované pomocou elektrónového mikroskopu Carl Zeiss LEO Supra 50 VP. Autori sa v publikácii odrážajú od hypotéz Grossmana a Lynna [66] a snažia sa prepracovať ich pohľad na štruktúru a zloženie takto vznikajúcich pôdných gélov. Na rozdiel od [66] predpokladajú, že takto vznikajúci film je vytvorený z kúskov gélovej vrstvy, ktoré sa odlupujú od pôdných agregátov pri cykloch vysušovania a zvlhčenia. Ďalej uvažujú, že sa jedná o pôdny gél v nezmenenej forme a je možné jeho štúdiom získať rozsiahle informácie o jeho prirodzenej štruktúre. V práci je pomocou SEM analýzy prezentovaná mikroštruktúra týchto filmov, z ktorej je zrejmé, že pozostávajú z gélovej matrice vystuženej minerálnymi časticami o veľkosti rádovo v mikrometroch. Autori v ich štruktúre uvažujú dve oblasti. V prvej oblasti sú častice o veľkosti niekoľkých desiatok nanometrov usporiadané v bezprostrednej blízkosti alebo sú zoskupené okolo mikročastíc v humínovej gélovej matici. Existenciu prvej oblasti podporujú podobnosťou pri iných štúdiách, kde okolo anorganických mikročastíc boli pozorované gély koloidných častíc. Napríklad pri vystavení ílových častíc vo vode farbivu bola pozorovaná priehľadná vrstva so zvýšenou koncentráciou farbiva obklopujúca tieto častice, pričom tento jav bol prisúdený gélovému povlaku koloidných častíc okolo mikročastíc ílových minerálov. Druhou oblasťou autori uvažujú samostatný humínový gélový film, ktorý obsahuje nanočastice v menšom množstve alebo je prakticky bez nich. Výsledkom tejto publikácie je definícia štruktúry pôdneho gélu, kedy autori konštatujú, že mikročastice minerálov sú začlenené do filmu a sú pokryté, respektíve viazané humínovým gélom. Gélové filmy, ktoré sú

izolované z pôdy, sú nehomogénne. Pozostávajú z dvoch spomínaných oblastí, a preto autori prisudzujú kľúčovú úlohu pri tvorbe a stabilite práve humínovému gélu.

Ďalšia publikačná činnosť skupiny autorov okolo Fedotova sa zaoberá podrobnejším skúmaním pôdneho gélu a získavaním dôkazov, ktoré potvrdzujú ich hypotézy o štruktúre prezentovanej v predošlej spomínanej práci [68]. V publikácii [60] bola použitá mikroskopia atomárnych síl na overenie platnosti tejto navrhovanej štruktúry pôdneho gélu. Metóda mikroskopie atomárnych síl bola užitočná pri upresnení veľkosti častíc nachádzajúcich sa v pôde [69], pri odhadovaní štruktúr generovaných interakciami medzi časticami [70], či pri pochopení správania sa HK a FK na minerálnych povrchoch [71]. Preto snahou tejto práce bolo posúdiť užitočnosť mikroskopie atomárnych síl na štúdium štruktúr pôdneho gélu. Vzorky pôdy pre túto štúdiu boli odobraté z horizontov bohatých na HL. Jednalo sa o černozem z ruského regiónu Kuban, šedozem z ruskej oblasti Vladimir a podzol z blízkosti ruskej rieky Yakhroma. Z jednotlivých vzoriek, ktoré boli vysušené na vzduchu, bola vybraná veľkostná frakcia 0,1–0,2 mm. Zo vzoriek bol izolovaný pôdny gél obdobným spôsobom ako v publikácii [68]. Gélové filmy boli vysušené pri 40 °C. Po vysušení bola topografia gélového filmu študovaná pomocou mikroskopu atomárnych síl NT-MDT N'Tegra Aura v kontaktnom a semikontaktnom režime. Autori narazili na isté limitácie pri študovaní pôdneho gélu pomocou mikroskopie atomárnych síl v kontaktnom režime, kedy pri interakcii sondy s povrchom vzorky dochádzalo k poškodeniu povrchu a nestabilnému snímaniu. Preto bol použitý semikontaktný režim so súčasným zaznamenávaním topografie a fázového obrazu. Autori v práci predkladajú obrázky povrchovej topografie pôdnych gélov v 2D a 3D vo veľmi dobrom rozlíšení v rádoch nanometrov, čo svedčí o vhodnosti použitia mikroskopie atomárnych síl v semikontaktnom režime na charakterizáciu povrchov izolovaných pôdnych gélov. Ďalej konštatujú, že jednotlivé peaky vyobrazené na obrázkoch predstavujú častice, ktoré sú pokryté humínovým gélom. Podobné výsledky obsahujúce vyvýšené miesta, predstavujúce častice minerálov zapuzdrených v gélovej humínovej matici, boli pozorované pre všetky vzorky testovaných pôd. Z výsledkov odvodzujú, že humínový gél je vystužený hlavne lamelárnymi nanočasticami, ktoré sú orientované paralelne na povrch gélového filmu. Táto práca skupiny autorov poskytuje ďalšie dôležité dôkazy o štruktúre pôdneho gélu ako humínovej gélovej matrice, ktorá je vystužená primárne nanočasticami rôznych minerálov a prípadne nanočasticami organických zlúčenín. Na základe výsledkov a ich interpretácie skupinou autorov okolo Fedotova možno konštatovať, že mikroskopia atomárnych síl predstavuje perspektívny nástroj pre skúmanie pôdnych gélov.

## 3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

### 3.1 Použité chemikálie a prístroje

Chemikálie:

- chlorid draselný čistý, Lach-Ner s.r.o.,
- hydrogénfosforečnan disodný dihydrát p.a. PENTA,
- dihydrogénfosforečnan sodný dihydrát p.a. PENTA,
- fluorid amónny p.a. Lach-Ner s.r.o.;
- kyselina etyléndiamíntetraoctová p.a. Lach-Ner s.r.o.,
- dusičnan amónny p.a. Lach-Ner s.r.o.,
- kyselina octová 99% p.a. Lach-Ner s.r.o.,
- kyselina dusičná 65% p.a. Lach-Ner s.r.o.,
- viacprvkový certifikovaný referenčný materiál v kyseline dusičnej, AN9097MN, ASTASOL – MIX, Analitika spol. s.r.o.,
- viacprvkový certifikovaný referenčný materiál v kyseline dusičnej, AN9090MN, ASTASOL -MIX, Analitika spol. s.r.o.,
- TWEEN® 80, Sigma Aldrich.

Prístroje:

- pH meter Mettler Toledo SevenEasy™,
- konduktometer Greisinger GMH3400,
- stolná centrifúga Rotina 420R,
- CHNS-O elementárny analyzátor EuroVector EuroEA3000,
- spektrometer Nicolet iS50,
- XRD analyzátor Empyrean Pananalytical,
- röntgenový fotoelektrónový spektrometer Kratos AXIS Ultra DLD,
- UV/Vis spektrofotometer Varian Cary 50,
- termogravimetrický analyzátor TGA Q5000, TA Instruments
- optický emisný spektrometer s indukčne viazaným plazmatom Horiba Scientific Ultima 2,
- elektrónový mikroskop Zeiss EVO LS10,
- vakuová naprašovačka Polaron.

### 3.2 Príprava pôdy

V tejto práci boli použité vzorky pôdy zo zbierky Fakulty chemickej, Vysokého učení technického v Brne, konkrétne boli vybrané dva typy pôd, na ktorých boli prevedené experimenty izolácie pôdneho gélu. Jedná sa o černozem aridnú, ktorá pochádza z miesta Žabice u Brna a o hnedozem modálnu z Veverských Kniníc. Oba typy pôd boli odobrané 28. 5. 2020. Vzorkovanie definovaných pôd prebiehalo z horizontu do hĺbky 10 cm, pôda bola



odoberaná suchá a nie po daždi, pretože by mohlo dôjsť vplyvom dažďa k vyplaveniu pôdneho gélu. Pôdy boli dodatočne vysušené na vzduchu.

Pre samotnú izoláciu pôdneho gélu bola vybraná veľkostná frakcia 1–2 mm, ktorá bola izolovaná za použitia sít. Hnedozem, ktorá pozostávala z veľkých tvrdých agregátov, bola rozdrvená pomocou drvičky na menšie kusy, z ktorých bola následne oddelená vyššie spomínaná veľkostná frakcia 1–2 mm.

### 3.3 Izolácia pôdneho gélu

Na izoláciu pôdneho gélu bola použitá aparátúra pozostávajúca z dvoch Büchnerových lievikov prepojených hadicou, ktorá je zobrazená na *Obrázku 11*. Do jedného lieviku bola nadávkovaná predom pripravená vzorka pôdy (viď predošlá kapitola), zatiaľ čo cez druhý lievik bola pridávaná deionizovaná voda. V oboch Büchnerových lievikoch sa na základe hydrodynamického tlaku ustálila hladina vody na rovnakej úrovni. Na základe tohto princípu bola hladina vody zdvihnutá do takej úrovne, aby došlo zo spodu k minimálnemu kontaktu vody s pôdou. Vplyvom kontaktu vody s pôdou sa celý objem pôdy kapilárne zvlhčil, čo mohlo byť pozorované postupnou zmenou farby. Vzorka pôdy bola takto ponechaná po dobu 10 minút, aby došlo k úplnému a dokonalému zvlhčeniu. Potom bola hladina vody pomaly zdvihnutá približne 3 cm nad vzorku pôdy. Toto viedlo k separácii gélového filmu z pôdnych agregátov a k jeho vyplávaniu na rozhranie voda-vzduch, pričom v mnohých prípadoch so sebou gélový film priniesol rôznorodé častice od ľahkých nerozložených rastlinných zvyškov, ktoré pôda obsahovala, až po častice minerálov alebo piesku. Následne bol tento gélový film izolovaný jemným kontaktom s vonkajšou stranou Petriho misky, na základe prirodzenej adhézie na rovný povrch. Takto izolovaný pôdny gél bol vysušený pri laboratórnej teplote a následne pre ďalšie prevedenie experimentov bol odstránený z Petriho misky pomocou žiletky.



**Obrázok 11:** aparátúra používaná na izoláciu pôdneho gélu z pôdnej matrice

### **3.4 Fyzikálne chemická charakterizácia**

#### **3.4.1 Stanovenie pôdnej reakcie**

Pôdna reakcia je základná fyzikálne chemická vlastnosť pôd. Je vyjadrená hodnotami pH, a teda odráža pomer medzi koncentráciou hydroxóniových a hydroxylových iónov v pôdnej suspenzii, respektíve v pôdnom výluhu. Pôdnu reakciu odlišujeme na aktívnu, ktorá je vo vodnom výluhu, a potenciálnu výmennú, ktorá je vo výluhu chloridu draselného.

##### **Aktívna pôdna reakcia**

Navážka 10 g jemnozeme (veľkosť častíc < 2 mm) bola zaliata 25 ml deionizovanej vody. Obsah bol premiešavaný sklenenou tyčinkou po dobu 5 minút. Následná doba extrakcie činila 3 hodiny, po čom bola vzorka odstredená pomocou stolnej centrifúgy Rotina 420R, pri 4800 otáčkach za minútu po dobu 20 minút. Hodnota pH bola odmeraná pomocou vopred skalibrovaného pH metra Mettler Toledo SevenEasy<sup>TM</sup>.

##### **Potenciálna výmenná pôdna reakcia**

Navážka 10 g jemnozeme bola zaliata 25 ml roztoku 1M chloridu draselného. Obsah bol premiešavaný sklenenou tyčinkou po dobu 5 minút pričom následná doba extrakcie činila 24 hodín. Po uplynutí tejto doby bola vzorka odstredená pomocou stolnej centrifúgy Rotina 420R, pri 4800 otáčkach za minútu po dobu 20 minút. Hodnota pH bola odmeraná pomocou vopred skalibrovaného pH metra Mettler Toledo SevenEasy<sup>TM</sup>.

#### **3.4.2 Stanovenie rozpustných solí v pôde na základe elektrickej vodivosti**

Do extrakčnej nádoby bolo navážených 25 g jemnozeme, následne bolo pridaných 125 ml deionizovanej vody. Nádoba bola umiestnená na trepačku po dobu 30 minút pri 180 kyvoch za minútu. Bezprostredne po extrakcii bol obsah odstredený pomocou stolnej centrifúgy Rotina 420R, pri 4800 otáčkach za minútu po dobu 20 minút. Hodnota mernej vodivosti bola získaná pomocou konduktometra so sklenenou elektródou Greisinger GMH3400.

#### **3.4.3 Elementárna analýza**

Zastúpenie biogénnych prvkov vo vzorke izolovaného pôdneho gélu, ktorý bol po izolácii vysušený na vzduchu, bolo získané pomocou CHNS-O elementárneho analyzátoru EuroVector EuroEA3000. Kalibrácia prístroja bola prevedená štandardnou látkou 4-aminobenzensulfonamidom. Príslušné vzorky boli navážené a uzavreté do cínových kapsúl a boli spálené pri pracovnej teplote 980 °C v kyslíkovej atmosfére. Koncentrácie CHNS prvkov boli stanovené pomocou tepelne vodivostného detektoru. Zastúpenie kyslíku bolo dopočítané pomocou výsledkov z termogravimetrie. Vzorka pôdneho gélu bola meraná v troch opakovaniach. Elementárne zloženie bolo stanovené pomocou vyhodnocovacieho programu *Callidus*<sup>TM</sup> 5.1, pričom následne bolo získané elementárne zloženie prepočítané na atómové percentá.

### 3.4.4 Termogravimetrická analýza

Vzorka vysušeného pôdneho gélu izolovaného z pôdnej matrice hnedozeme a rovnaká vzorka za mokra boli podrobené termogravimetrickej analýze na prístroji TGA Q5000. Navážka vzoriek za sucha činila ~ 5 mg, vzoriek za mokra ~ 15 mg. Vzorky boli spálené z laboratórnej teploty na konečnú teplotu 800 °C v atmosfére vzduchu a dusíku s prietokom 50 ml·min<sup>-1</sup> a s rýchlosťou ohrevu pece 10 °C·min<sup>-1</sup>.

Pre štúdium kinetiky vysychania bola skúmaná vzorka vysušeného pôdneho gélu a navyše vzorka vysušeného pôdneho gélu skladovaná v 100% vlhkosti po dobu 2 týždňov. Jednalo sa o izotermickú analýzu, kde vzorky boli izotermicky sušené pri teplote 30 °C. Analýza bola prevedená na prístroji TGA Q5000 pri špecifických nastaveniach zobrazených v *Tabuľke 4*.

**Tabuľka 4:** nastavenia priebehu termogravimetrickej analýzy pre štúdium kinetiky vysychania

	čas (min)	teplota (°C)
1. fáza	30	25 → 30
2. fáza	80	30
3. fáza	40	30 → 250

### 3.4.5 UV/Vis spektrofotometria

Na získanie UV/Vis spektra bol použitý spektrofotometer Varian Cary 50 v rozmedzí vlnových dĺžok 200–800 nm. Vzorka izolovaného pôdneho gélu, ktorá bola po izolácii vysušená na vzduchu, bola pripravená o koncentracii 10,7 mg·ml<sup>-1</sup> v štandardnom fosfátovom pufre, ktorý bol pripravený z NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> a Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> s presnou hodnotou pH 6,98. Vzorka bola meraná v 1cm kremennej kyvete. Z nameraného spektra boli vypočítané absorpčné koeficienty E<sub>ET</sub>/E<sub>EBZ</sub>, E<sub>2</sub>/E<sub>4</sub>, E<sub>2</sub>/E<sub>3</sub>.

### 3.4.6 Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou

FTIR analýza bola použitá na identifikáciu a charakterizáciu jednotlivých funkčných skupín nachádzajúcich sa v organickej časti pôdneho gélu. Za týmto účelom bol použitý spektrometer Nicolet iS50, pomocou ktorého boli namerané infračervené spektrá metódou difúzneho odrazu DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy). Meranie bolo prevedené v rozmedzí 4000–400 cm<sup>-1</sup> s rozlíšením 8 cm<sup>-1</sup> s celkovým počtom akumulovaných skenov 512. Bola prevedená konverzia do Kubelka-Munk jednotiek, pričom v grafickej podobe boli výsledky normalizované. Pre samotné meranie bolo približne 5 mg izolovaného pôdneho gélu, ktorý bol po izolácii vysušený na vzduchu, homogenizovaných s približne 100 mg KBr, ktoré bolo vopred vyžihané pre odstránenie všetkej vlhkosti.

### 3.4.7 Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia

Pre XPS analýzu bola vysušená vzorka izolovaného pôdneho gélu umiestnená na holder za použitia uhlíkovej pásky. Plocha vzorky predstavovala približne 0,5 cm<sup>2</sup>. XPS spektrum bolo získané pomocou röntgenového fotoelektrónového spektrometra Kratos AXIS Ultra DLD za použitia monochromatického žiarenia zo zdrojovej hliníkovej anódy (Al Kα<sub>1</sub>, 1486,7 eV).

Meranie prebehlo na ploche o veľkosti  $300 \times 700 \mu\text{m}$ . Spektrum bolo spracované pomocou programu *CasaXPS*, pričom čiara C 1s bola nastavená na hodnotu 284,8 eV.

### 3.4.8 Optická emisná spektroskopia s indukčne viazaným plazmatom

Optická emisná spektroskopia s indukčne viazaným plazmatom (ICP-OES) môže byť s použitím optimálnej extrakčnej metódy vhodná analýza pre stanovenie mikro a makroprvkov a niektorých ťažkých kovov v pôdnych vzorkách. V našej práci bolo použité extrakčné činidlo Mehlich 3, ktoré bolo pripravené nasledovným postupom. Prvým krokom bolo pripravenie roztoku fluoridu amónneho s EDTA, ktorý bol pripravený rozpustením 13,89 g fluoridu amónneho v 60 ml deionizovanej vody. K takto vzniknutému roztoku bolo pridaných 7,35 g EDTA a roztok bol doplnený na objem 100 ml. Následne bolo 20 g dusičnanu amónneho rozpustených v 600 ml deionizovanej vody. Potom boli pridané 4 ml vyššie spomínaného roztoku fluoridu amónneho s EDTA a objem bol dobre premiešaný. V ďalšom kroku bolo pridaných 11,5 ml koncentrovanej kyseliny octovej a 0,825 ml koncentrovanej kyseliny dusičnej. Roztok bol doplnený na objem 1000 ml.

Pre samotnú analýzu boli pripravené extrakty z pôdy a z izolovaného pôdneho gélu. Extrakt z pôdy bol pripravený navážením 50 g pôdy do 500 ml extrakčného činidla. Extrakt z pôdneho gélu bol obdobne pripravený navážením 0,1011 g do 5 ml extrakčného činidla. Takto pripravené vzorky boli ponechané premiešavať po dobu 24 hodín.

**Tabuľka 5:** nastavenie prístroja pre analýzu ICP-OES

	makroprvky	mikroprvky
výkon (W)	1100	1350
prietok nosného plynu (l/min)	0,2	0,2
prietok tieniaceho plynu (l/min)	0,6	0,5
prietok plazmového plynu (l/min)	13,8	13,8
prietok zmlžovača (ml/min)	0,83	0,83
tlak zmlžovača (bar)	3,00	2,99

Pre stanovenie mikroprvkov boli použité samotné koncentrované extrakty, zatiaľ čo pri makroprvkoch bolo nutné vzorky zriediť stokrát. Meranie bolo prevedené na optickom emisnom spektrometri s indukčne viazaným plazmatom Horiba Scientific Ultima 2, pričom parametre merania sú uvedené v *Tabuľke 5*. Pomocou štandardných multiprvkových kalibračných roztokov boli pripravené kalibračné závislosti pre všetky stanovované prvky v rozmedzí  $0\text{--}50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  pre makroprvky a  $0\text{--}1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  pre mikroprvky. Získané kalibračné rovnice sú uvedené v *Tabuľke 6* a *Tabuľke 7*.

**Tabuľka 6:** vypočítané kalibračné rovnice pre stanovenie makroprvkov

prvok	vlnová dĺžka (nm)	kalibračná rovnica
Ca	396,85	$y=1300447 \cdot x$
K	766,49	$y=5598 \cdot x$
Mg	285,22	$y=19647 \cdot x$
Na	588,99	$y=265428 \cdot x$
P	8330,71	$y=32401 \cdot x$

**Tabuľka 7:** vypočítané kalibračné rovnice pre stanovenie mikroprvkov

prvok	vlnová dĺžka (nm)	kalibračná rovnica
Al	396,15	$y=225381 \cdot x$
Cd	214,44	$y=1171496 \cdot x$
Co	228,62	$y=535022 \cdot x$
Cr	205,55	$y=751542 \cdot x$
Cu	327,40	$y=2400039 \cdot x$
Fe	259,94	$y=808819 \cdot x$
Mn	257,61	$y=3353492 \cdot x$
Ni	221,65	$y=124385 \cdot x$
Pb	220,35	$y=93515 \cdot x$
Zn	206,19	$y=563669 \cdot x$

### 3.4.9 Röntgenová difrakčná analýza

Izolovaný pôdny gél pozostáva z organickej matrice, ktorá viaže, respektíve ktorá je vystužená minerálnymi časticami o rôznej veľkosti. Z tohto dôvodu bola na kvalitatívne a kvantitatívne určenie mineralogického zloženia izolovaného pôdneho gélu prevedená prášková röntgenová difrakčná analýza (XRD). Pre analýzu bol použitý prístroj Empyrean Pananalytical s medenou anódou (Cu  $K\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,540598$  nm), pracujúci pri 40 kV a 30 mA. Meranie prebiehalo v rozmedzí veľkosti uhlu  $2\theta$  4,5–90 ° s rozlíšením 0,0131303 °. Vzorka izolovaného pôdneho gélu, ktorá bola po izolácii vysušená na vzduchu, bola z dôvodu malých výťažkov, a teda nedostatku materiálu nadávkovaná na kremíkový wafer, ktorý nevykazuje pri XRD analýze žiadnu difrakciu.

### 3.4.10 Analýza pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu

Pre štúdium vzorky izolovaného pôdneho gélu pomocou SEM bola vzorka prichytená pomocou uhlíkovej pásky na holder. Na vzorku bolo pred samotným meraním naprášené zlato vo vakuovej naprašovačke Polaron. Tento krok bol prevedený z dôvodu zvýšenia vodivosti vzorky. Merania boli prevedené na elektrónovom mikroskope Zeiss EVO LS10 pri urýchľovacom napätí 5 kV a metódou sekundárnych elektrónov. Priblíženie jednotlivých meraní sa líšilo a je vždy špecifikované pri obrázku.

SEM analýze bola taktiež podrobená vzorka pôdneho gélu, ktorá bola izolovaná z modifikovanej pôdy. Modifikovaná pôda bola pripravená nasledovne. Pôdne agregáty o veľkosti 4–5 mm boli samostatne umiestené do mikrotitračnej doštičky, ku každému agregátu bolo pridaných 0,01 ml deionizovanej vody a následne boli ponechané 24 hodín v 100% vlhkosti. Po tomto bolo ku každému agregátu pridaných 0,01 ml roztoku tenzidu Tween 80 o koncentrácii  $6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Vzorky boli opäť ponechané 24 hodín v 100% vlhkosti, po čom boli vysušené a bol z nich klasickým spôsobom, popísaným v kapitole 3.3 *Izolácia pôdneho gélu*, izolovaný pôdny gél. Na vzorke boli skúmané zmeny humínovej matrice.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

### 4.1 Stanovenie pH a elektrickej vodivosti pôdnej matrice

Stanovenie pH pôdnej matrice, nazývané v odbornej literatúre stanovenie pôdnej reakcie, predstavuje jeden z hlavných ukazovateľov stavu fyzikálne chemických vlastností pôdy. Táto vlastnosť je určovaná koncentráciou vodíkových iónov, pričom sa vyjadruje v pH. Vodíkové ióny sa v pôde môžu nachádzať v pôdnom roztoku alebo môžu byť sorbované pôdnymi koloidmi. Pôdna kyslosť je výsledkom rady pochodov, ktoré prebiehajú v pôde, ale môže byť ovplyvnená taktiež hnojením a inými antropogénnymi činnosťami. Táto vlastnosť má priamy vplyv na prijímanie živín rastlinami. Ak je aktivita vodíkových iónov vyššia než aktivita potrebných živín, nebude dochádzať k prijímaniu živín vo forme kationov koreňmi rastlín. V praxi sa rozoznávajú tri základné typy pôdnej reakcie. Aktívna pôdna reakcia (pH/H<sub>2</sub>O), potenciálne výmenná pôdna reakcia (pH/KCl) a potenciálna hydrolytická pôdna reakcia (mmol H<sup>+</sup>·100 g pôdy), z ktorých boli v našej diplomovej práci stanovované prvé dve menované.

**Tabuľka 8:** kritériá pre hodnotenie pôdnej reakcie

pH/H <sub>2</sub> O	pH/KCl	typ pôdnej reakcie
> 7,2	> 7,0	mierne alkalická
6,6–7,2	6,1–7,0	neutrálna
5,6–6,5	5,1–6,0	mierne kyslá
4,5–5,5	4,1–5,0	stredne kyslá
3,5–4,5	3,1–4,0	silne kyslá
< 3,5	< 3,0	veľmi silne kyslá

Aktívna reakcia pôdy vyjadruje okamžitý stav voľných vodíkových iónov v pôdnom roztoku, pričom ich zdrojom sú disociované minerály a organické kyseliny. Potenciálne výmenná pôdna reakcia je tvorená vodíkovými iónmi, ktoré sú voľné alebo schopné byť vytesnené z organominerálneho pôdneho komplexu vplyvom neutrálnej soli, ktorú predstavuje chlorid draselný. Hodnotenie výsledkov bolo prevedené na základe referenčných hodnôt z [72], ktoré sú zobrazené v *Tabuľke 8*. Výsledné namerané hodnoty spolu s hodnotením pre vzorku pôdnej matrice, konkrétne modálnu hnedozem, sa nachádzajú v *Tabuľke 9*. Optimálna hodnota pH pôdy sa líši od aplikácie, na ktorú má byť pôda využívaná. Ideálna hodnota pH pre ornú pôdu je v rozmedzí 5,5–7,0 v závislosti od jej typu. Naše výsledky, ktoré naznačujú miernu alkalickosť študovanej pôdy, môžu byť spôsobené prítomnosťou uhličitanu vápenatého [73].

**Tabuľka 9:** namerané a vyhodnotené dáta zo stanovenia pôdnej reakcie pre vzorku pôdnej matrice hnedozem

	aktívna pôdna reakcia (pH/H <sub>2</sub> O)	potenciálna výmenná pôdna reakcia (pH/KCl)
pH	7,45	7,13
hodnotenie	mierne alkalická	mierne alkalická

Meranie elektrickej vodivosti pôdneho výluhu predstavuje rýchlu metódu pre stanovenie rozpustných solí v pôdnej matrici. Najčastejšie sa jedná o soli horečnaté, vápenaté a sodné. Pri vylúhovaní pôdnej vzorky v deionizovanej vode dochádza k rozpusteniu solí v nej obsiahnutých, čím dôjde k zvýšeniu vodivosti. Pôdne soli môžu byť prirodzené, ktoré sú obsiahnuté vo väčšom množstve v pôdach v aridných oblastiach alebo antropogénne. Antropogénne zasolenie vzniká hlavne v dôsledku hnojenia. Vysoký stupeň salinity predstavuje negatívny vplyv na úrodnosť pôdy a vedie k jej degradácii. Hodnotenie výsledkov bolo prevedené na základe referenčných hodnôt z [74], ktoré sú zobrazené v *Tabuľke 10*. Výsledná nameraná hodnota pre vzorku pôdnej matrice modálnej hnedozeme predstavovala  $0,13 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , a teda môžeme konštatovať, že sa jedná o pôdu nezasolenú.

**Tabuľka 10:** kritériá pre hodnotenie stanovenia rozpustných solí v pôdnej matrici na základe elektrickej vodivosti

vodivosť ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	hodnotenie pôdy
< 0,70	nezasolená
0,71–1,20	stredne zasolená
> 1,20	zasolená

## 4.2 Izolácia pôdneho gélu

Izolácia pôdneho gélu bola v prvých krokoch vykonávaná z pôdnej matrice černoze. Pri tejto pôdnej matrici bolo ale narazené na určité komplikácie, kedy pri samotnom procese dochádzalo k vyplaveniu ľahkých nerozložených zvyškov rastlín na hladinu vody. Tento jav zapríčinil prítomnosť veľkých nečistôt vo vzorkách pôdneho gélu, čo možno vidieť na *Obrázku 12*. Preto bol proces optimalizovaný výberom inej pôdnej matrice, konkrétne hnedozeme modálnej.



**Obrázok 12:** izolovaný pôdny gél z pôdnej matrice černoze; možno vidieť vysoký obsah hrubých nečistôt





**Obrázok 13:** gélový film na hladine vody z pôdnej matrice hnedozem

Pri izolácii z tejto pôdnej matrice bolo dosiahnutých dobrých výsledkov, ktoré možno vidieť na *Obrázku 13* a *Obrázku 14*, kde si možno povšimnúť dobre viditeľných okrajov, či už na hladine vody alebo po izolácii na Petriho miske. Preto bolo v ďalšom postupe tejto diplomovej práce pokračované v separácii pôdneho gélu z pôdnej matrice hnedozem a celá ďalšia fyzikálne chemická charakterizácia je spracovaná na vzorke pôdneho gélu z hnedozeme.



**Obrázok 14:** izolovaný pôdny gél z pôdnej matrice hnedozem



**Obrázok 15:** fraktálne obrazce vzniknuté pri sušení na izolovanom pôdnom géli

Veľmi pútavé výsledky izolácie pôdneho gélu sú zobrazené na *Obrázku 15*, kedy si možno povšimnúť, že po izolácii došlo pri procese sušenia k potrhaniu gélovej vrstvy a k vytvoreniu fraktálnych obrazcov. Vzhľadom na fakt, že sú tieto obrazce pozorovateľné voľným okom, predstavujú tieto výsledky veľmi pozoruhodné dáta a vznik týchto obrazcov by mohol byť objektom bližšieho skúmania. Popísaný jav nastal ale iba pri jednom procese izolácie pôdneho gélu, a teda o prípadných dôvodoch jeho vzniku sa môžeme len domnievať.

### **4.3 Elementárna analýza a termogravimetria**

Vzorka izolovaného pôdneho gélu z pôdnej matrice, konkrétne z modálnej hnedozeme, bola podrobená fyzikálne chemickej charakterizácii. Pomocou elementárnej analýzy, vykonanej na prístroji EuroVectro EuroEA 3000, bolo zistené percentuálne zastúpenie biogénnych prvkov v hmotnostných percentách, ktoré bolo prepočítané na percentá atómové z dôvodu aby nedochádzalo k podhodnoteniu podielu vodíka. Pre dopočítanie príspevku kyslíka bolo nutné

previesť termogravimetrickú analýzu, z ktorej boli zistené hodnoty sorbovanej vlhkosti a nespáliteľného podielu (popola). Termogravimetrická analýza bola prevedená na prístroji TGA Q5000 v atmosfére vzduchu. Z výsledných hodnôt, ktoré sú zobrazené v *Tabuľke 11* je zreteľné, že izolovaný pôdny gél je z biogénnych prvkov primárne zložený z vodíka a ďalej v menších podieloch z uhlíka, dusíka a kyslíka. Síra nebola detekovaná v našej vzorke z dôvodu, že použitá GC kolóna neumožňuje stanovenie síry pri koncentrácii menšej ako 0,5 hm. %. Pri porovnaní výsledkov s hodnotami pôdnej matrice, z ktorej bol gél izolovaný, si možno povšimnúť výraznejšieho nárastu v obsahu uhlíka a dusíka. Tieto výsledky možno vysvetliť predpokladom, že pri izolácii došlo k oddeleniu časti organickej zložky pôdnej matrice a to predovšetkým humínových látok, ktoré sú charakteristické svojim vysokým obsahom uhlíka a dusíka. Toto tvrdenie je podporené výsledkami z FTIR a XPS analýz, kde bola potvrdená prítomnosť HL v izolovanej vzorke pôdneho gélu.

**Tabuľka 11:** elementárne zloženie, obsah nespáliteľného podielu, celková vlhkosť a vypočítané atómové pomery H/C a O/C pre vzorku pôdnej matrice hnedozeme a pre vzorku pôdneho gélu izolovanú z danej pôdnej matrice

	at. %					H/C	O/C	hm. %	
	C	H	N	S	O			vlhkosť	popol
pôda	7,95	84,42	0,70	0,00	6,92	10,61	0,87	3,43	91,34
pôdny gél	17,02	73,13	6,18	0,00	3,67	4,30	0,22	2,21	89,08

Vysoká hodnota nespáliteľného podielu (popol) predpovedá vysoký obsah anorganických prímiesí. Tieto výsledky nie sú žiadnym prekvapením s uvážením samotného zloženia pôdnej matrice a faktu, že izolovaný pôdny gél obsahuje vo svojej štruktúre inkorporované častice rôznych minerálov, čo bolo potvrdené vo FTIR analýze intenzívnymi absorpčnými pásmi priradzovanými minerálnym štruktúram, alebo taktiež pri XRD analýze, v ktorej boli dané minerálne štruktúry popísané na základe ich difrakcie.

Zo zistených elementárnych zložení boli vypočítané atómové pomery H/C a O/C, ktoré predstavujú nástroj pre bližšiu špecifikáciu a predpoklad určitých fyzikálne chemických vlastností. Prvý atómový pomer H/C dokáže predikovať mieru aromaticity a dehydrogenácie skúmaných vzoriek. Vzorka izolovaného pôdneho gélu je charakterizovaná nižšou hodnotou tohto atómového pomeru a v širšom pohľade na tieto výsledky môžeme konštatovať, že vykazuje vyššiu mieru aromaticity a dehydrogenácie. Tieto hypotézy môžu byť vysvetlené spomínanou izoláciou HL, ktoré sú vo všeobecnosti charakterizované vysokou mierou aromaticity. Druhý atómový pomer O/C hovorí o obsahu kyslíkatých funkčných skupín, kde sú radené karboxylové, –OH fenolické resp. aj alkoholové a alkoxylové –OCH<sub>3</sub> skupiny. Obvykle vyššia hodnota tohto atómového pomeru vyjadruje vyšší obsah kyslíkatých funkčných skupín, no v tomto prípade nemožno brať pri porovnávaní výsledkov tento ukazovateľ za spoľahlivý z dôvodu vysokej heterogenosti vzoriek. Bližšia charakterizácia kyslíkatých funkčných skupín bola prevedená pomocou FTIR analýzy.

### 4.3.1 Stanovenie výt'azku gélu v mokrom stave

Pre bližšie pochopenie štruktúry izolovaného pôdneho gélu ako celku, bola prevedená termogravimetrická analýza ihneď po samotnej izolácii, kedy sa gél ešte nachádzal v mokrom stave. Voľba tohto experimentu je zrejmá vzhľadom na fakt, že pôdny gél sa správa ako klasický polyelektrolyt. Pri interakcii s vodou dochádza k jeho bobtnaniu a naviazaniu vody do jeho štruktúry, čím dochádza k zväčšeniu jeho objemu. Z nameraných dát je badateľný výrazný hmotnostný úbytok pripisovaný vode, ktorá tvorí majoritný podiel v štruktúre pôdneho gélu v mokrom stave. Obsah vody môže dosiahnuť až 96 hm. %. Celkové výsledky sú zobrazené v *Tabuľke 12*. Tu si možno povšimnúť podobnosť s hydrogélmi, ktoré vo svojej štruktúre obsahujú väčší podiel vody ako samotného polyméru. Možno práve z tohto dôvodu sú tieto pôdne štruktúry nazývané práve pôdnymi „gélmi“. Hmotnostný podiel, ktorý nepodliehal zmenám pri termogravimetrickej analýze je pripisovaný anorganickej zložke pôdneho gélu. Tento podiel predstavuje len približne 4 hm. %. Práve táto zložka, spolu s obsahom organických látok, bola podrobená v ďalšom postupe našej diplomovej práce fyzikálnej chemickej charakterizácii pre bližšie pochopenie štruktúry pôdneho gélu. Obsah samotnej vody ale nemožno zanedbávať a predstavuje taktiež významnú zložku, ktorá do vysokej miery ovplyvňuje charakter pôdneho gélu ako celku.

**Tabuľka 12:** stanovené množstvo absolútneho obsahu vody a podielu anorganickej zložky vo vzore izolovaného pôdneho gélu z pôdnej matrice hnedozem

atmosféra	obsah vody (hm. %)	obsah anorganickej zložky (hm. %)
N <sub>2</sub>	95,32	4,68
vzduch	96,58	3,42

### 4.3.2 Kinetika vysychania

V ďalšom postupe bolo logickým krokom skúmanie vysychania izolovaného pôdneho gélu. Táto analýza bola prevedená na vzorke xerogélu – izolovaný pôdny gél bol ponechaný na vzduchu, kedy došlo k odpareniu kvapalnej vody. Takto vysušená vzorka pôdneho gélu bola podrobená izotermickému sušeniu pomocou termogravimetrickej analýzy pri špecifických nastaveniach popísaných v kapitole 3.4.4 *Termogravimetrická analýza*. Pri analýze boli zaznamenávané 3 oblasti. Prvá oblasť predstavovala štartovaciu oblasť, kde bola teplota z laboratórnej zvýšená na 30 °C. Už v tejto fáze došlo k uvoľneniu a strate časti vody zo štruktúry pôdneho gélu. Jednalo sa o najslabšie viazané molekuly vody, ktoré sú schopné uvoľnenia aj za bežných podmienok. V druhej fáze bola teplota držaná na hodnote 30 °C, pričom hmotnostný úbytok v tejto oblasti predstavuje voľne viazanú vodu. Táto oblasť predstavovala pre nás primárny objekt skúmania, pričom výsledné hodnoty sú odrazom schopnosti vzorky viazať a uvoľňovať vodu za normálnych podmienok.

V poslednej oblasti bola postupne zvyšovaná teplota na 250 °C. Táto fáza predstavuje oblasť dopálenia a dochádza tu k postupnej degradácii. Hmotnostný úbytok v tejto oblasti predstavuje, okrem degradácie vzorky, stratu viazanej vody organickými zlúčeninami, nazývanú tiež kryštalická voda. Z nameraných dát si ale možno povšimnúť nerovnomerný priebeh v tejto

oblasti, ktorý môže byť vysvetlený obsahom rôznych minerálov vo forme hydrátov, z ktorých sa pri vyšších teplotách môžu molekuly vody oddeľovať.

Pokiaľ bola vzorka izolovaného pôdneho gélu ponechaná v 100% vlhkosti, došlo k javu, kedy vzorka na seba naviazala maximálne množstvo vody. Primárne dochádza k adsorpcii molekúl vody humínovými látkami obsiahnutými v pôdnom géli, a teda výsledky vzorky, ktorá bola skladovaná v 100% vlhkosti demonštrujú schopnosť HL viazať vodu. Pri porovnaní výsledkov, ktoré sú zobrazené v *Tabuľke 13*, je zrejmé, že vzorka pôdneho gélu skladovaná v 100% vlhkosti vykazuje vyššie hodnoty úbytku hmotnosti v 1. a 2. oblasti, ktoré sú pripisované strate vody. Pôdny gél teda v atmosfére, v ktorej má k dispozícii dostatok vlhkosti, ochotne obklopuje svoje polárne skupiny obsiahnuté v molekulách HL vodou a tvorí hydrofilné interakcie. Naopak pri nedostatku vzdušnej vlhkosti, respektíve za normálnych podmienok, dochádza k nevýhodným interakciám hydrofilných domén so vzduchom, a teda hydrofilné skupiny sa budú preferovať zoskupovať a budú uzatvárané do pseudomicel obklopených hydrofóbnymi oblasťami.

**Tabuľka 13:** stanovené percentuálne hmotnostné úbytky pri jednotlivých fázach termogravimetrického experimentu pre skúmanie kinetiky vysychania pre vzorku pôdneho gélu za sucha a pre vzorku skladovanú v 100% vlhkosti

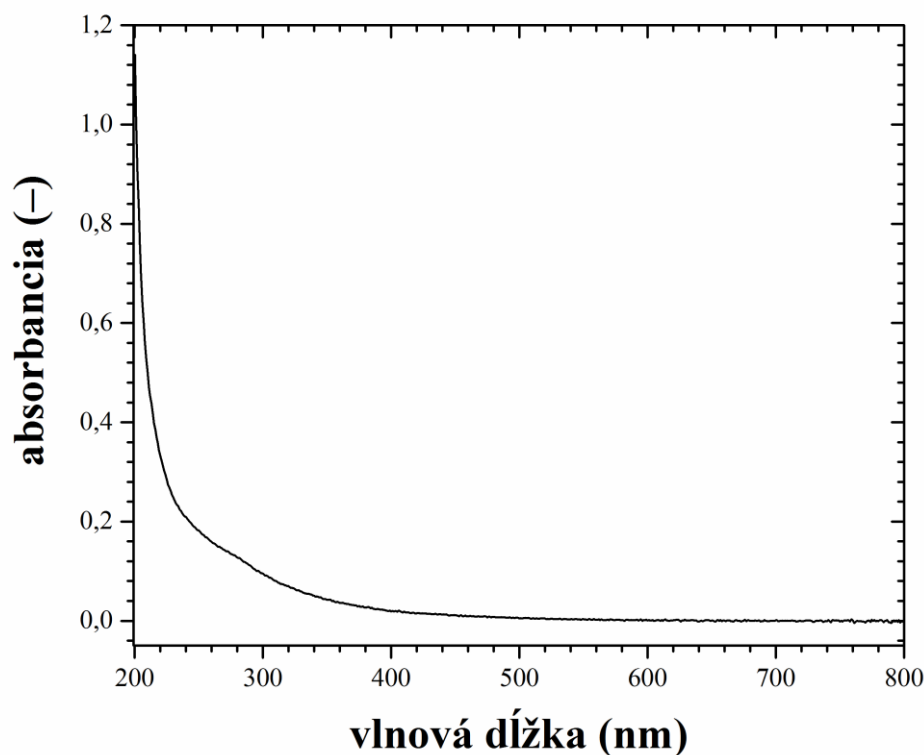
vzorka	atmosféra	hmotnostný úbytok (%)		
		1. oblasť	2. oblasť	3. oblasť
pôdny gél	N <sub>2</sub>	0,697	0,230	2,837
pôdny gél	vzduch	0,597	0,184	2,100
pôdny gél 100% vlhkosť	N <sub>2</sub>	1,872	0,487	1,823
pôdny gél 100% vlhkosť	vzduch	1,742	0,402	1,885

Z nameraných dát je možné predpokladať, že väčšina vody je viazaná organickými zlúčeninami obsiahnutými v štruktúre pôdneho gélu. Majoritný podiel z nich predstavujú HL, ktoré sú známe svojimi schopnosťami zadržiavať vodu. Naša analýza toto tvrdenie len potvrdzuje. HL teda predstavujú dôležitý prvok pôdneho ekosystému, sú schopné vodu v pôde držať a v prípade potreby ju uvoľňovať.

#### 4.4 UV/Vis spektrofotometria

Izolovaný pôdny gél predstavuje látku zloženú z organickej matrice, ktorá pokrýva častice minerálov. Na základe odbornej literatúry a výsledkov ďalších metód je vhodné domnievať sa, že organická matrica je tvorená primárne humínovými látkami. Pri charakterizácii HL predstavuje UV/Vis spektrometria jednu zo základných metód, poskytujúcich dôležité informácie o ich povahe a štruktúre. Z tohto dôvodu bola v našej práci podrobená UV/Vis spektroskopická analýza vzorky izolovaného pôdneho gélu, konkrétne teda jedna špecifická zložka – organická hmota. Pri porovnaní spektra organickej hmoty z izolovaného pôdneho gélu, zobrazeného na *Obrázku 16*, so spektrom HL [57,75] je viditeľná výrazná podobnosť, kedy dochádza k dominantnej absorpcii v UV–C a UV–B oblasti elektromagnetického žiarenia, pričom spektrum je charakterizované kvaziexponenciálnym priebehom. Táto podobnosť predstavuje ďalší dôkaz, že organická hmota pôdneho gélu je tvorená humínovými látkami.





**Obrázok 16:** grafické znázornenie UV/Vis spektra pre vzorku izolovaného pôdneho gélu z pôdnej matrice hnedozem; závislosť absorpcie na vlnovej dĺžke

Preto boli ďalej určené absorpčné koeficienty, ktoré sa používajú za účelom charakterizácie HL. Tieto koeficienty predstavujú pomery absorpcií pri vhodne zvolených vlnových dĺžkach.

Odvođením od troch základných prechodov v molekule benzénu pri absorpcii v UV oblasti sú špecifikované v spektre 3 pásma. Prvé pásmo, nazývané pásmo lokálnej excitácie, vzniká absorpciou pri 180 nm. Druhé pásmo, vznikajúce absorpciou v oblasti 203 nm, sa nazýva benzenoidné pásmo. Posledné pásmo centované pri 253 nm je charakteristické pre elektrónové spektrum aromatických zlúčenín a označuje sa ako pásmo prenosu elektrónov. Intenzita tohto pásma je výrazne ovplyvnená prítomnosťou kyslíkatých funkčných skupín na aromatickom kruhu. Z tohto dôvodu je možné pomer absorpcií  $E_{ET}/E_{BZ}$  využiť na indikáciu miery substitúcie aromatických štruktúr kyslíkatými funkčnými skupinami. Hodnota pomeru  $E_{ET}/E_{BZ}$  pre molekuly benzénu, ktoré sú nesubstituované, respektíve substituované alifatickými funkčnými skupinami je nízka, pričom stúpa ak sú na aromatický benzenový kruh substituované kyslíkaté funkčné skupiny. Vypočítané absorpčné koeficienty pre vzorku izolovaného pôdneho gélu je možno vidieť v *Tabuľke 14*. Pri porovnaní vypočítaného pomeru  $E_{ET}/E_{BZ}$  pre našu vzorku izolovaného pôdneho gélu, s pomerom pre HL izolované z pôdy v publikácii [75], možno pozorovať mierne nižšiu hodnotu, v dôsledku čoho možno predpokladať nižšiu mieru substitúcie aromatických štruktúr kyslíkatými funkčnými skupinami. Namiesto toho môžeme usudzovať, že v štruktúre izolovaného pôdneho gélu bude obsiahnutých viac alifatických substituentov na aromatických konštitučných jednotkách ako je tomu pri HL izolovaných z pôdy. Tieto výsledky by mohli byť vysvetlené vyšším obsahom FK v štruktúre pôdneho gélu.

**Tabuľka 14:** vypočítané absorpčné koeficienty  $E_{ET}/E_{BZ}$ ,  $E_2/E_4$  a  $E_2/E_3$  pre vzorku izolovaného pôdneho gélu z pôdnej matrice hnedozem

	$E_{ET}/E_{BZ}$ (-)	$E_2/E_3$ (-)	$E_2/E_4$ (-)
pôdny gél	0,5	4,4	16,5

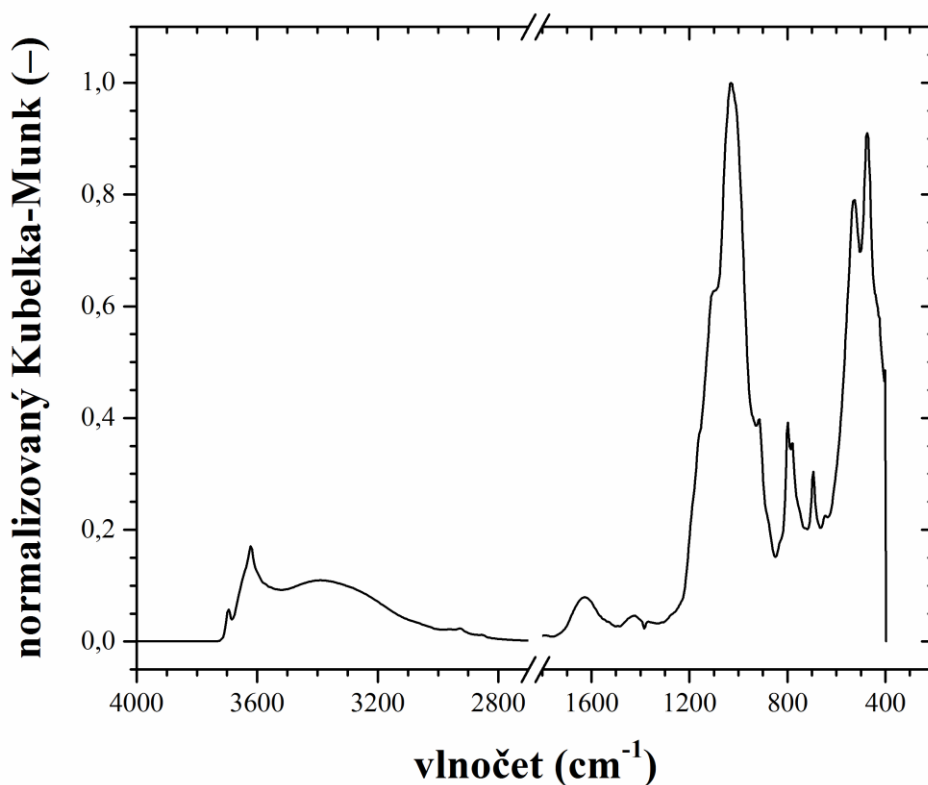
Ďalším dôležitým ukazovateľom pre charakterizáciu HL je humifikačný index – absorpčný pomer  $E_4/E_6$ . Tento pomer sa ale pri nízkych intenzitách absorpcie pri daných vlnových dĺžkach stáva menej citlivým a je patrične použiť pomer pri vhodnejšie zvolených vlnových dĺžkach –  $E_2/E_3$  alebo  $E_2/E_4$ . Popísané absorpčné koeficienty môžu byť použité ako indikátor stupňa humifikácie, strednej molekulovej hmotnosti a aromaticity [76,77]. Pri porovnaní našich výsledkov s hodnotami absorpčných koeficientov pre HL izolované z pôdy z publikácie [78], možno konštatovať, že vzorka izolovaného pôdneho gélu, konkrétne obsiahnuté HL, sú charakterizované vyššími hodnotami absorpčných koeficientov, a teda nižšou strednou molekulovou hmotnosťou, aromaticitou a stupňom humifikácie. Tieto výsledky môžu byť opäť interpretované vyšším obsahom FK vo vzorke pôdneho gélu. FK predstavujú frakciu humínových látok s obecnou nižšou strednou molekulovou hmotnosťou a nižším stupňom humifikácie ako HK, a teda vykazujú vyššie hodnoty daných koeficientov.

#### 4.5 Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou

Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou poskytuje dôležité informácie o povahe, reaktivite a priestorovom usporiadaní funkčných skupín obsiahnutých v organických maticiach. Vo vzorke pôdneho gélu by mali byť obsiahnuté HL, ktoré sú charakteristické obsahom rôznych kyslíkatých funkčných skupín vo svojej štruktúre. Aplikácia FTIR spektroskopie na pôdne vzorky, alebo vzorky z pôdy odvodené, je spojená s mnohými obmedzeniami a komplikáciami, ktoré sa pri meraní môžu vyskytovať. Pôda je komplexná heterogénna zmes a hlavné obmedzenie vyplýva z dominancie a interferencie absorpcií minerálov vyskytujúcich sa v pôde. Vzorka pôdneho gélu obsahuje taktiež veľké množstvo minerálov, ktoré boli vyplavené spolu s gélom pri izolácii.

Charakterizácia organickej hmoty je sťažená spomínanou dominantnou absorpciou minerálnych zložiek, najmä valenčnou vibráciou Si–O pri  $1100\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ , čo možno vidieť na predloženom grafickom znázornení na *Obrázku 17*. Menej intenzívne absorpčné pásy pri  $3695$  a  $3621\text{ cm}^{-1}$  sú charakteristické pre valenčnú vibráciu väzby SiO–H v ílových mineráloch, ako napríklad kaolinit alebo kremeň. Dominantná absorpcia a prítomnosť kremíkových minerálov je ďalej potvrdená intenzívnymi absorpčnými pásmi v rozmedzí  $1200\text{--}915\text{ cm}^{-1}$ , ktoré sú charakteristické pre vibrácie v mriežke SiO<sub>2</sub> ( $1165\text{ cm}^{-1}$ ), pre vibráciu väzby Si–O v SiO<sub>2</sub> ( $1110\text{ cm}^{-1}$ ), pre valenčnú vibráciu Si–O v štvorstene silikátov, ako napríklad kaolinit alebo pre vibrácie aluminosilikátov pri vlnovke  $914\text{ cm}^{-1}$ . V oblasti fingerprintu môžeme konštatovať, že prakticky všetky pozorované absorpčné pásy zodpovedajú valenčným alebo deformačným vibráciám minerálnych zložiek, majoritne kremíkových.

Široký pás lokalizovaný v oblasti vlnovky  $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  je pripisovaný valenčnej symetrickej vibrácii väzby O–H alebo N–H v organických funkčných skupinách, ako sú napríklad alifatické a aromatické alkoholy, karboxylové kyseliny alebo sekundárne amidy.

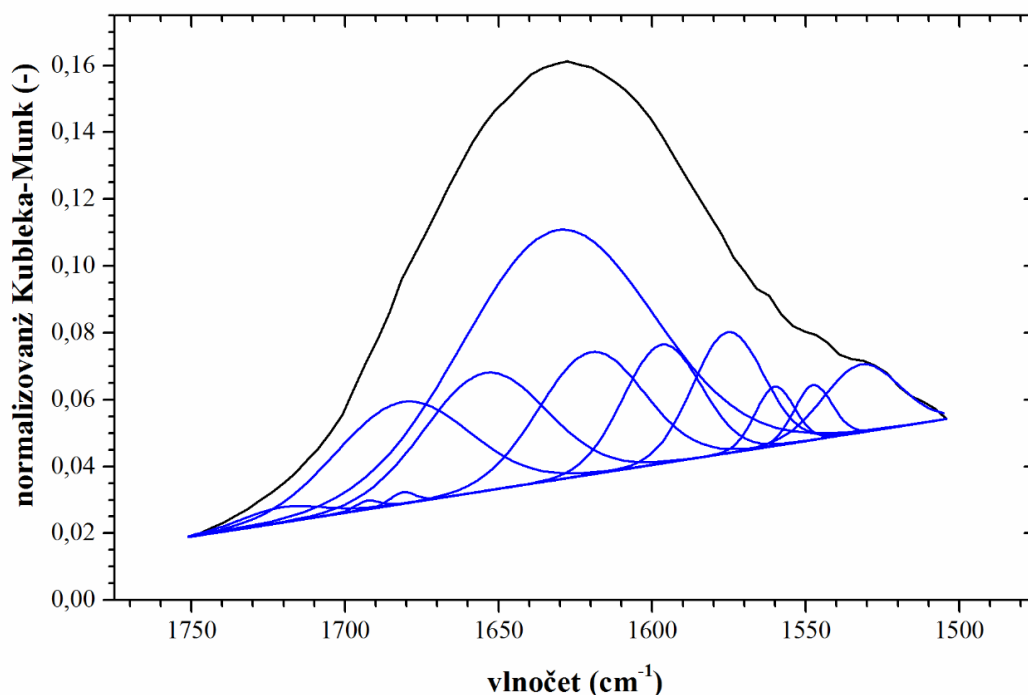


**Obrázok 17:** grafické znázornenie FTIR analýzy vzorky izolovaného pôdneho gélu z pôdnej matrice hnedozem; závislosť normalizovanej funkcie Kubelka-Munk na vlnočte

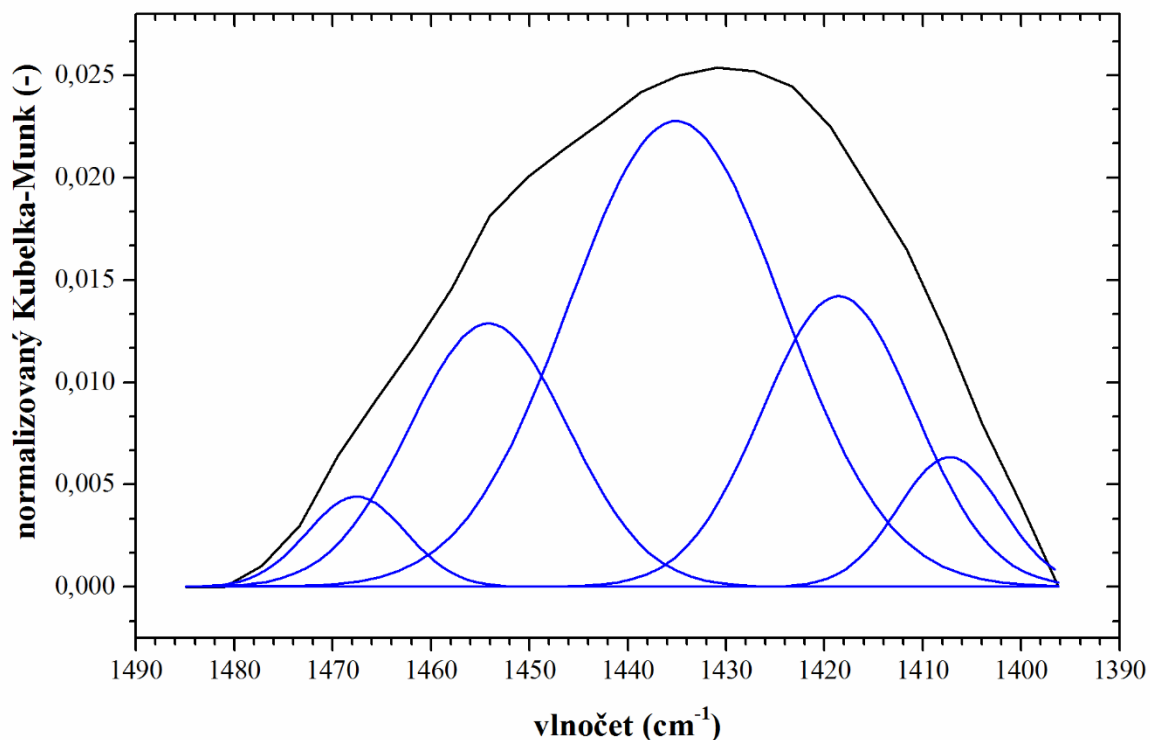
Absorpčný pás s nižšou intenzitou pri vlnočte  $2925\text{ cm}^{-1}$  zodpovedá valenčnej asymetrickej vibrácii C–H väzieb alifatického reťazca. V spektre vzorky pôdneho gélu bol nájdený absorpčný pás v oblasti vlnočtu  $1630\text{ cm}^{-1}$ , ktorý je pripisovaný O–H valenčnej vibrácii v nasorbovanej alebo v kryštalickej vode a ktorý prekrýva charakteristické absorpčné pásy. Z tohto dôvodu bola prevedená dekonvolúcia tohto absorpčného pásu pomocou programu *OriginPro2019b*, kedy absorpčný pás bol za pomoci funkcie druhej derivácie rozdelený na jednotlivé zložky, ktoré majú Gaussovský charakter. Grafická podoba výsledného rozloženia absorpčného pásu je zobrazená na *Obrázku 18*. Najviac intenzívnu zložku predstavuje absorpčný pás spomínanej vody pri vlnočte  $1630\text{ cm}^{-1}$ , ktorá je ďalej zastúpená aj absorpčným pásom v oblasti vlnočtu  $1654\text{ cm}^{-1}$ . Medzi ďalšie zložky patria absorpčné pásy v oblasti  $1560\text{--}1531\text{ cm}^{-1}$ , ktoré sú pripisované valenčnej vibrácii väzby C–N a deformačnej vibrácii väzby N–H v sekundárnych amidoch. Proces dekonvolúcie ďalej objavil absorpčný pás pri vlnočte  $1692\text{ cm}^{-1}$ , ktorý je pripisovaný vibrácii väzby C=O vo funkčných skupinách –COOH substituovaných na alifatických reťazcoch a absorpčný pás s maximom pri  $1720\text{ cm}^{-1}$  predstavujúci taktiež vibráciu väzby C=O vo funkčných skupinách –COOH, ktoré sú ale substituované na aromatických jednotkách. Prvý menovaný absorpčný pás môže byť spôsobený exsudátmi rastlín, ktoré sú vylučované do pôdy, najčastejšie sa jedná práve o jednoduché alifatické kyseliny, ako napríklad kyselina citrónová. Ďalšiu zložku predstavuje absorpčný pás lokalizovaný pri  $1620\text{ cm}^{-1}$ , ktorý zodpovedá valenčnej symetrickej vibrácii C=C väzieb v aromatických jednotkách. Toto tvrdenie je ďalej potvrdené absorpčnými pásmi v oblasti



vlnočtu  $1597\text{ cm}^{-1}$  a  $1575\text{ cm}^{-1}$ , ktoré sú pripisované taktiež vibráciám väzby C=C v aromátoch. Posledná zložka lokalizovaná pri  $1680\text{ cm}^{-1}$  je charakteristická pre vibráciu C=O väzby v sekundárnych amidoch.



**Obrázok 18:** grafické znázornenie procesu dekonvolúcie pre absorpčný pás z FTIR spektra vzorky izolovaného pôdneho gélu, ktorý je lokalizovaný pri  $1630\text{ cm}^{-1}$

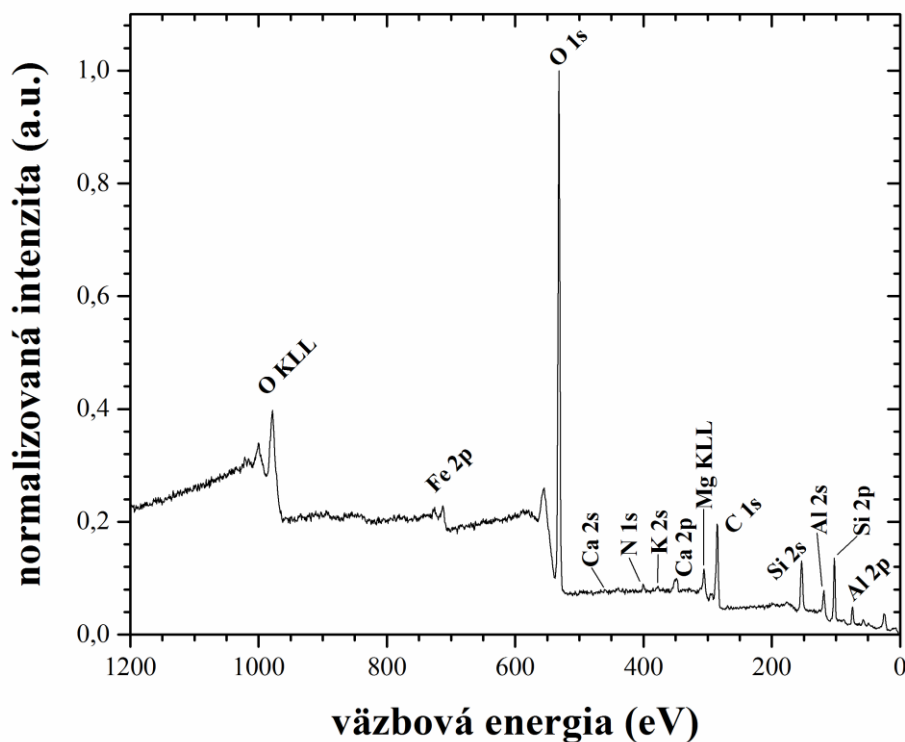


**Obrázok 19:** grafické znázornenie procesu dekonvolúcie pre absorpčný pás z FTIR spektra vzorky izolovaného pôdneho gélu, ktorý je lokalizovaný pri  $1428\text{ cm}^{-1}$

Ďalej je možné v spektre izolovaného pôdneho gélu nájsť menej intenzívny absorpčný pás pri vlnočte  $1428\text{ cm}^{-1}$ , ktorý môže zodpovedať buď anorganickým minerálnym zložkám, ako valenčná vibrácia Mg–OH väzieb, alebo vibrácii kyslíkatých funkčných skupín. Vzhľadom na výsledky z XRD analýzy, kde nebola preukázaná prítomnosť žiadneho minerálu, ktorý by obsahoval horčík, bude tento absorpčný pás s väčšou pravdepodobnosťou pripísaný práve vibrácii väzieb funkčných skupín. Samotný absorpčný pás je zložený interferenčnou absorpciou rozličných zástupcov. Preto bol prevedený obdobný proces dekonvolúcie ako v predošlom prípade. Výsledné grafické znázornenie procesu dekonvolúcie je zobrazené na *Obrázku 19*. Najviac intenzívna zložka lokalizovaná pri  $1435\text{ cm}^{-1}$  je pripisovaná deformačnej vibrácii metylovej skupiny. Toto tvrdenie je ďalej potvrdené prítomnosťou absorpčných pásov pri hodnotách vlnočtu  $1454$  a  $1467\text{ cm}^{-1}$ , ktoré predstavujú deformačné vibrácie C–H v  $-\text{CH}_2$  a v  $-\text{CH}_3$  funkčných skupinách. Absorpčný pás nachádzajúci sa pri  $1407\text{ cm}^{-1}$  pripadá valenčnej symetrickej vibrácii karboxylátového aniónu. Posledná zložka, ktorá bola objavená procesom dekonvolúcie sa nachádza v oblasti vlnočtu  $1418\text{ cm}^{-1}$  a je pripisovaná vibrácii väzby C–O v karboxylových funkčných skupinách.

#### 4.6 Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia

Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia predstavuje perspektívnu metódu, ktorá dokáže identifikovať väzobné formy jednotlivých prvkov, na základe čoho sme schopní dôkladne charakterizovať štruktúrne zloženie povrchu rôznych vzoriek. XPS dokáže merať elementárne

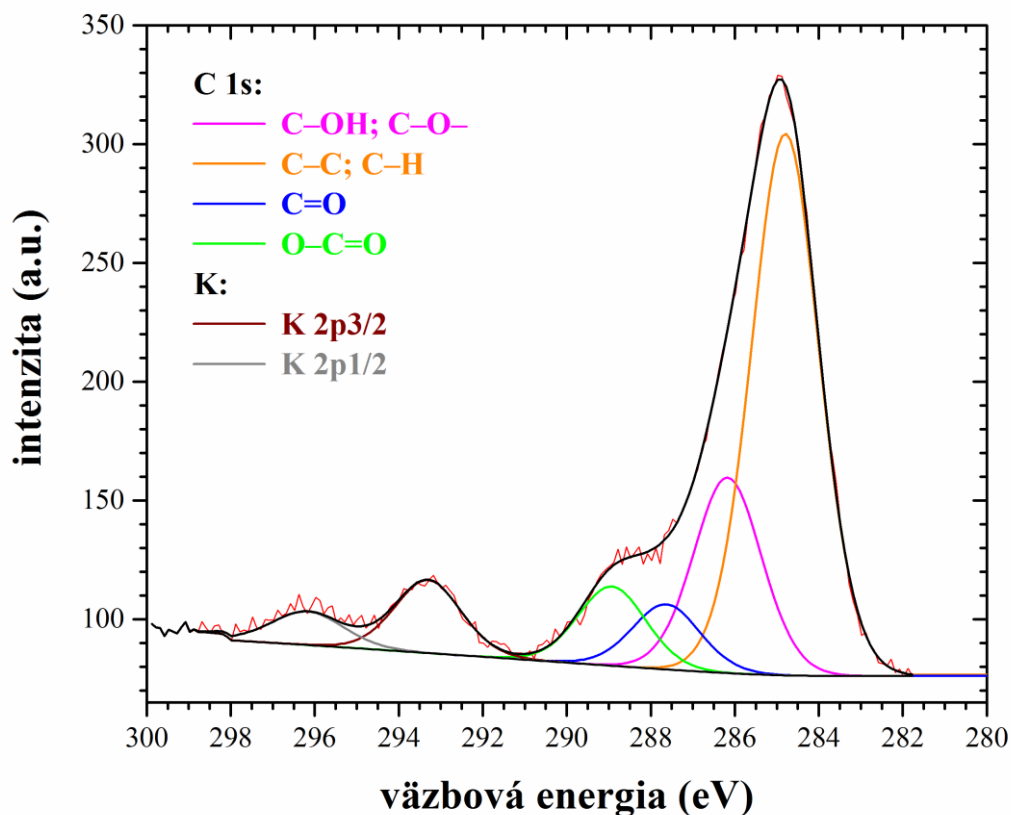


**Obrázok 20:** grafické znázornenie XPS spektra pre vzorku izolovaného pôdneho gélu z pôdnej matrice hnedozem; závislosť normalizovanej intenzity na väzbovej energii

zloženie, ako aj chemický a elektrónový stav atómov v materiáloch. Jedná sa o charakterizáciu vrchnej vrstvy vzorky (1–10 nm), pričom táto metóda umožňuje stanovenie všetkých prvkov okrem vodíka.

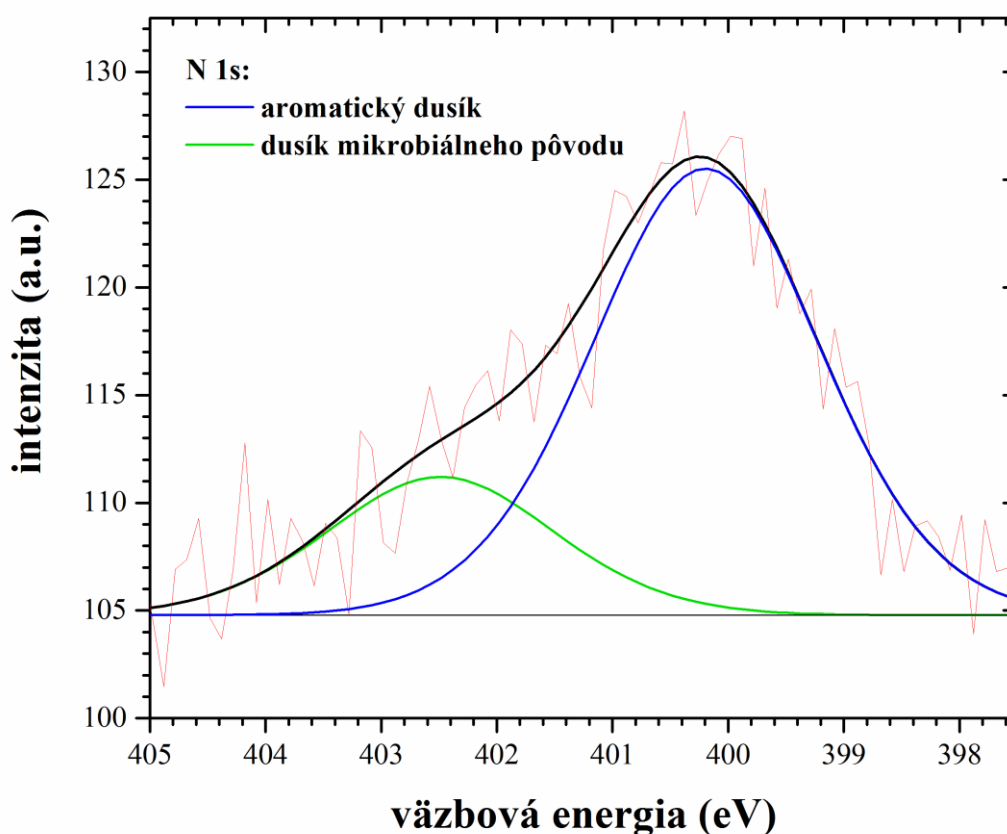
XPS spektrum izolovaného pôdneho gélu z pôdnej matrice modálnej hnedozeme, zobrazené na *Obrázku 20*, vykazovalo výrazné čiarové intenzity elektrónov v 1s orbitály u O (532 eV), v 1s orbitály u C (285 eV), v 2s a 2p orbitáloch u Si (154 eV; 102,5 eV) a Augerove KLL elektróny u O (978 eV) a u Mg (307 eV). Z menej výrazných intenzít možno vytýčiť signály pripisované 2p orbitálu atómov Fe pri väzbovej energii 715 eV, spektrum ďalej taktiež obsahovalo intenzity pochádzajúce z 2s a 2p orbitálov u Ca (436 eV; 346 eV) a z orbitálu 2s u K (373 eV). Predložené elementárne zloženie anorganickej frakcie vzorky pôdneho gélu predstavuje dobrú charakterizáciu a je v zhode s prvkovou SEM analýzou a XRD meraním. V tejto diplomovej práci bolo pre nás dôležitejšie charakterizovať organické zlúčeniny obsiahnuté vo vzorke pôdneho gélu, a preto nás ďalej zaujímal orbitál 1s u N (400 eV), ktorý spolu so signálom uhlíka pri 285 eV poukazujú práve na prítomnosť organických zlúčenín. Z tohto dôvodu boli tieto peaky podrobené dekonvolúcii pre špecifikáciu rôznych väzobných foriem. Dekonvolúcia bola prevedená pomocou vyhodnocovacieho programu *CasaXPS*.

C 1s spektrum bolo rozložené na 6 zložiek Gaussovského charakteru, pričom dve z nich boli tvorené intenzitami pochádzajúcimi od draslíka, ktorý zatienil skúmanie ďalších možných hybridizácií uhlíka. Výsledné grafické znázornenie rozloženia signálu pre C 1s je zobrazené



**Obrázok 21:** grafické znázornenie dekonvolúcie signálu odpovedajúceho orbitálu C 1s (červená krivka predstavuje surové dáta, čierna krivka nafitovanú krivku)

na *Obrázku 21*. Prvá zložka z procesu dekonvolúcie pri väzbovej energii 284,8 eV korešponduje s uhlíkovými atómami naviazaným medzi sebou alebo na atómy vodíku (C–C; C–H). Druhá zložka s väzbovou energiou 286,17 eV predstavuje atómy uhlíka naviazané jednoduchou väzbou na kyslík (C–O). Zložka centrovaná pri 287,63 eV predstavuje atómy uhlíka naviazané na kyslík dvojitou väzbou (C=O), ktorá je pripisovaná karbonylovým funkčným skupinám. Naopak posledná zložka v spektre C 1s, lokalizovaná pri väzbovej energii 288,93 eV korešponduje s atómami uhlíka naviazanými jednoduchou a zároveň dvojitou väzbou na atómy kyslíka (O–C=O), pričom táto zložka je pripisovaná karboxylovým funkčným skupinám. Vzhľadom na fakt, že sa jedná o povrchovú metódu, môže dôjsť k vzdušnej kontaminácii vzorky. Predložené charakterizované väzobné formy uhlíka by mohli predstavovať klasickú kontamináciu adsorpciou vzdušného CO<sub>2</sub>, ale práve menej výrazná intenzita orbitálu 1s u dusíku nemôže byť vysvetlená takouto kontamináciou a dokazuje prítomnosť organických zlúčenín. Taktiež v publikácii [79] autori prezentujú výsledky experimentov, ktoré ukazujú, že adsorpcia vzdušného CO<sub>2</sub> nijak neovplyvnila XPS spektrum pôdneho materiálu. Predložené výsledky sú navyše podporené FTIR analýzou, kde boli v spektre izolovaného pôdneho gélu lokalizované absorpčné pásy zodpovedajúce popisovaným funkčným skupinám.



**Obrázok 22:** grafické znázornenie dekonvolúcie signálu odpovedajúceho orbitálu N 1s (červená krivka predstavuje surové dáta, čierna krivka nafitovanú krivku)

Dekonvolúciou intenzity 1s orbitálu u N boli získané dve zložky, pričom grafické znázornenie je zobrazené na *Obrázku 22*. Prvá, nachádzajúca sa pri väzbovej energii 400,20 eV, je pripisovaná aromatickému dusíku, zahŕňajúc imíny, dusík v heterocykloch a aromatické amíny. Druhá zložka pri 402,49 eV zodpovedá dusíku mikrobiálneho pôvodu v jednoduchých aminokyselinách, ktoré nie sú humínového pôvodu, ale sú odrazom prebiehajúceho života v pôde. Tieto výsledky poskytujú dobrú charakterizáciu vzorky pôdneho gélu a sú v zhode s výsledkami iných autorov, ktorí analyzovali pomocou XPS humínové látky [80,81,82] alebo pôdne materiály [79,83,84].

Na záver teda možno konštatovať, že metóda XPS je vhodná a schopná výbornej charakterizácie vzoriek izolovaného pôdneho gélu. Poskytuje informácie tak ako o elementárnom zložení anorganickej časti pôdneho gélu, tak aj o povahe a štruktúre organickej zložky.

#### 4.7 Optická emisná spektroskopia s indukčne viazaným plazmatom

Pomocou optickej emisnej spektroskopie s indukčne viazaným plazmatom boli stanovené celkové množstvá vybraných mikro a makroprvkov nachádzajúcich sa v pôdnej matrici a vo vzorke izolovaného pôdneho gélu. Stanovenie bolo prevedené pomocou extrakcie činidlom Mehlich 3. Výsledky pre pôdnu matricu a pre pôdny gél boli následne porovnané pre bližšie pochopenie procesu izolácie pôdneho gélu, vzhľadom na fakt, že prípadné rozdiely v obsahoch jednotlivých prvkov by naznačovali isté charakteristické črty pri izolácii pôdneho gélu z pôdnej matrice. Výsledky sú zobrazené v *Tabuľke 15* a v *Tabuľke 16*. Z makroprvkov je pôdna matrica charakterizovaná najvyšším zastúpením vápniku a menšími podielmi horčíku a fosforu. Stanovenie draslíku a sodíku bolo sprevádzané komplikáciami vyplývajúcimi z použitého extrakčného činidla. Hodnoty pre pôdny gél sú mierne vyššie, čo môže byť spôsobené schopnosťou HL viazať tieto prvky, napríklad u vápniku vo forme vápenatých humátov, ktoré majú priaznivé účinky pre príjem živín a rast rastlín.

**Tabuľka 15:** stanovené absolútne množstvá vybraných makroprvkov nachádzajúcich sa vo vzorke pôdnej matrice a vo vzorke izolovaného pôdneho gélu

	w (mg/g)	
	pôda	pôdny gél
Ca	7,19	8,73
Mg	0,32	0,42
P	0,05	0,19

Pri analýze mikroprvkov si možno povšimnúť vyššieho obsahu hliníku, ktorý sa uvoľňuje v pôde pri nižších hodnotách pH. Ďalej je badateľný vyšší obsah železa a mangánu, čo sú prirodzené prvky vyskytujúce sa v pôde. Pri porovnaní s výsledkami pôdneho gélu je možné pozorovať mierne zvýšenie obsahu spomínaných prvkov. Tento jav je pravdepodobne spôsobený schopnosťou HL vytvárať s danými prvkami komplexy. Komplexné reakcie s hliníkom napomáhajú k zníženiu ďalšieho transportu v pôdnom ekosystéme [85,86]. Ďalšie mikroprvky sú zastúpené len v menších množstvách, no za spomenutie stojí porovnanie

výsledkov z pôdnej matrice a pôdneho gélu pri zinku, medi a nikle. Pri izolácii pôdneho gélu došlo k výraznejšiemu navýšeniu obsahu spomínaných prvkov. HL sú schopné tieto prvky viazať do stabilných foriem a transportovať ich do pôdneho gélu pri izolácii z pôdnej matrice. Mierny pokles hodnoty obsahu kadmia vo vzorke pôdneho gélu môže byť zapríčinený práve faktom, že kadmium vytvára s HL komplexy, ktoré sú ale menej stabilné ako komplexy s meďou, či olovom.

**Tabuľka 16:** stanovené absolútne množstvá vybraných mikroprvkov nachádzajúcich sa vo vzorke pôdnej matrice a vo vzorke izolovaného pôdneho gélu

	w (mg/g) · 10 <sup>-3</sup>	
	pôda	pôdny gél
Al	1197,98	3365,17
Cd	0,05	0,02
Co	2,89	4,85
Cr	0,28	3,35
Cu	0,41	8,92
Fe	374,33	1986,35
Mn	305,01	478,66
Ni	3,82	12,14
Pb	0,55	1,99
Zn	1,96	48,82

Logicky teda možno konštatovať, že pri izolácii pôdneho gélu, ktorého organická matrica by mala byť zložená primárne z humínových látok, dochádza taktiež k separácii naviazaných anorganických kationov. Tieto výsledky potvrdzujú teórie, že izolovaný pôdny gél pozostáva z humínovej matrice a predstavujú dobrú charakterizáciu jeho zloženia.

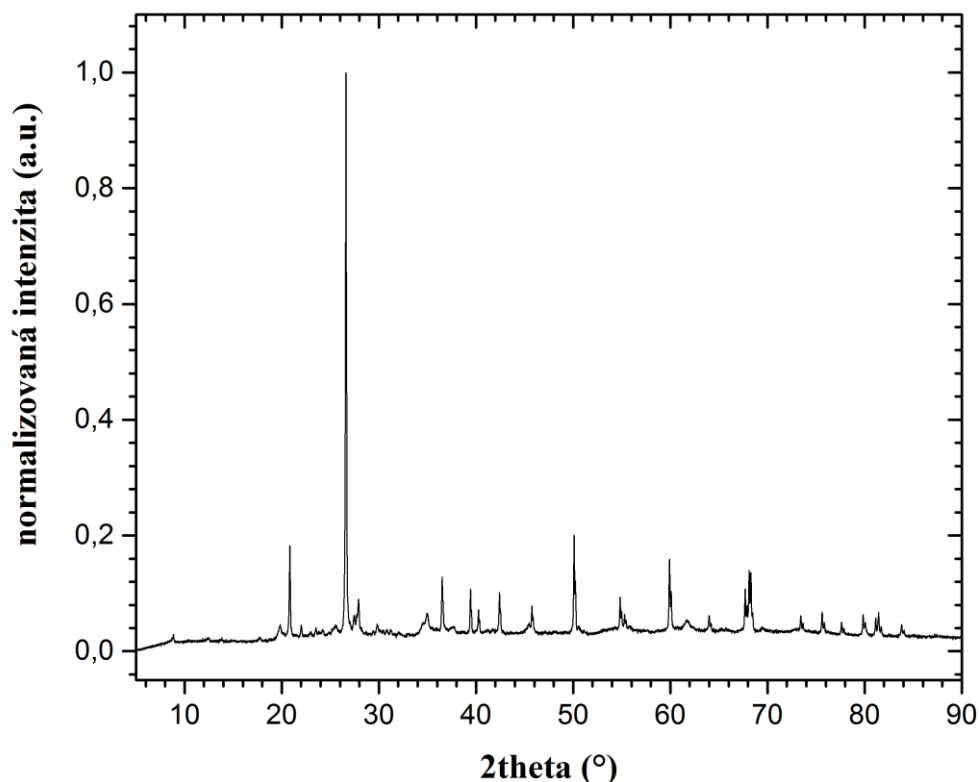
#### 4.8 Röntgenová difrakcia

Röntgenová difrakcia predstavuje metódu pre stanovenie štruktúrneho a fázového zloženia látok kryštalického charakteru. Táto analýza je založená na interakcii röntgenového žiarenia s elektrónmi atómov. V kryštalickej fáze dochádza vďaka pravidelnému usporiadaniu atómov k interferencii rozptýleného žiarenia a k vzniku difrakčných maxím. Tieto maximá sú charakteristické pre atómy podľa ich druhu a usporiadania. Samotné pozorovanie pôdneho gélu pri izolácii, výsledky z ďalších analýz, ako aj práce iných autorov, predpovedajú prítomnosť minerálov vo vzorke izolovaného pôdneho gélu. Tie sú inkorporované do organickej gélovej matrice a vyplavené spolu s gélom pri jeho izolácii. Minerálna zložka tvorí majoritný podiel z celkovej hmotnosti vysušeného pôdneho gélu, preto je dôležitá jej charakterizácia a určenie presného mineralogického zloženia.

**Tabuľka 17:** zastúpenie jednotlivých kryštalických foriem získané pomocou XRD analýzy

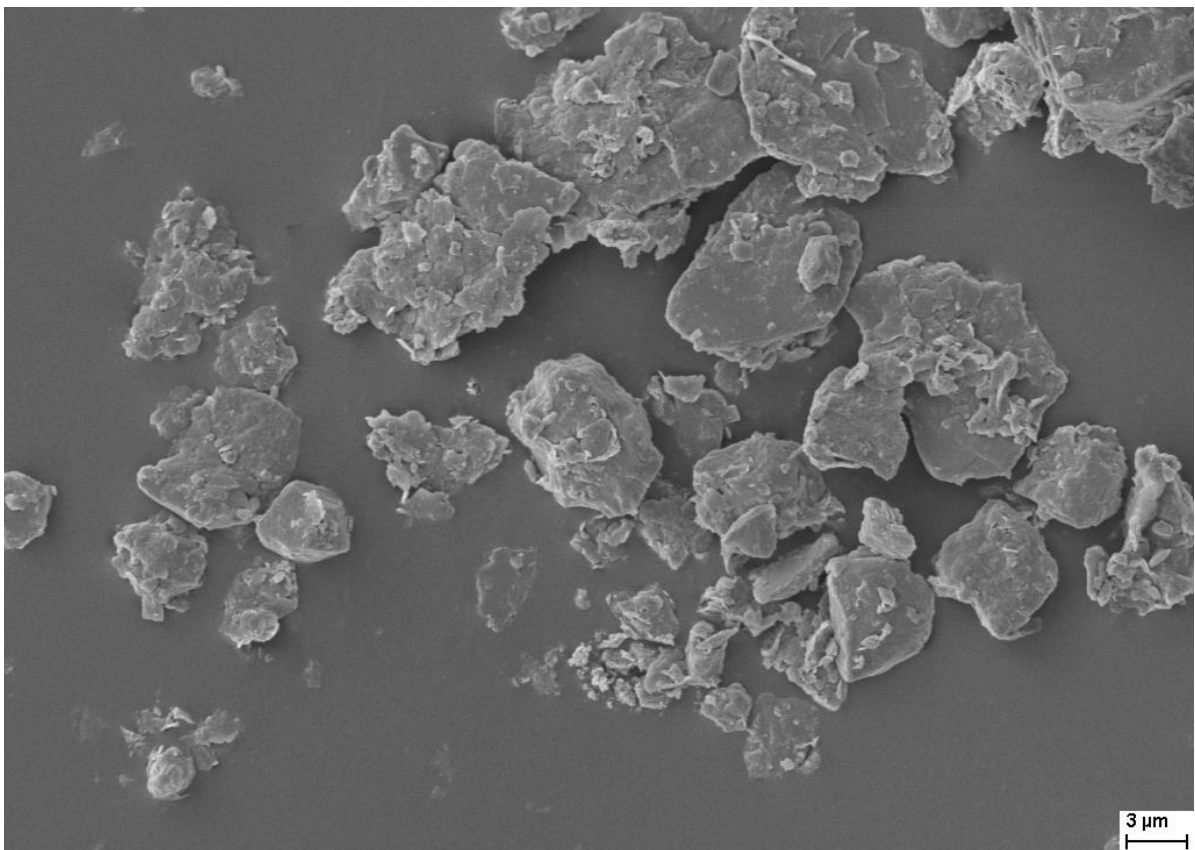
	minerál	hmotnostný podiel (%)
kremeň	SiO <sub>2</sub>	61
muskovit	KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	15
albit	(Na <sub>0,98</sub> Ca <sub>0,02</sub> )(Al <sub>1,02</sub> Si <sub>2,98</sub> O <sub>8</sub> )	11
ortoklas	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	10
kaolinit	Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub>	2
kalcit	Ca(CO <sub>3</sub> )	1

Pomocou difrakčnej analýzy bol získaný difrakčný obrazec, ktorý je zobrazený na *Obrázku 23*. Namerané dáta boli spracované za pomoci knižnice spektier a maximá boli priradené k príslušným minerálom. Výsledné zloženie je zobrazené v *Tabuľke 17*, pričom z nameraných a spracovaných dát je zrejmé, že medzi hlavných zástupcov minerálnych častíc v pôdnom géli izolovanom z modálnej hnedozeme patria minerály z rodiny silikátov, skupiny živcov a fľové minerály. Majoritný podiel reprezentuje kremeň, ktorý je obsiahnutý až v 61 %. Tieto výsledky nepredstavujú žiadne prekvapenie vzhľadom na fakt, že až 90 % zemskej kôry je tvorených práve silikátovými minerálmi, a teda je logické, že sa budú nachádzať v pôde. Výsledky taktiež dobre korelujú s odbornou literatúrou a sú v dobrej zhode s ďalšími analýzami, ako napríklad SEM [87,88].

**Obrázok 23:** grafické znázornenie XRD analýzy pre vzorku izolovaného pôdneho gélu z pôdnej matrice hnedozem; závislosť normalizovanej intenzity na pozícii uhlu 2theta

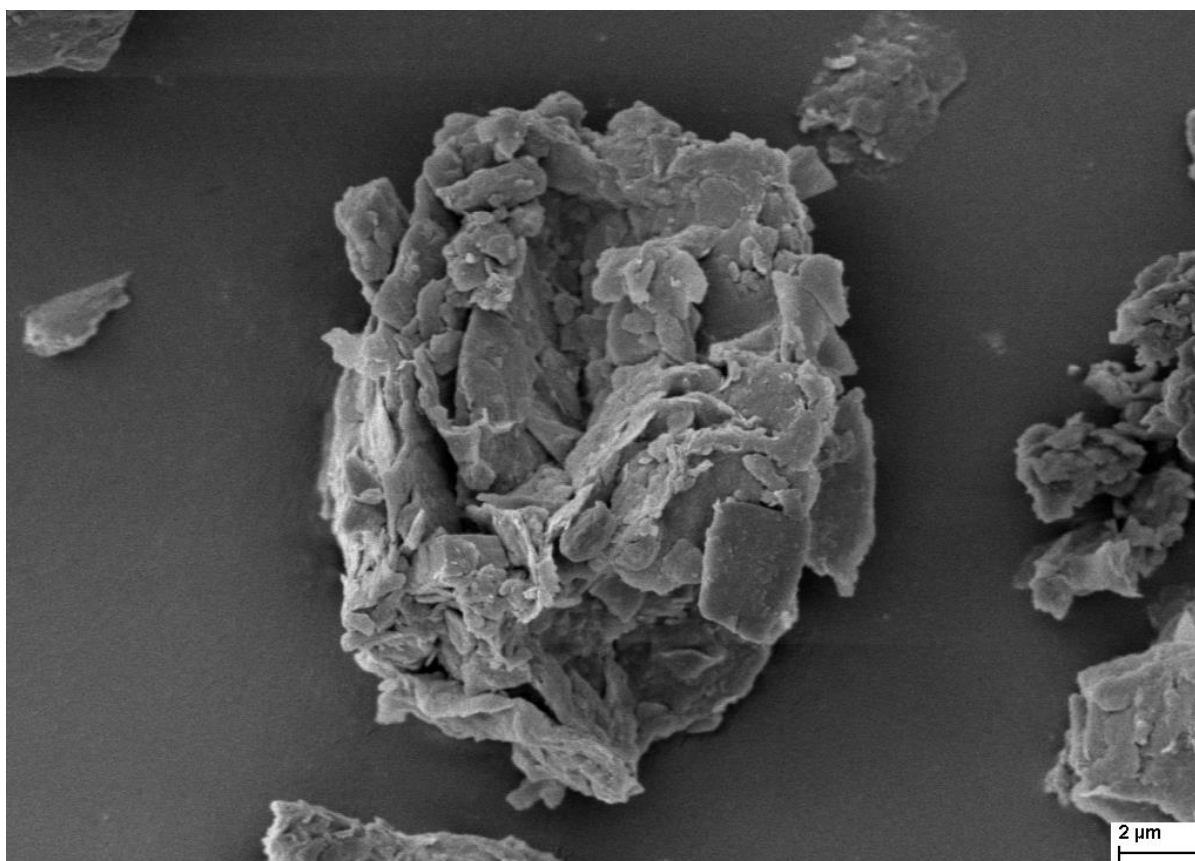
## 4.9 Analýza pomocou SEM

Skenovacia elektrónová mikroskopia v štúdiách pôdneho gélu [56,59,89] patrí medzi základné charakteristiky. V našej diplomovej práci bola preto taktiež použitá analýza SEM na študovanie morfológie izolovanej vzorky pôdneho gélu a pre bližšie pochopenie jeho zloženia. Z publikácií [58,59] sme predpokladali, že izolovaný pôdny gél bude pozostávať z pôdnych minerálnych častíc viazaných v humínovej matici. Ako je ale spomínané skupinou autorov okolo Fedotova [62], humínová matica je v SEM analýze neviditeľná, respektíve semitransparentná pre elektróny. Na *Obrázku 24* a *Obrázku 25* sú zobrazené SEM fotografie analyzovanej vzorky izolovaného pôdneho gélu, z ktorých možno konštatovať, že vzorka pozostáva z minerálnych častíc o veľkosti niekoľko jednotiek mikrometrov. Tieto častice sú pokryté vrstvami humínovej matrice, ktorá je viditeľná vo forme jemných zhlukov, ktoré sú bezprostredne na povrchu minerálnych častíc. K vzniku týchto zhlukov humínovej matrice došlo pri procese sušenia danej vzorky, kedy dochádzalo k zmršťovaniu a potrhaniu inak súvislej organickej matrice, ktorou boli minerálne častice pokryté. Ďalej sa teda možno domnievať, že priestor medzi minerálnymi časticami bol vyplnený čisto humínovou maticou, ktorá ale na elektrónovom mikroskope nie je viditeľná. Autori v [90] uvažujú, že v týchto oblastiach existuje humínová matica samostatne, zatiaľ čo v iných môže byť vystužená časticami pôdnych minerálov.



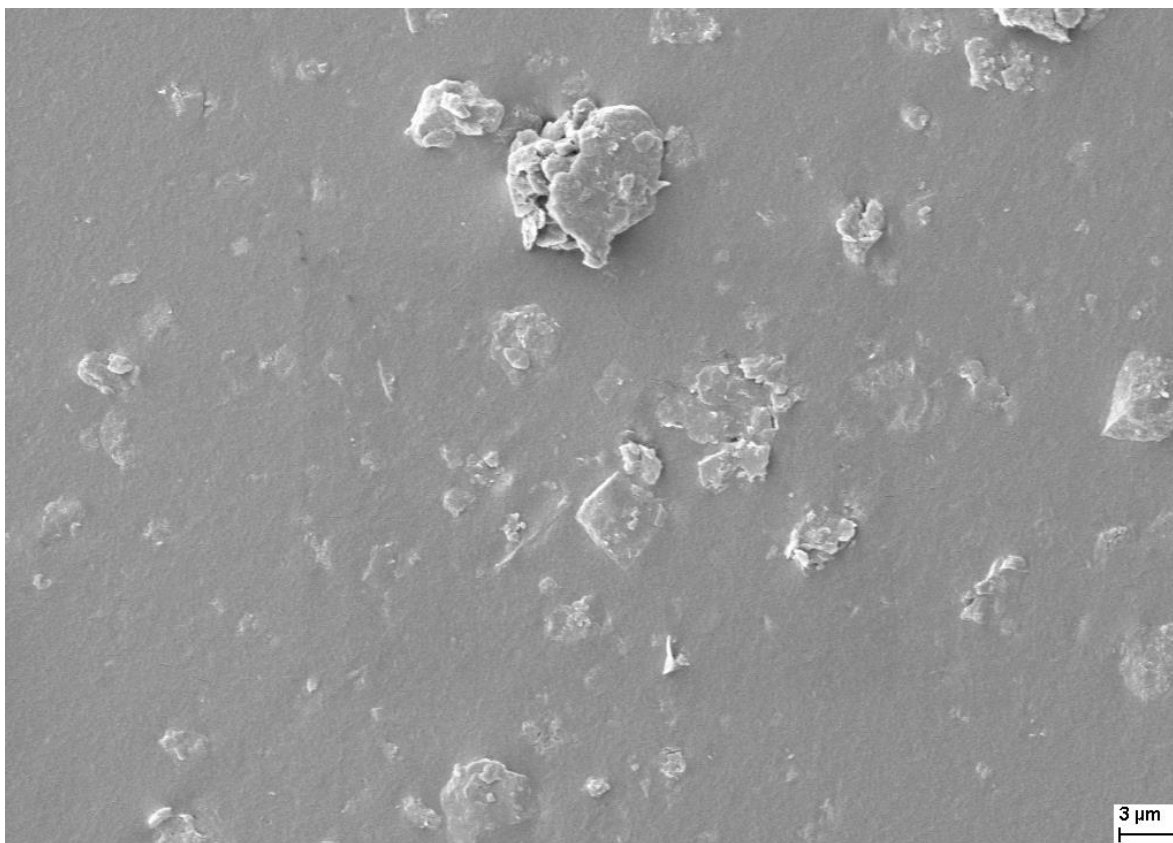
**Obrázok 24:** SEM fotografia vzorky izolovaného pôdneho gélu pri priblížení 5 000; častice minerálov, na ktorých sú pozorovateľné pozostatky z humínovej matrice pôdneho gélu



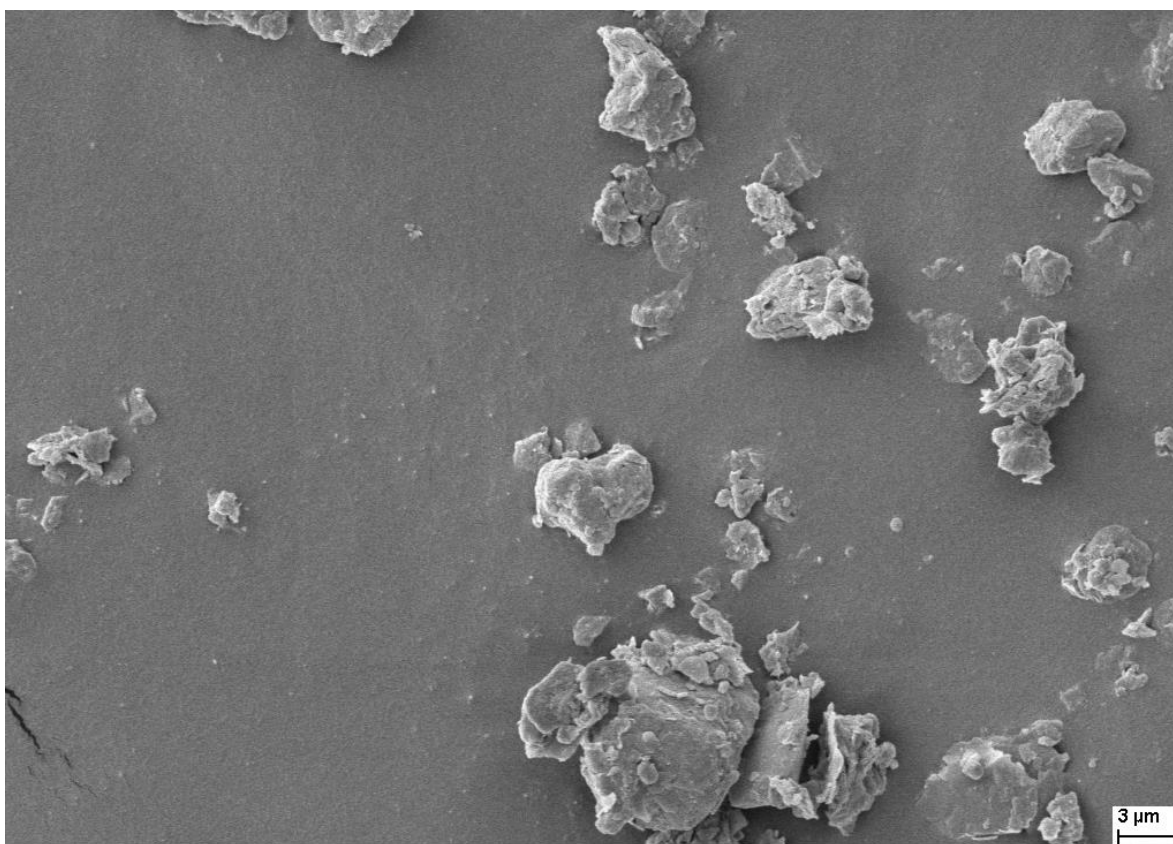


**Obrázok 25:** SEM fotografia vzorky izolovaného pôdneho gélu pri priblížení 10 000; častica minerálu pokrytá zhlukmi humínovej matrice pôdneho gélu

Na základe publikácie [91] bol prevedený experiment, kedy samotná pôdna matrica bola modifikovaná látkou tenzidu. Bližší postup je popísaný v kapitole 3.4.10 *Analýza pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu*. Z takto modifikovanej pôdy bol klasickým spôsobom izolovaný pôdny gél, ktorý bol sledovaný pomocou SEM. Výsledná fotografia je zobrazená na *Obrázku 26*, pričom je k nej pridaná na porovnanie fotografia pôdneho gélu, s podobným obsahom minerálnych častíc, izolovaného z pôdnej matrice, ktorá modifikovaná nebola (*Obrázku 27*). Na fotografiách z modifikovanej pôdnej matrice si možno povšimnúť menej výrazných svetlých zón medzi hrubými časticami minerálov. Tieto miesta by mohli predstavovať samotnú humínovú matricu, ktorá za bežných okolností nie je na SEM viditeľná, no pri modifikácii by malo dôjsť k nanoštrukturalnej reorganizácii a začleneniu molekúl tenzidu do supramolekulárnej organizácie HL. Výsledkom popísaného javu je vznik novej fázy viditeľnej na SEM fotografii. Z pozorovaní je možné taktiež konštatovať, že častice v pôdnom géli z modifikovanej pôdnej matrice boli väčšie a mali viac zaoblené tvary ako častice z pôdnej matrice, ktorá nebola modifikovaná. To môže byť práve taktiež zapríčinené štruktúrnym preskupením HL a vznikom novej fázy.



**Obrázok 26:** SEM fotografia vzorky pôdneho gélu izolovaného z pôdnej matrice modifikovanej roztokom tenzidu Tween 80 o koncentrácii  $6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pri priblížení 5 000



**Obrázok 27:** SEM fotografia vzorky pôdneho gélu izolovaného z pôdnej matrice, ktorá modifikovaná nebola (priblíženie 5 000)

Pomocou elektrónovej mikroskopie bolo ďalej stanovené prvkové zastúpenie vo vzorke izolovaného pôdneho gélu. Výsledné hodnoty sú zobrazené v *Tabuľke 18*. Vzorke je zložená majoritne z kremíku, čo bolo potvrdené taktiež u XRD a FTIR analýz, ďalej v menších množstvách zo železa, sodíku, horčíku, hliníku, draslíku a vápniku. Tieto výsledky nepredstavujú žiadne prekvapenie, nakoľko sa jedná o bežné prvky obsiahnuté v pôdnych matriciach. Hodnoty obsahu uhlíku nie sú relevantné, pretože samotná vzorka bola pri analýze upevnená na uhlíkovej páske, čo môže hodnoty skresľovať.

**Tabuľka 18:** prvkové zastúpenie vo vzorke izolovaného pôdneho gélu vyjadrené v hmotnostných percentách získané pomocou SEM

prvok	hm. %
C	14,92
O	42,42
Na	0,34
Mg	0,68
Al	7,81
Si	24,44
K	3,97
Ca	0,65
Ti	0,34
Fe	4,42

## 5 ZÁVER

Predložená diplomová práca sa zaoberá problematikou pôdnych gélov, ich izoláciou a následnou charakterizáciou pomocou termických a spektroskopických metód. Okrem toho bola študovaná topografia izolovaných pôdnych gélov pomocou elektrónovej mikroskopie. Pôdny gél predstavuje zaujímavú neprebádanú zložku pôdy, ktorá je zložená z organickej matrice a anorganických častíc minerálov, pričom jeho organická matrica je primárne zostavená z humínových látok. Samotná izolácia pôdneho gélu je prevádzaná len za pomoci vody. Práve preto predstavuje tento proces perspektívnu metódu pre štúdium humínových látok v prirodzene vyskytujúcej sa podobe. Štúdium izolovaných pôdnych gélov dokáže poskytnúť dôležité informácie o humínových látkach, pričom v tomto prípade nemožno tvrdiť, že by dochádzalo pri izolácii k ich zmenám, tak ako pri izolácii HL pomocou rôznych extrakčných činidiel. Z tohto dôvodu predstavuje štúdium HL skrz izolovaný pôdny gél inovatívny prístup k týmto biomolekulám.

V teoretickej časti našej diplomovej práce je najskôr venovaná pozornosť pôde – jej zloženiu, štruktúre a vzniku. Táto časť je dôležitá pre uvedenie do problematiky a porozumenie pôde ako celku. Ďalej je rozoberaná špecifická zložka pôdy – humínové látky. Humínové látky predstavujú náš hlavný objekt skúmania a práve preto je dopodrobna popísaná ich štruktúra, vznik a využitie. V poslednej časti je popísaná problematika vzniku a štruktúry pôdneho gélu. Táto časť zakončuje komplexný pohľad na študovanú tému a predstavuje mostík medzi teoretickou a experimentálnou časťou.

V experimentálnej časti bol kladený dôraz na charakterizáciu izolovaných gélových štruktúr, ktoré vznikli na hladine vody, ak bola pôdna matrica kapilárne zvlhčená, po čom bola hladina vody zdvihnutá nad vzorku pôdnej matrice. Postup izolácie pôdneho gélu použitý v našej práci predstavuje klasickú metódu, ktorá bola popísaná už pred 50 rokmi. Bližšia charakterizácia takto izolovaného pôdneho gélu nám poskytuje dôležité informácie o jeho štruktúre a vlastnostiach. Ako bolo už spomínané, jeho zloženie si možno predstaviť ako častice minerálov o veľkosti niekoľko mikrometrov, ktoré sú obalené a viazané v organickej gélovej matrici. Táto matrica pozostáva primárne z humínových látok. Z tohto dôvodu bola prevedená fyzikálne chemická charakterizácia humínových látok obsiahnutých vo vzorke izolovaného pôdneho gélu. Navyše bola podrobená analýze jeho anorganická zložka, ktorá predstavuje nemenej dôležitú súčasť.

Pomocou elementárnej analýzy spolu s termogravimetrickou analýzou boli stanovené množstvá biogénnych prvkov, vlhkosť a nespáliteľný podiel pre pôdnu matricu a z nej izolovaný pôdny gél. Z týchto dát boli vypočítané atómové pomery H/C a O/C, ktoré sú používané na predikciu určitých vlastností skúmaných látok. Vzorka izolovaného pôdneho gélu bola charakterizovaná nižšími hodnotami týchto atómových pomerov, čo môže byť spôsobené zakoncentrovaním HL v pôdnom géli pri ich izolácii z pôdnej matrice, pričom humínové látky sú všeobecne charakteristické svojou vysokou mierou aromaticity.

Predložené UV/Vis spektrum vzorky izolovaného pôdneho gélu vykazuje vysokú podobnosť so spektrom humínových látok. Táto podobnosť a výsledky z ďalších analýz nás viedli ku stanoveniu absorpčných koeficientov  $E_{ET}/E_{BZ}$ ,  $E_2/E_3$  a  $E_2/E_4$ , ktoré sú využívané k predpovedaniu vlastností humínových látok. Dôležitejšie informácie o funkčných skupinách

obsiahnutých v organickej matrici izolovaného pôdneho gélu boli získané pomocou FTIR spektroskopie. Sťaženie interpretácie infračerveného spektra pôdneho gélu vyplývajúce z prekryvu absorpčných pásov jednotlivých funkčných skupín bolo vyriešené dekonvolúciou pomocou programu *OriginPro2019b*. Tento proces dekonvolúcie poskytol možnosť bližšej identifikácie špecifických absorpčných pásov, čo viedlo k detailnému popisu štruktúry organickej matrice pôdneho gélu. Tieto výsledky boli navyše podporené závermi z XPS analýzy. V XPS spektre izolovaného pôdneho gélu boli popísané rôznorodé signály pričom dôležité v našej práci boli práve intenzity pre orbitály C 1s a N 1s, ktoré boli rozložené na príspevky jednotlivých väzbových foriem. Pomocou spomínaných spektroskopických metód bola dopodrobna popísaná štruktúra organickej zložky izolovaného pôdneho gélu, pričom výsledky jednoznačne ukázali, že navrhnutá štruktúra pôdneho gélu je správna a možno teda vyvodit' záver, že humínové látky predstavujú primárnu zložku organickej matrice pôdneho gélu.

V ďalšom postupe bola analyzovaná anorganická zložka pôdneho gélu, ktorá je jeho neoddeliteľnou súčasťou a nemožno ju zanedbávať. Pomocou ICP-OES boli stanovené vybrané makro a mikroprvky v extrakte z pôdnej matrice a v extrakte z pôdneho gélu izolovaného z danej matrice. Tieto výsledky poskytli zaujímavé informácie pri ich porovnaní, kedy mohli byť pozorované zmeny obsahov jednotlivých prvkov v izolovanom pôdnom géli. Tieto rozdielnosti sme si v našej práci vysvetľovali práve tým, že HL sú schopné s určitými prvkami tvoriť stabilnejšie komplexy ako s inými. Pri separácii gélových filmov z pôdnej matrice dochádza k javu, kedy vyplavujúce sa HL viažu vo svojej štruktúre práve tieto prvky a z pôdnej matrice ich izolujú, čím dochádza k nárastu ich obsahu.

Kryštalografické zloženie anorganickej zložky pôdneho gélu bolo popísané pomocou XRD. Výsledky nepredstavovali žiadne prekvapenie, majoritný podiel kremeňa bol potvrdený taktiež vysokým obsahom kremíka pri prvkovej analýze pomocou SEM. Veľmi prínosné poznatky boli získané pomocou skúmania topografie povrchu izolovaných pôdnych gélov na elektrónovom mikroskope. Táto analýza poskytla ostré a presné fotografie minerálnych častíc, ktoré boli obalené zhlukmi HL. Tieto zhluky vznikli pri samotnom sušení, kedy vplyvom straty vody dochádzalo k zmršťovaniu a roztrhaniu inak celistvej organickej matrice. Najviac bola overená prítomnosť humínovej matrice pri izolácii pôdneho gélu z modifikovanej pôdnej vzorky tenzidom Tween 80. Pri modifikácii došlo k preusporiadaniu supramolekúl HL a k vzniku novej fázy, ktorá bola čiastočne viditeľná na SEM fotografii.

Výsledky tejto diplomovej práce poskytujú dobrú charakterizáciu a popis štruktúry izolovaného pôdneho gélu a je možno na nich stavať v ďalšom hlbšom výskume tejto zaujímavej pôdnej koloidnej zložky.

## 6 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY A ZDROJOV

- [1] HARTEMINK, A.E. *The definition of soil since the early 1800s* [online]. Elsevier, 2016, 2016, , 73-126 [cit. 2022-01-05]. *Advances in Agronomy*. ISBN 9780128046920. Dostupné z: doi:10.1016/bs.agron.2015.12.001
- [2] Definice půdy. *Ministerstvo životního prostředí* [online]. Praha: MZP, © 2008–2020 [cit. 2022-01-05]. Dostupné z: [https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/definice\\_pudy/\\$FILE/OOHPP-Definice\\_pudy-20080820.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/definice_pudy/$FILE/OOHPP-Definice_pudy-20080820.pdf)
- [3] VAN ES, Harold. A New Definition of Soil. *CSA News* [online]. 2017, **62**(10), 20-21 [cit. 2022-01-05]. ISSN 15299163. Dostupné z: doi:10.2134/csa2017.62.1016
- [4] SPARKS, Donald L. *Fundamentals of Soil Chemistry* [online]. [cit. 2021-7-9]. Dostupné z: doi:doi.org/10.1002/9781119300762
- [5] SCHAEZTL, Randall J. a Sharon ANDERSON. *Soils: Genesis and geomorphology*. New York: Cambridge University Press, 2005. ISBN 9780521812016.
- [6] BRONICK, C.J. a R. LAL. Soil structure and management: a review. *Geoderma* [online]. 2005, **124**(1-2), 3-22 [cit. 2021-11-27]. ISSN 00167061. Dostupné z: doi:10.1016/j.geoderma.2004.03.005
- [7] Soil profile. In: [https://commons.wikimedia.org/wiki/Main\\_Page](https://commons.wikimedia.org/wiki/Main_Page) [online]. San Francisco: Wikimedia Foundation, 2004, 2021 [cit. 2022-05-01]. Dostupné z: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Soil\\_profile.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Soil_profile.svg)
- [8] P.M. HUANG, P.M., Y. LI a M.E. SUMNER. Soil structure. *Handbook of Soil Sciences: Properties and Processes*. 2nd Ed. Florida: CRC Press, 2011, s. 1-14. ISBN 9781439803066.
- [9] MIEDEMA, Rienk. *Applications of Micromorphology of Relevance to Agronomy* [online]. Elsevier, 1997, 1997, , 119-169 [cit. 2021-11-27]. *Advances in Agronomy*. ISBN 9780120007592. Dostupné z: doi:10.1016/S0065-2113(08)60054-1
- [10] Examination and Description of Soil Profiles. SOIL SCIENCE DIVISION STAFF. *Soil Survey Manual* [online]. No. 18. Washington, D.C.: Government Printing Office, 2017, s. 83-230 [cit. 2021-12-01]. ISBN 9788172336004. Dostupné z: <https://www.iec.cat/mapasols/DocuInteres/PDF/Libre50.pdf>
- [11] Concepts of Basic Soil Science. DANIELS, W.L a K.C. HAERING. *The Mid-Atlantic Nutrient Management Handbook* [online]. Virginia: Virginia Cooperative Extension Service, 2015, s. 31-52 [cit. 2021-12-01]. Dostupné z: <http://www.soilphysics.okstate.edu/teaching/soil-4683/references/concepts%20of%20basic%20soil%20science.pdf>
- [12] YOLCUBAL, I., M.L. BRUSSEAU, J.F. ARTIOLA, P. WIERENGA a L.G. WILSON. ENVIRONMENTAL PHYSICAL PROPERTIES AND PROCESSES. *Environmental Monitoring and Characterization* [online]. Elsevier,

- 2004, 2004, , 207-239 [cit. 2021-12-02]. ISBN 9780120644773. Dostupné z: doi:10.1016/B978-012064477-3/50014-X
- [13] *Morfogenetický klasifikačný systém pôd Slovenska: bazálna referenčná taxonómia*. 2. uprav. vyd. Bratislava: Výskumný ústav pôdoznanectva a ochrany pôdy NPPC, 2014. ISBN 978-80-8163-005-7.
- [14] Soil texture. *Soil Science Society of America* [online]. Madison, ©2021 [cit. 2021-12-02]. Dostupné z: <https://www.soils4teachers.org/files/s4t/lessons/soil-texture.pdf>
- [15] *Taxonomický klasifikační systém půd ČR* [online]. Němeček, 2004 [cit. 2021-7-9]. Dostupné z: <https://klasifikace.pedologie.czu.cz/>
- [16] VAN BREEMEN, N. Chapter 2 The formation of soils. *Vital Soil - Function, Value and Properties* [online]. Elsevier, 2004, 2004, , 21-40 [cit. 2021-7-10]. Developments in Soil Science. ISBN 9780444517722. Dostupné z: doi:10.1016/S0166-2481(04)80006-0
- [17] LANÍK, Josef a Jan HALADA. *Kniha o půdě*. Praha: Státní zemědělské nakladatelství, 1960. Zemědělská výroba.
- [18] FEDDEMA, J.J. a T.C. MEIERDING. Marble weathering and air pollution in Philadelphia. *Atmospheric Environment (1967)* [online]. 1987, **21**(1), 143-157 [cit. 2021-8-3]. ISSN 00046981. Dostupné z: doi:10.1016/0004-6981(87)90279-4
- [19] MURTON, J. B., R. PETERSON a J.-C. OZOUF. Bedrock Fracture by Ice Segregation in Cold Regions. *Science* [online]. 2006, **314**(5802), 1127-1129 [cit. 2021-8-3]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1132127
- [20] HALL, Kevin. The role of thermal stress fatigue in the breakdown of rock in cold regions. *Geomorphology* [online]. 1999, **31**(1-4), 47-63 [cit. 2021-7-10]. ISSN 0169555X. Dostupné z: doi:10.1016/S0169-555X(99)00072-0
- [21] VAN BREEMEN, Nico a Peter BUURMAN. *Soil formation* [online]. Second Edition. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002 [cit. 2021-8-9]. ISBN 0-306-48163-4. Dostupné z: <https://link.springer.com/book/10.1007/0-306-48163-4>
- [22] BOGGS, Sam. *Principles of sedimentology and stratigraphy* [online]. Fourth Edition. Columbus: Merrill Pub. Co., c1987 [cit. 2021-8-9]. ISBN 06-752-0487-9. Dostupné z: [http://www.science.earthjay.com/instruction/HSU/2015\\_fall/GEOL\\_332/SedimentologyStratigraphy4e.pdf](http://www.science.earthjay.com/instruction/HSU/2015_fall/GEOL_332/SedimentologyStratigraphy4e.pdf)
- [23] BLAND, Will a David ROLLS. *Weathering: An Introduction to the Scientific Principles* [online]. New York: Routledge, 1998 [cit. 2021-9-28]. ISBN 987-0-340-67744-5. Dostupné z: [https://books.google.co.in/books?id=F1sfDAAAQBAJ&hl=sk&source=gbs\\_navlinks\\_s](https://books.google.co.in/books?id=F1sfDAAAQBAJ&hl=sk&source=gbs_navlinks_s)

- [24] PLAN, Lukas. Factors controlling carbonate dissolution rates quantified in a field test in the Austrian alps. *Geomorphology* [online]. 2005, **68**(3-4), 201-212 [cit. 2021-8-12]. ISSN 0169555X. Dostupné z: doi:10.1016/j.geomorph.2004.11.014
- [25] CALVARUSO, Christophe, Marie-Pierre TURPAULT a Pascale FREY-KLETT. Root-Associated Bacteria Contribute to Mineral Weathering and to Mineral Nutrition in Trees: a Budgeting Analysis. *Applied and Environmental Microbiology* [online]. 2006, **72**(2), 1258-1266 [cit. 2021-7-10]. ISSN 0099-2240. Dostupné z: doi:10.1128/AEM.72.2.1258-1266.2006
- [26] TAN, Kim H. *Humic matter in soil and the environment: principles and controversies*. New York: Marcel Dekker, c2003. ISBN 08-247-4272-9.
- [27] KONONOVA, M.M. *Soil Organic Matter: Its Nature, Its Role in Soil Formation and in Soil Fertility* [online]. 2nd Edition. Pergamon, 1966 [cit. 2022-02-08]. ISBN 9781483185682. Dostupné z: [https://books.google.cz/books?id=ExjLBAAAQBAJ&dq=soil+organic+matter&lr=&source=gbs\\_navlinks\\_s](https://books.google.cz/books?id=ExjLBAAAQBAJ&dq=soil+organic+matter&lr=&source=gbs_navlinks_s)
- [28] JONES, Malcolm N. a Nicholas D. BRYAN. Colloidal properties of humic substances. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 1998, **78**(1), 1-48 [cit. 2022-02-11]. DOI: 10.1016/S0001-8686(98)00058-X. ISSN 00018686. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000186869800058X>
- [29] SKYBOVÁ, M., *Humínové kyseliny – prínos pre environmentálny výzkum*, Acta Montanistica Slovaca, 2006, vol. 11, s. 362-366. ISSN 1335-1788.
- [30] TAN, Kim H. *Humic matter in soil and the environment: principles and controversies*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, c2014. Books in soils, plants, and the environment. ISBN 978-148-2234-459.
- [31] FLAIG, Wolfgang. An introductory review on humic substances: aspects of research on their genesis, their physical and chemical properties, and their effect on organisms. In: *Humic Substances. Their Structure and Function in Biosphere*, D. Povoledo and H. L. Golterman. Meeting, Nieuwersluis, The Netherlands, May 29-31, 1972. Publishing and Documentation, 1975, Wageningen, The Netherlands
- [32] ZIECHMANN, W. *Humic substances*. Mannheim: Wissenschaftsverlag, 1994. ISBN 9783860256541.
- [33] SCHULTEN, H. -R. a M. SCHNITZER. A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften* [online]. 1993, **80**(1), 29-30 [cit. 2020-02-28]. DOI: 10.1007/BF01139754. ISSN 0028-1042. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF01139754>
- [34] SCHULTEN, H.-R. Models of Humic Structures: Association of Humic Acids and Organic Matter in Soils and Water. *Humic Substances and Chemical Contaminants* [online]. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 2001, 2015-11-02, 73-87 [cit. 2022-02-13]. ISBN 9780891188759. Dostupné z: doi:10.2136/2001.humicsubstances.c4



- [35] SCHULTEN, H.-R. New approaches to the molecular structure and properties of soil organic matter: Humic-, xenobiotic-, biological-, and mineral-bonds. *Soil Mineral-Organic Matter-Microorganism Interactions and Ecosystem Health, Dynamics, Mobility and Transformation of Pollutants and Nutrients* [online]. Elsevier, 2002, 2002, 351-381 [cit. 2022-02-13]. Developments in Soil Science. ISBN 9780444510396. Dostupné z: doi:10.1016/S0166-2481(02)80062-9
- [36] VESELÁ, L., M. KUBAL, J. KOZLER a P. INNEMANOVÁ. Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumulitu. *Chemické listy* [online]. 2005, 2005, **99**(10), 711-717 [cit. 2022-02-18]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/1987/1987>
- [37] DE MELO, Bruna Alice Gomes, Fernanda Lopes MOTTA a Maria Helena Andrade SANTANA. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2016, **62**, 967-974 [cit. 2022-02-18]. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2015.12.001
- [38] STEVENSON, F. J. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2nd ed. New York: Wiley, 1994. ISBN 978-0471594741.
- [39] SAAR, Robert A. a James H. WEBER. *Fulvic acid: modifier of metal-ion chemistry* [online]. 1982, **16**(9), 510A-517A [cit. 2022-02-18]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es00103a723
- [40] SAIZ-JIMENEZ, Cesaero. *Origin and chemical nature of soil organic matter*. Delft, 1988. PhD. Thesis, Technische Universiteit Delft.
- [41] PICCOLO, Alessandro. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Soil Science* [online]. Elsevier, 2002, **2001**(11), 57-134 [cit. 2022-02-26]. Advances in Agronomy. DOI: 10.1016/S0065-2113(02)75003-7. ISBN 9780120007936. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0065211302750037>
- [42] SUTTON, Rebecca a Garrison SPOSITO. Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY* [online]. 2005, **39**(23), 9009-9015 [cit. 2022-02-26]. DOI: 10.1021/es050778q. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es050778q>
- [43] PICCOLO, A. a P. CONTE. Molecular size of humic substances. Supramolecular associations versus macromolecular polymers. *Advances in Environmental Research* [online]. 2000, **3**(4), 508-521 [cit. 2022-02-26]. ISSN 10930191. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.625.2996&rep=rep1&type=pdf>
- [44] PICCOLO, A., S. NARDI a G. CONCHERI. Micelle-like conformation of humic substances as revealed by size exclusion chromatography. *Chemosphere* [online].

- 1996, **33**(4), 595-602 [cit. 2022-02-27]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/0045-6535(96)00210-X
- [45] SIMPSON, André J., William L. KINGERY, Michael H. HAYES, et al. Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment. *Naturwissenschaften* [online]. 2002, **89**(2), 84-88 [cit. 2022-02-27]. ISSN 0028-1042. Dostupné z: doi:10.1007/s00114-001-0293-8
- [46] VON WANDRUSZKA, Ray. Humic acids: Their detergent qualities and potential uses in pollution remediation. *Geochemical Transactions* [online]. 2000, **1**(2) [cit. 2022-02-27]. ISSN 1467-4866. Dostupné z: doi:10.1039/b001869o
- [47] WERSHAW, Robert L. A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water or sediment-water systems. *Journal of Contaminant Hydrology* [online]. 1986, **1**(1-2), 29-45 [cit. 2022-02-27]. ISSN 01697722. Dostupné z: doi:10.1016/0169-7722(86)90005-7
- [48] *Soil Humic Substances* [online]. Poľsko: Weber, 1997 [cit. 2022-02-28]. Dostupné z: <http://karnet.up.wroc.pl/~weber/humic.htm>
- [49] OUNI, Y., T. GHNAYA, F. MONTEMURRO, Ch. ABDELLY a A. LAKHDAR. The role of humic substances in mitigating the harmful effects of soil salinity and improve plant productivity. *International Journal of Plant Production* [online]. 2014, **8**(3), 353-374 [cit. 2022-02-28]. DOI: 10.22069/ijpp.2014.1614. Dostupné z: [http://ijpp.gau.ac.ir/article\\_1614\\_d21a65de0aebdbd39542c9ec32e92eda.pdf](http://ijpp.gau.ac.ir/article_1614_d21a65de0aebdbd39542c9ec32e92eda.pdf)
- [50] HARDIE, Alissa. *Pathways of abiotic humification as catalyzed by mineral colloids*. Saskatoon, 2008. PhD, Thesis. University of Saskatchewan, Department of Soil Science.
- [51] PENA-MENDEZ EM, HAVEL J, PATOCKA J. *Humic substances – compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine*. J Appl Biomed 2005; 3: 13–24.
- [52] O huminových látkách. *IHSS Česká republika* [online]. Brno, [2008] [cit. 2022-01-17]. Dostupné z: <http://ihss-cz.cz/o-huminovych-latkach.html>
- [53] Huminové látky. *Envi Produkt* [online]. Praha, c2019 [cit. 2022-01-17]. Dostupné z: <http://www.enviproduct.cz/huminove-latky>
- [54] BRZOZOWSKI T., DEMBINSKI A., KONTUREK S.: *Influence of Tolpa Peat Preparation on gastroprotection and on gastric and duodenal ulcers*. Acta Pol. Pharm. 51:103-107, 1994.
- [55] VAN RENSBURG, Constance E. J. The Antiinflammatory Properties of Humic Substances: A Mini Review. *Phytotherapy Research* [online]. 2015, 2021, **29**(6), 791-795 [cit. 2022-04-22]. ISSN 0951418X. Dostupné z: doi:10.1002/ptr.5319
- [56] FEDOTOV, G. N. a G. V. DOBROVOLSKII. Soil Gels and Their Research. *Doklady Biological Sciences* [online]. 2012, **444**(1), 169-172 [cit. 2021-02-12]. ISSN 0012-4966. Dostupné z: doi:10.1134/S0012496612030015

- [57] FEDOTOV, G. N. a T. F. RUDOMETKINA. The nature of organic substance from soil gel films. *Doklady Biological Sciences* [online]. 2013, **450**(1), 177-180 [cit. 2022-04-21]. ISSN 0012-4966. Dostupné z: doi:10.1134/S0012496613030198
- [58] FEDOTOV, G. N., Yu. D. TRET'YAKOV, G. V. DOBROVOL'SKII, V. I. PUTLYAEV, E. I. PAKHOMOV, A. A. FAN'KOVSKAYA a T. N. POCHATKOVA. Water resistance of soil aggregates and gel structures. *Doklady Chemistry* [online]. 2006, **411**(1), 215-218 [cit. 2021-7-12]. ISSN 0012-5008. Dostupné z: doi:10.1134/S0012500806110061
- [59] FEDOTOV, G. N. a S. A. SHOBA. Origin of gel films naturally rising in water from air-dry soils. *Moscow University Soil Science Bulletin* [online]. 2015, **70**(4), 147-152 [cit. 2022-04-21]. ISSN 0147-6874. Dostupné z: doi:10.3103/S0147687415040031
- [60] FEDOTOV, G. N., D. M. ITKIS, V. I. PUTLYAEV, G. G. OMEL'YANYUK a M. V. NIKULINA. Soil gels by atomic force microscopy. *Doklady Chemistry* [online]. 2008, **421**(1), 168-170 [cit. 2022-04-13]. ISSN 0012-5008. Dostupné z: doi:10.1134/S0012500808070045
- [61] FEDOTOV, G. N., Yu. D. TRET'YAKOV, V. K. IVANOV, A. I. KUKLIN, E. I. PAKHOMOV, A. Kh. ISLAMOV a T. N. POCHATKOVA. Fractal Colloidal Structures in Soils of Various Zonalities. *Doklady Chemistry* [online]. 2005, **405**(1-3), 240-242 [cit. 2022-04-21]. ISSN 0012-5008. Dostupné z: doi:10.1007/s10631-005-0081-7
- [62] FEDOTOV, G. N. a G. V. DOBROVOL'SKII. Possible ways of nanostructure development in soil gels. *Eurasian Soil Science* [online]. 2012, **45**(8), 811-822 [cit. 2022-04-21]. ISSN 1064-2293. Dostupné z: doi:10.1134/S1064229312080029
- [63] FEDOTOV, G. N., S. A. SHOBA, A. I. POZDNYAKOV a A. E. PUZANOVA. Structural transition in the humic matrix of soil gels and its effect on the soil properties. *Eurasian Soil Science* [online]. 2014, **47**(9), 873-883 [cit. 2022-05-01]. ISSN 1064-2293. Dostupné z: doi:10.1134/S1064229314090038
- [64] FEDOTOV, G. N. a S. A. SHOBA. Effect of structural transition in the humic gel matrix on some properties of soils. *Doklady Chemistry* [online]. 2014, **457**(1), 122-125 [cit. 2022-05-01]. ISSN 0012-5008. Dostupné z: doi:10.1134/S0012500814070015
- [65] FEDOTOV, G. N. a S. A. SHOBA. Structural transition in the humic matrix of soil gels and the electrical resistivity of soils. *Eurasian Soil Science* [online]. 2015, **48**(11), 1222-1228 [cit. 2022-05-01]. ISSN 1064-2293. Dostupné z: doi:10.1134/S106422931511006X
- [66] GROSSMAN, R. B. a W. C. LYNN. Gel-Like Films that May Form at the Air-Water Interfaces in Soils. *Soil Science Society of America Journal* [online]. 1967, **31**(2), 259-262 [cit. 2022-04-11]. ISSN 03615995. Dostupné z: doi:10.2136/sssaj1967.03615995003100020032x
- [67] FEDOTOV, G. N., Yu. D. TRET'YAKOV, G. V. DOBROVOL'SKII, V. I. PUTLYAEV, A. V. GARSHEV a E. I. PAKHOMOV. Colloidal Structures in

- Soils. *Doklady Chemistry* [online]. 2005, **404**(1-3), 182-184 [cit. 2022-04-11]. ISSN 0012-5008. Dostupné z: doi:10.1007/s10631-005-0067-5
- [68] FEDOTOV, G. N., Yu. D. TRET'YAKOV, V. I. PUTLYAEV, E. I. PAKHOMOV a A. I. POZDNYAKOV. Refined model of the soil-gel structure. *Doklady Chemistry* [online]. 2006, **411**(1), 212-214 [cit. 2022-04-12]. ISSN 0012-5008. Dostupné z: doi:10.1134/S001250080611005X
- [69] VAZ, Carlos M.P, Paulo S.P HERRMANN a Sílvia CRESTANA. Thickness and size distribution of clay-sized soil particles measured through atomic force microscopy. *Powder Technology* [online]. 2002, **126**(1), 51-58 [cit. 2022-04-13]. ISSN 00325910. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-5910(02)00037-2
- [70] CITEAU, L., F. GABORIAUD, F. ELSASS, F. THOMAS a I. LAMY. Investigation of physico-chemical features of soil colloidal suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2006, **287**(1-3), 94-105 [cit. 2022-04-13]. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2006.03.040
- [71] PLASCHKE, M, J RÖMER, R KLENZE a J.I KIM. In situ AFM study of sorbed humic acid colloids at different pH. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 1999, **160**(3), 269-279 [cit. 2022-04-13]. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/S0927-7757(99)00191-0
- [72] ISO/DIS 10390. *Soil quality: Determination of pH*. 2. Schiwzterland: ISO, 2005.
- [73] SPARKS, D.L., A.L. PAGE, P.A. HELMKE, R.H. LOEPPERT, P.N. SOLTANPOUR a M.A. TABATABAI, ed. *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods* [online]. Wisconsin: Soil Science of America, 1996 [cit. 2022-04-23]. ISBN 978-0-891-18825-4. Dostupné z: <https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.2136/sssabookser5.3>
- [74] ŠKARPA, P. *Stanovení rozpustných solí na základě elektrické vodivosti* [online]. Brno: Mendelu, 2020 [cit. 2022-04-23]. Dostupné z: [https://web2.mendelu.cz/af\\_221\\_multitext/laborator/index.php?N=1&I=3&J=7&K=2](https://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/laborator/index.php?N=1&I=3&J=7&K=2)
- [75] FUENTES, Marta, Gustavo GONZÁLEZ-GAITANO a José Ma GARCÍA-MINA. The usefulness of UV-visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts. *Organic Geochemistry* [online]. 2006, **37**(12), 1949-1959 [cit. 2022-04-28]. ISSN 01466380. Dostupné z: doi:10.1016/j.orggeochem.2006.07.024
- [76] DUARTE, Regina M.B.O., Eduarda B.H. SANTOS a Armando C. DUARTE. Spectroscopic characteristics of ultrafiltration fractions of fulvic and humic acids isolated from an eucalyptus bleached Kraft pulp mill effluent. *Water Research* [online]. 2003, **37**(17), 4073-4080 [cit. 2022-04-28]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/S0043-1354(03)00411-1
- [77] UYGUNER, Ceyda Senem a Miray BEKBOLET. Implementation of spectroscopic parameters for practical monitoring of natural organic matter. *Desalination* [online]. 2005, **176**(1-3), 47-55 [cit. 2022-04-28]. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2004.10.027

- [78] ENEV, V., L. POSPÍŠILOVÁ, M. KLUČÁKOVÁ, T. LIPTAJ a L. DOSKOČIL. Spectral characterization of selected humic substances. *Soil and Water Research* [online]. 2014, **9**(1), 9-17 [cit. 2022-04-28]. ISSN 18015395. Dostupné z: doi:10.17221/39/2013-SWR
- [79] AMELUNG, Wulf, Klaus KAISER, Gerd KAMMERER a Gustav SAUER. Organic carbon at soil particle surfaces-evidence from x-ray photoelectron spectroscopy and surface abrasion. *Soil Science Society of America Journal* [online]. 2002, **66**(5), 1526-1530 [cit. 2022-04-23]. ISSN 03615995. Dostupné z: doi:10.2136/sssaj2002.1526
- [80] ZHANG, Shuiqin, Liang YUAN, Yanting LI a Bingqiang ZHAO. Characterization of Ultrafiltration-Fractionated Humic Acid Derived from Chinese Weathered Coal by Spectroscopic Techniques. *Agronomy* [online]. 2021, **11**(10) [cit. 2022-04-23]. ISSN 2073-4395. Dostupné z: doi:10.3390/agronomy11102030
- [81] ABE, Tomonori, Nagamitu MAIE a Akira WATANABE. Investigation of humic acid N with X-ray photoelectron spectroscopy: Effect of acid hydrolysis and comparison with <sup>15</sup>N cross polarization/magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Organic Geochemistry* [online]. 2005, **36**(11), 1490-1497 [cit. 2022-04-23]. ISSN 01466380. Dostupné z: doi:10.1016/j.orggeochem.2005.07.005
- [82] ABE, Tomonori a Akira WATANABE. X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY OF NITROGEN FUNCTIONAL GROUPS IN SOIL HUMIC ACIDS. *Soil Science* [online]. 2004, **169**(1), 35-43 [cit. 2022-04-23]. ISSN 0038-075X. Dostupné z: doi:10.1097/01.ss.0000112016.97541.28
- [83] WOCHÉ, Susanne K., Marc-O. GOEBEL, Robert MIKUTTA, Christian SCHURIG, Matthias KAESTNER, Georg GUGGENBERGER a Jörg BACHMANN. Soil wettability can be explained by the chemical composition of particle interfaces - An XPS study. *Scientific Reports* [online]. 2017, **7**(1) [cit. 2022-04-23]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep42877
- [84] FLOGEAC, Karine, Emmanuel GUILLON, Michel APLINCOURT, Eric MARCEAU, Lorenzo STIEVANO, Patricia BEAUNIER a Yves-Michel FRAPART. Characterization of soil particles by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), electron paramagnetic resonance (EPR) and transmission electron microscopy (TEM). *Agronomy for Sustainable Development* [online]. 2005, **25**(3), 345-353 [cit. 2022-04-23]. ISSN 1774-0746. Dostupné z: doi:10.1051/agro:2005037
- [85] JIN, Pengkang, Jina SONG, Lei YANG, Xin JIN a Xiaochang C. WANG. Selective binding behavior of humic acid removal by aluminum coagulation. *Environmental Pollution* [online]. 2018, **233**, 290-298 [cit. 2022-04-29]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2017.10.058
- [86] ELKINS, Kelly M a Donald J NELSON. Spectroscopic approaches to the study of the interaction of aluminum with humic substances. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2002, **228**(2), 205-225 [cit. 2022-04-29]. ISSN 00108545. Dostupné z: doi:10.1016/S0010-8545(02)00040-1
- [87] LOVELAND, P. J. a P. BULLOCK. CHEMICAL AND MINERALOGICAL PROPERTIES OF BROWN PODZOLIC SOILS IN COMPARISON WITH SOILS

- OF OTHER GROUPS. *Journal of Soil Science* [online]. 1976, **27**(4), 523-540 [cit. 2022-05-03]. ISSN 00224588. Dostupné z: doi:10.1111/j.1365-2389.1976.tb02022.x
- [88] NAZAROVA, A. E., G. N. FEDOTOV a V. I. PUTLYAEV. Minerals in gel films. *Doklady Chemistry* [online]. 2009, **424**(2), 23-26 [cit. 2022-05-03]. ISSN 0012-5008. Dostupné z: doi:10.1134/S0012500809020013
- [89] FEDOTOV, G. N., G. V. DOBROVOL'SKII, V. I. PUTLYAEV, A. V. GARSHEV, V. K. IVANOV a E. I. PAKHOMOV. Gel structures in soils. *Eurasian Soil Science* [online]. 2006, **39**(7), 738-747 [cit. 2022-05-04]. ISSN 1064-2293. Dostupné z: doi:10.1134/S1064229306070076
- [90] FEDOTOV, G. N., E. I. PAKHOMOV, A. I. POZDNYAKOV, A. I. KUKLIN, A. Kh. ISLAMOV a V. I. PUTLYAEV. Structure and properties of soil organic-mineral gel. *Eurasian Soil Science* [online]. 2007, **40**(9), 956-961 [cit. 2022-04-24]. ISSN 1064-2293. Dostupné z: doi:10.1134/S1064229307090050
- [91] FEDOTOV, G. N. a T. F. RUDOMETKINA. Effects of nanostructural organization of soil gels on the fractional composition of soil humic substances. *Doklady Chemistry* [online]. 2011, **439**(1), 183-186 [cit. 2021-02-13]. ISSN 0012-5008. Dostupné z: doi:10.1134/S0012500811070019

## 7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

### Použité skratky:

DOM	Dissolved organic matter (rozpustená organická hmota)
DRIFT	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (infračervená spektrometria difúzneho odrazu s Fourierovou transformáciou)
EA	Elementárna analýza
EDTA	Kyselina etyléndiamíntetraoctová
FK	Fulvínové kyseliny
FTIR	Infračervená spektrometria s Fourierovou transformáciou
HK	Humínové kyseliny
HL	Humínové látky
HU	Humíny
ICP-OES	Optická emisná spektroskopia s indukčne viazaným plazmatom
SEC	Vylučovacia chromatografia
SEM	Skenovací elektrónový mikroskop
SOM	Soil organic matter (pôdna organická hmota)
SSSA	Soil Science Society of America
TGA	Termogravimetrická analýza
UV/Vis	Molekulová absorpčná spektrometria v ultrafialovej a viditeľnej oblasti
XPS	Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia
XRD	Röntgenová difrakcia
<sup>13</sup> C NMR	<sup>13</sup> C spektrometria nukleárnej magnetickej rezonancie

### Použité symboly:

hm. %	Hmotnostné percentá
at. %	Atómové percentá
E <sub>ET</sub> /E <sub>BZ</sub>	Pomer absorpcií pri vlnových dĺžkach 253 nm a 220 nm
E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub>	Pomer absorpcií pri vlnových dĺžkach 265 nm a 365 nm
E <sub>2</sub> /E <sub>4</sub>	Pomer absorpcií pri vlnových dĺžkach 265 nm a 465 nm

## PRÍLOHY

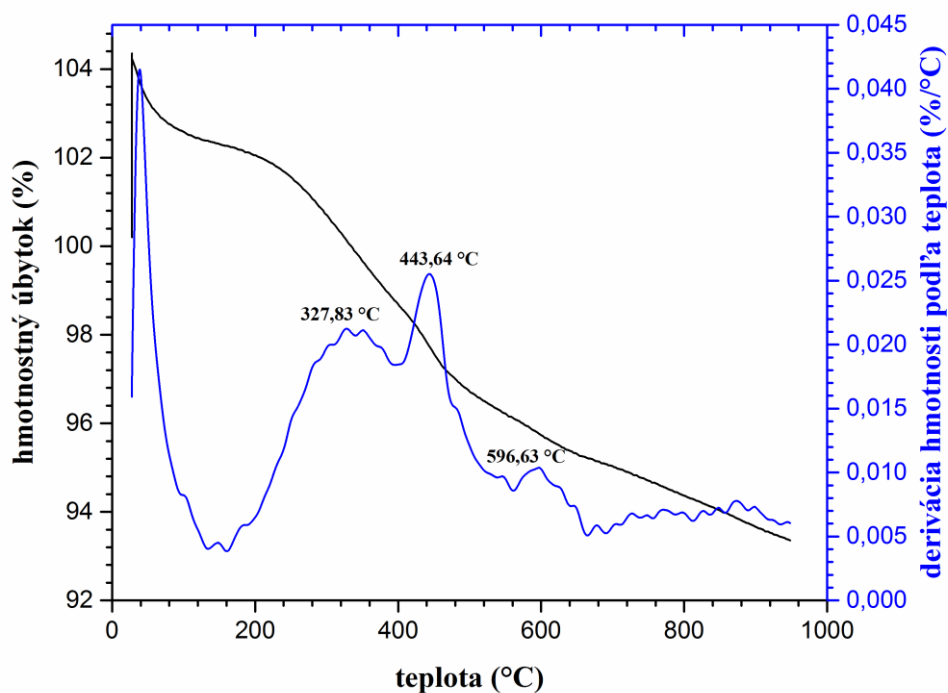


**Obrázok 28:** vzniknutý gélový film na hladine vody

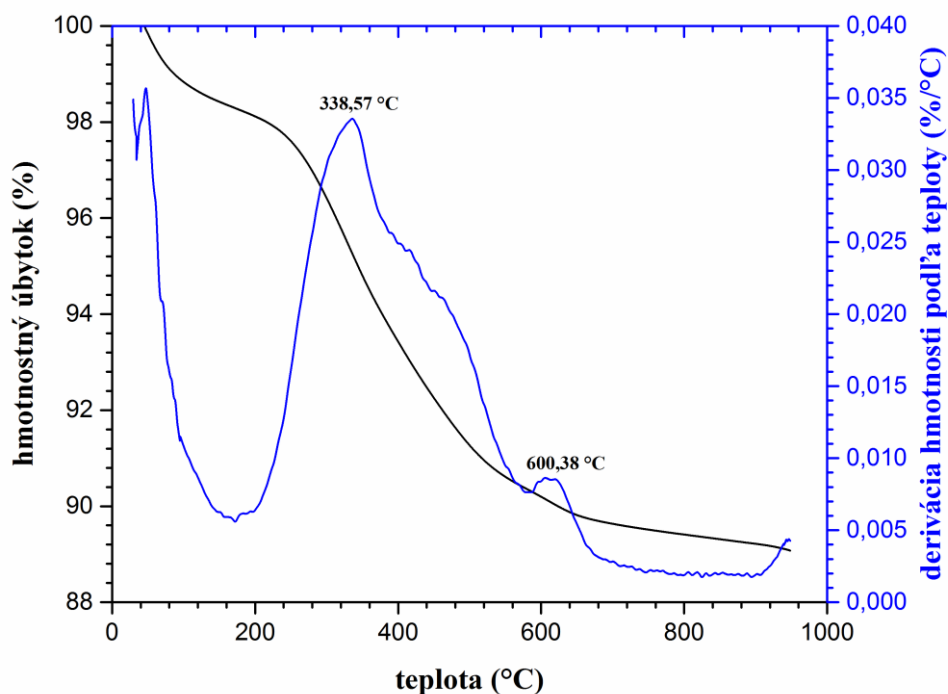


**Obrázok 29:** priblíženie izolovaného pôdneho gélu

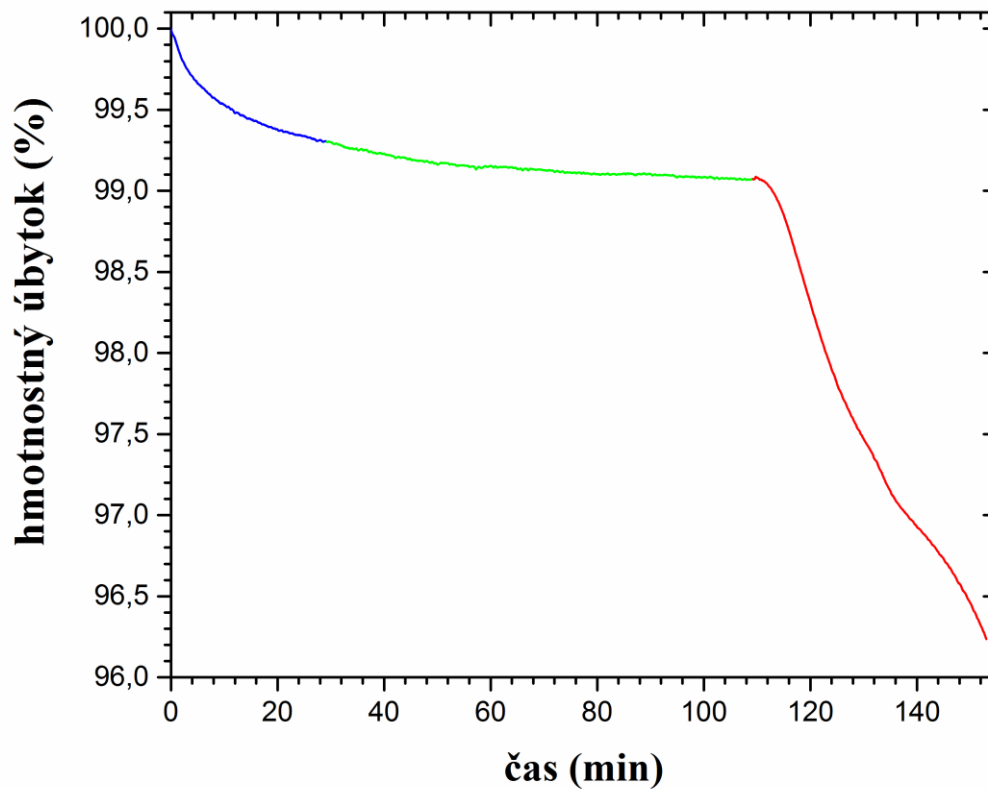




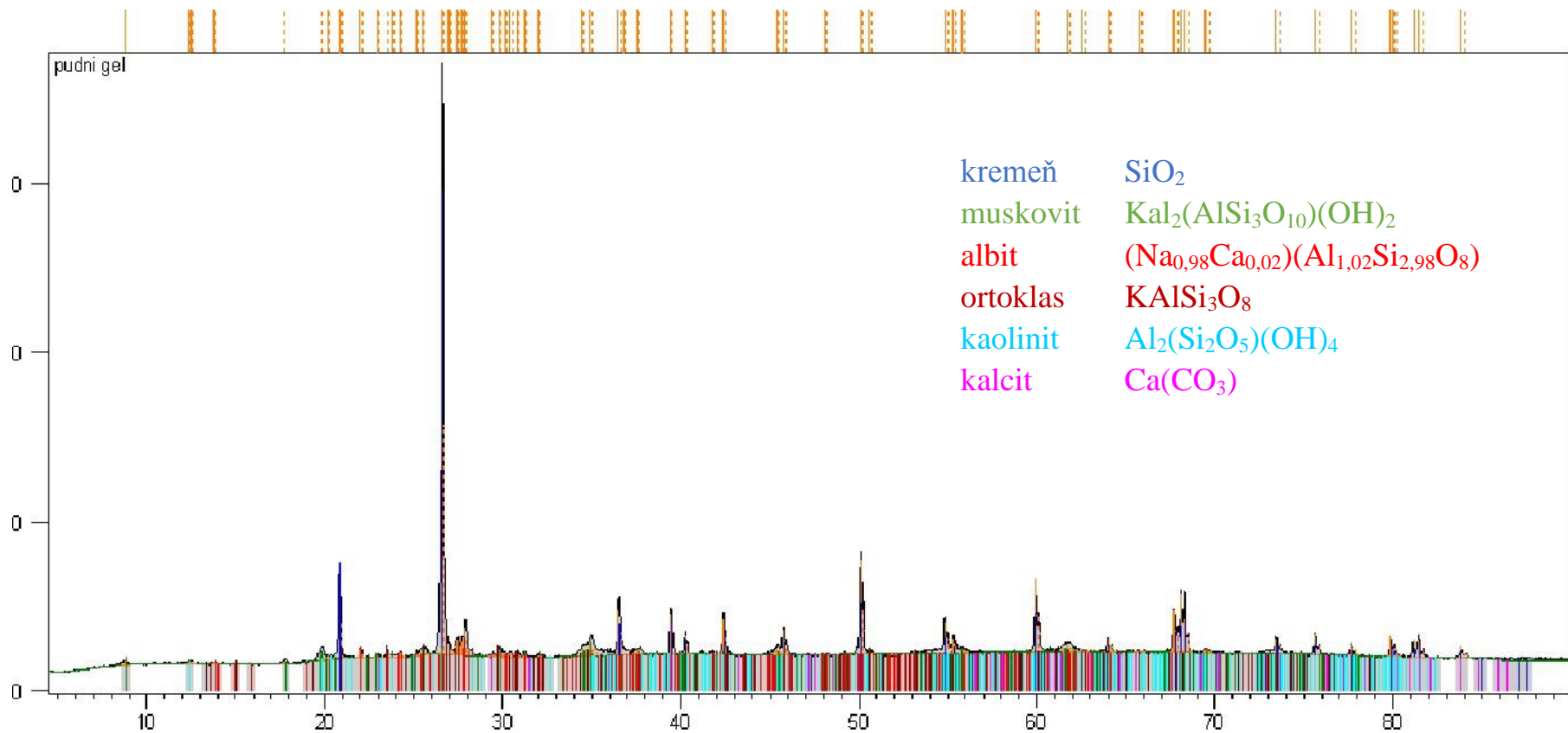
**Obrázok 30:** grafické znázornenie termogravimetrickej analýzy vzorky izolovaného pôdneho gélu v atmosfére dusíku



**Obrázok 31:** grafické znázornenie termogravimetrickej analýzy vzorky izolovaného pôdneho gélu v atmosfére vzduchu



**Obrázok 32:** grafické znázornenie izotermického sušenia prevedeného pomocou termogravimetrickej analýzy pre vzorku izolovaného pôdneho gélu v atmosfére dusíku (krivka je farebne oddelená podľa jednotlivých fáz popísaných v kapitole 3.4.4 Termogravimetrická analýza)



**Obrázok 33:** grafické znázornenie XRD analýzy pre vzorku izolovaného pôdneho gélu z pôdnej matrice hnedozem s priradenými maximami k jednotlivým zástupcom