



EVROPSKÁ UNIE
Evropský zemědělský fond pro rozvoj venkova
Evropa investuje do venkovských oblastí
Program rozvoje venkova



PROGRAM ROZVOJE VENKOVA

Vzdělávací akce s názvem

Organická hmota a její význam pro stabilizaci půdního prostředí pro předcházení erozi půdy

Reg.č. 16/002/01110/120/000124

Realizovaná v rámci Programu rozvoje venkova ČR na období 2014–2020

Kdy: Dne 17. 2. 2017, od 9:00 do 16:00 hod.

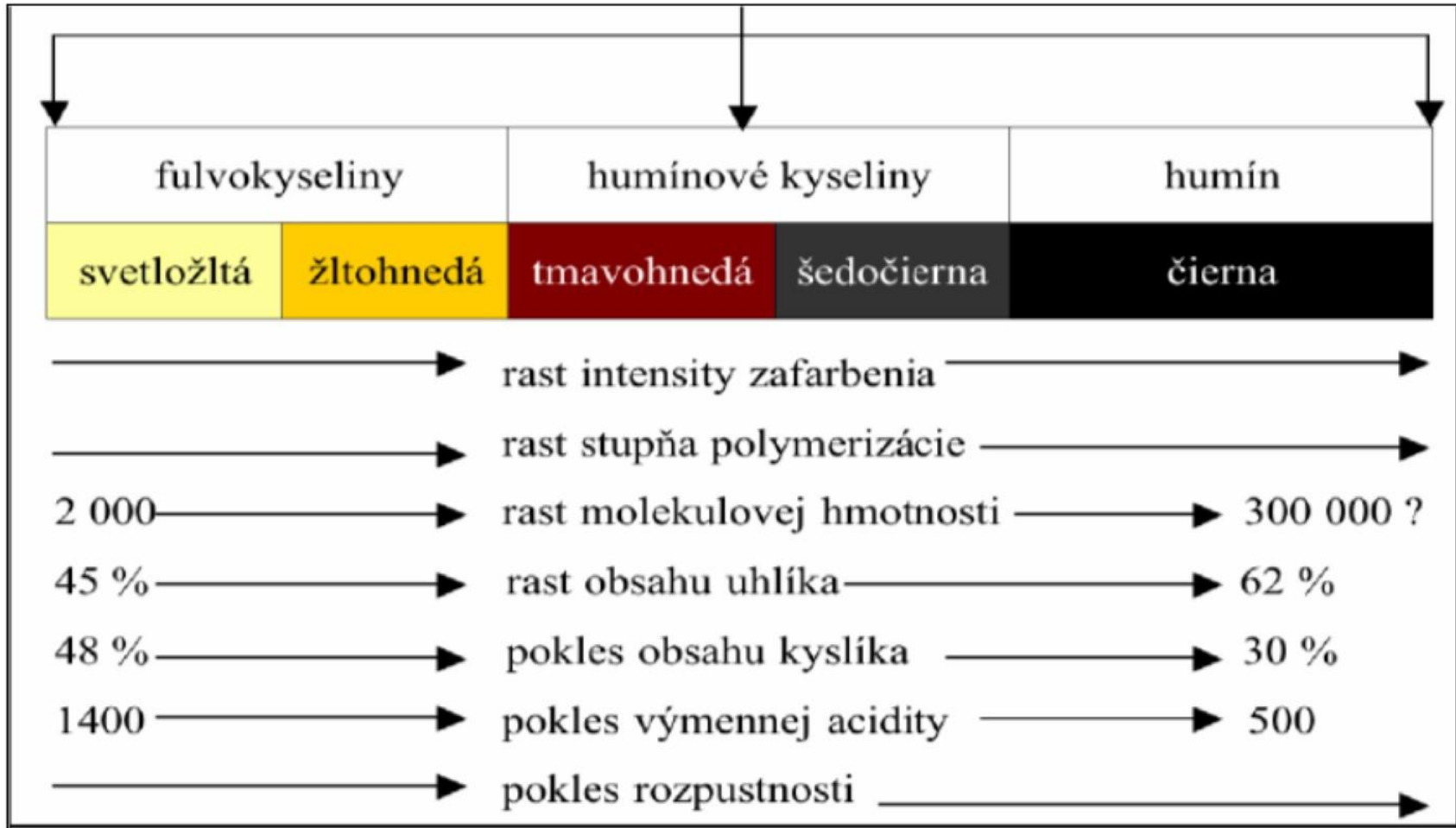
Kde: Zemědělské družstvo Nové Město na Moravě, Petrovická 857, Nové Město na Moravě 592 31 (K.Ú. Nové Město na Moravě)



SPECIFICKÉ HUMUSOVÉ LÁTKY

Specifické HL

Biopolymery vytvořené humifikací, specifické pro půdu



Specifické HL

- Skupina přírodních HL s podobnými CHV a složením
- Prošly humifikací
- Nejedná se o chemicky definované sloučeniny
- Struktura nebyla dosud objasněna (aromatická hydrofobní složka a alifatická hydrofilní složka)

HUMINOVÉ KYSELINY

- Nejvyšší produkt humifikace
- Tmavě hnědé, černé barvy
- Vysoká molekulová hmotnost
- Rozpustné v louhu
- Nerozpustné v kyselinách
- C, N, H, O
- 1 - 10 % popela
- KVK = 400 – 600 mol/100g
- Přímě ovlivňují půdní úrodnost

Specifické HL

Chemické složení HK - souvisí s původem, humusotvorným materiálem, jedná o aromatické a hydroaromatické di-, tři- a tetra kyseliny. Molekule nacházíme fragmenty:

- Bílkovin a aminokyselin
- Polyfenoly
- Peptidy
- Lignin
- Cukry
- Celulóza
- Vosky

Převažují slabé Van-der Waalsovy síly a nebo kovalentní vazba

Elementární složení HK a FK dle Schnitzera (Schnitzer a Khan, 1978)

Prvek (%)	HK	FK
C	56,2	45,7
H	4,7	5,4
N	3,2	2,1
O	35,5	41,8
S	0,8	1,8

Funkční skupiny (meq/100g)	HK	FK
Celková kyselost	6,7	10
Karboxyl.sk	3,6	8,2
Fenol. Sk.	3,9	3,1
Alkoholová sk.	2,6	6,1
Chinonová sk.	2,9	2,7
Ketonová sk.	2,9	2,7
OCH sk.	0,6	0,8
Q4/6	4,8	9,6

HUMINOVÉ KYSELINY

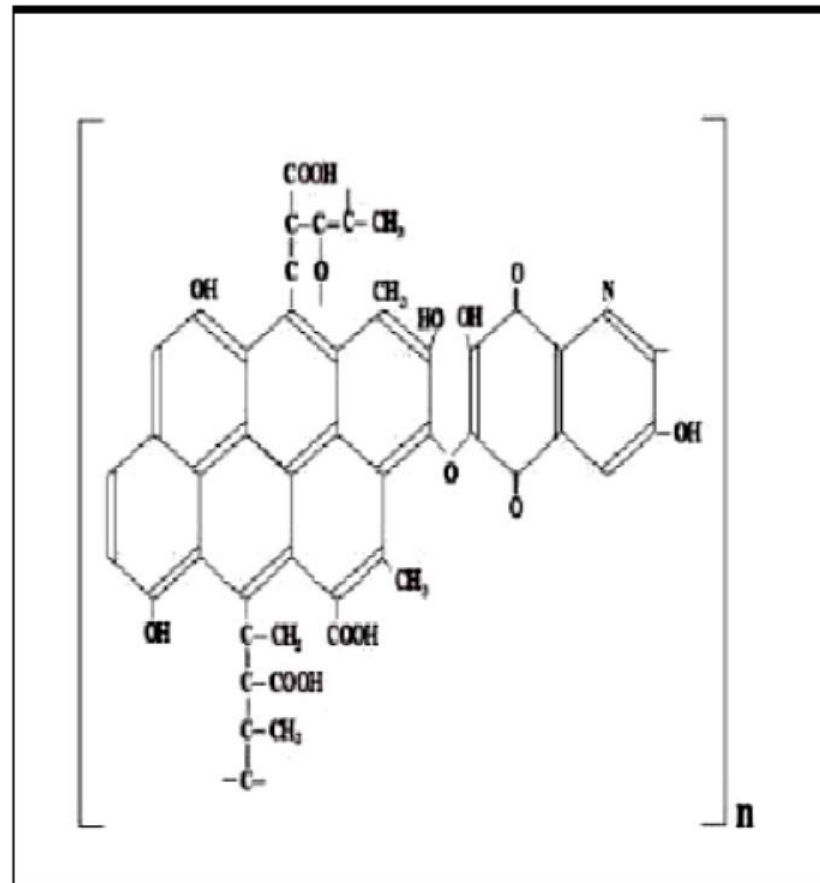
HK bez ohledu na neznámou strukturu obsahují vždy tyto funkční skupiny:

- karboxylové
- fenolové
- karbonylové
- hydroxylové
- aminové
- amidové
- alifatické

HK představují jeden z nejsilnějších chelatujících činitelů mezi přírodními OL !!!

(Peña-Méndez et al., 2005)

HUMINOVÉ KYSELINY

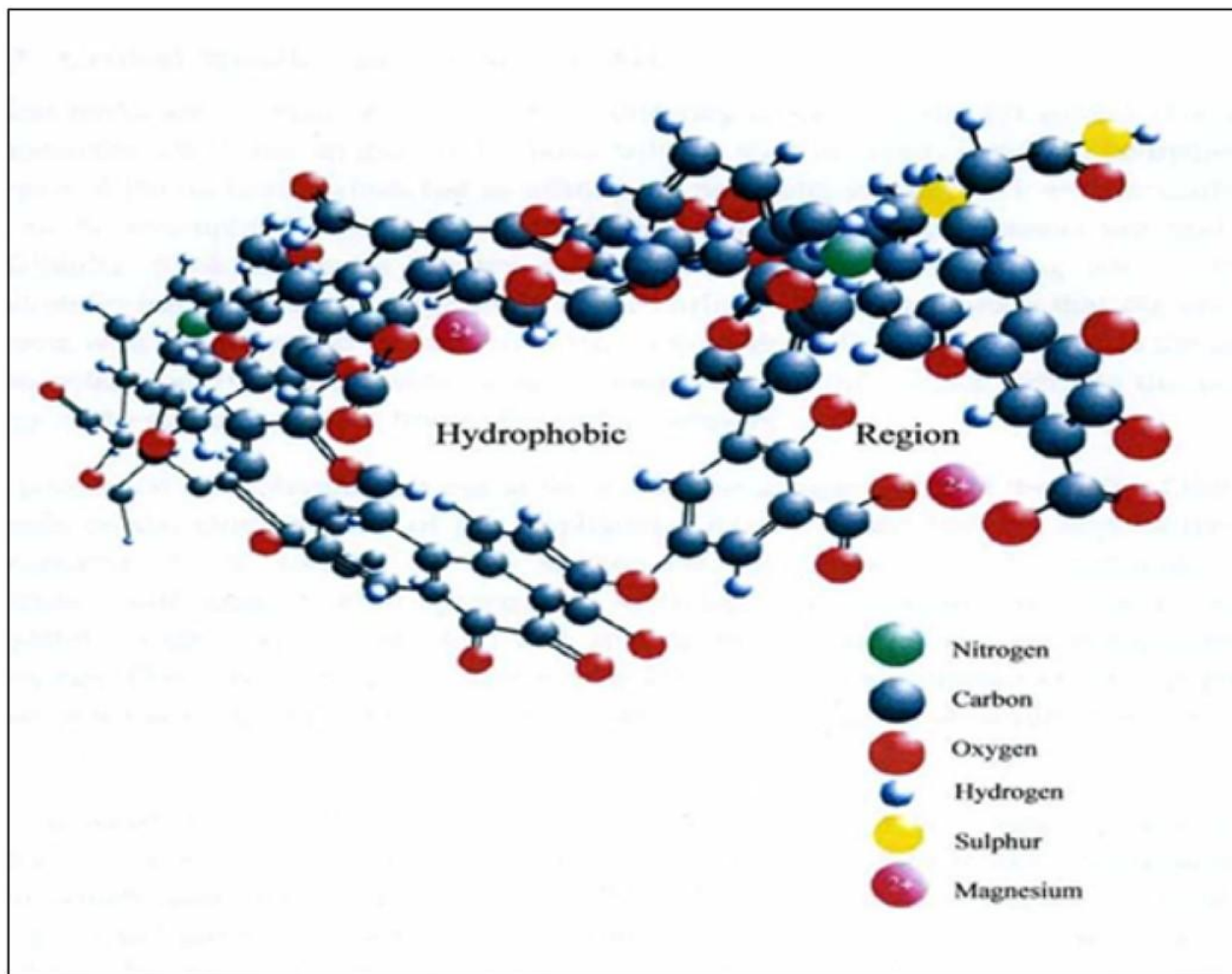


Struktura HK dle Schnitzer a Khan, 1978

HUMINOVÉ KYSELINY

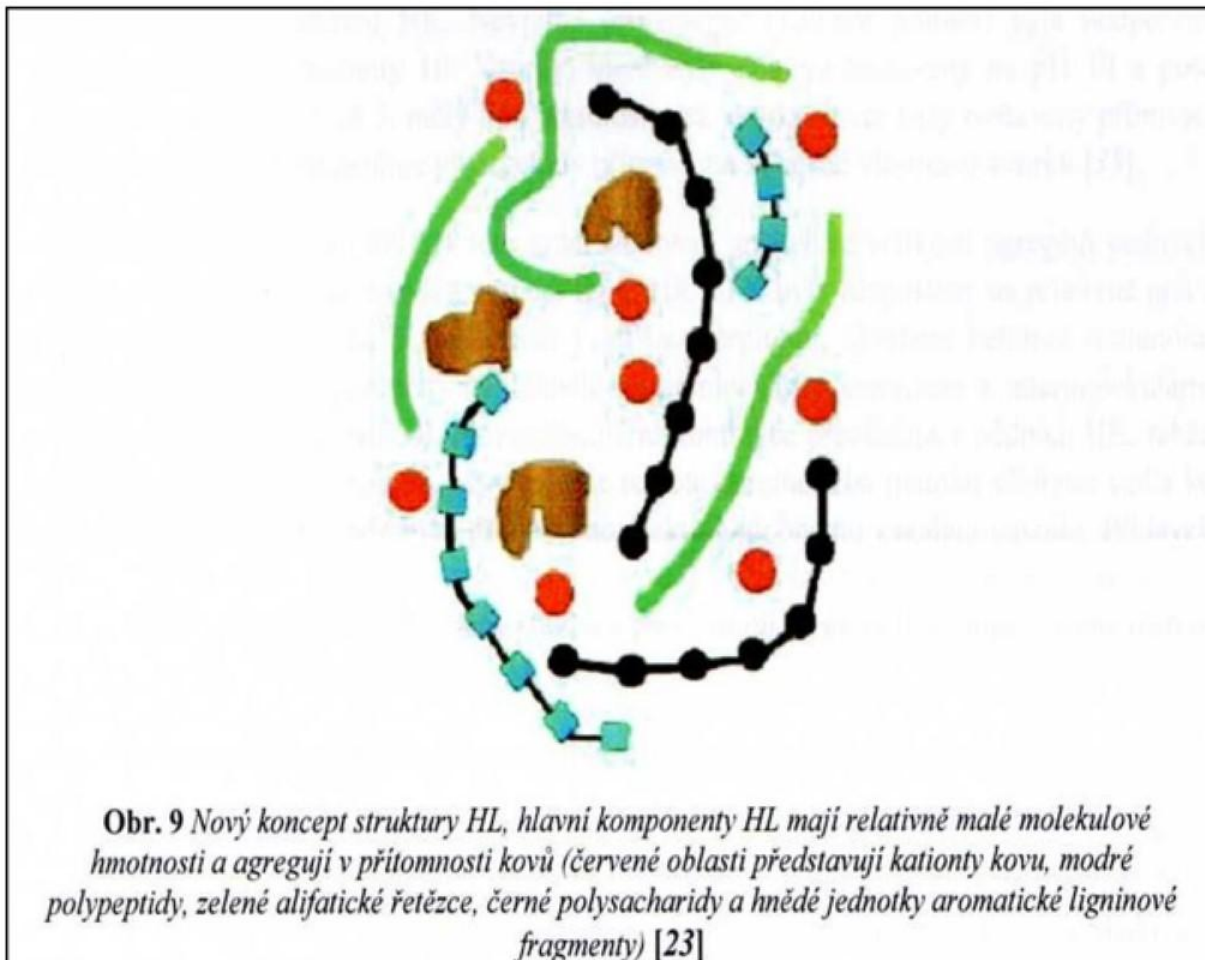
Conte & Piccolo (2002) → HK představují organické supra-molekuly s cyklickou stavbou a vlastnostmi kyselin, které vznikají transformací rostlinných biopolymerů

HUMINOVÉ KYSELINY

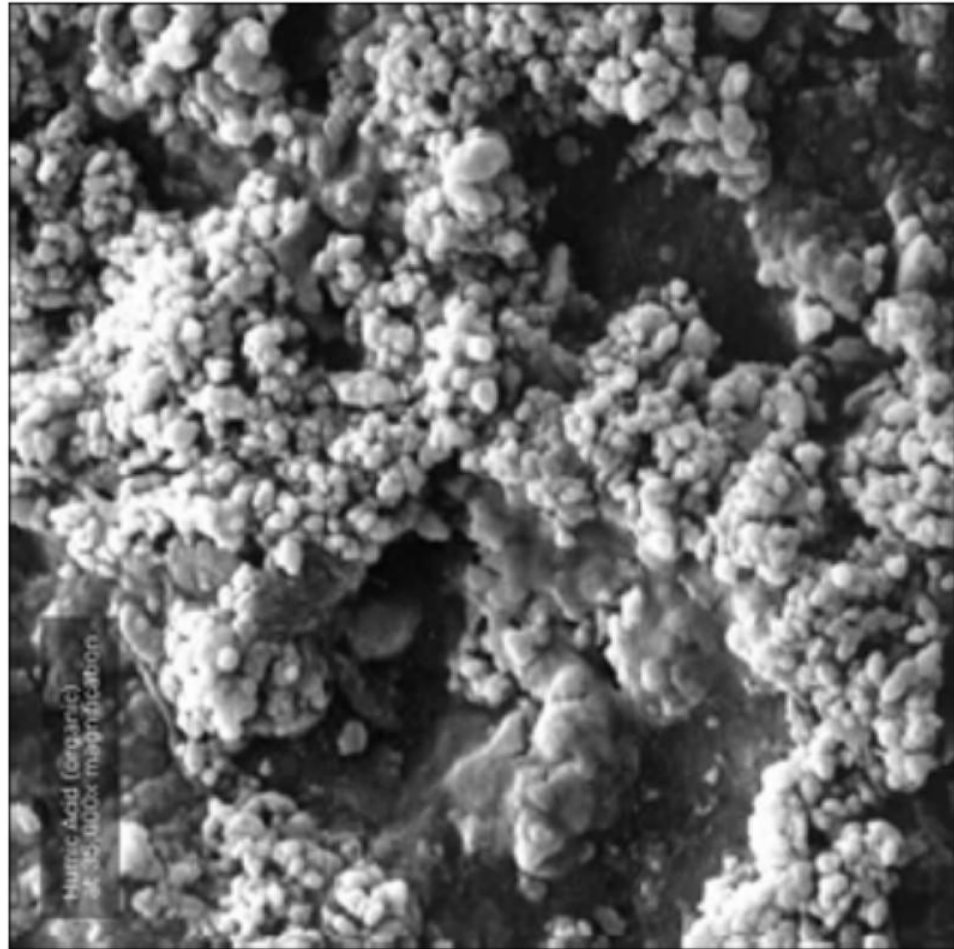


Supra-molekula HK s cyklickou stavbou
(Piccolo, 2002)

HUMINOVÉ KYSELINY

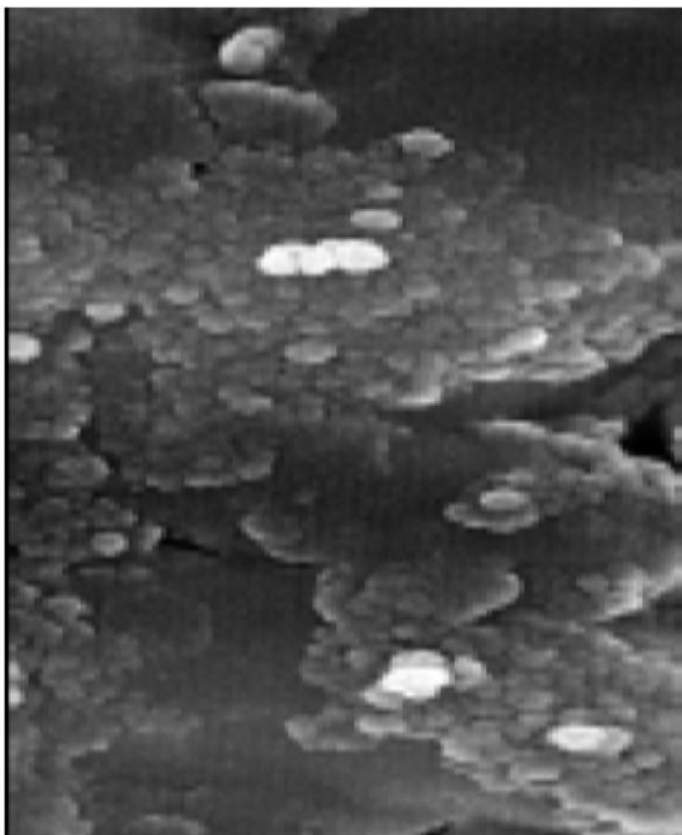


HUMINOVÉ KYSELINY



HK na povrchu půdní částice (www.humintech.com)

HUMINOVÉ KYSELINY



HK na povrchu bakterie *Rhodococcus erythrophylis*
po 12h kultivaci (Feifičová a kol., 2005)



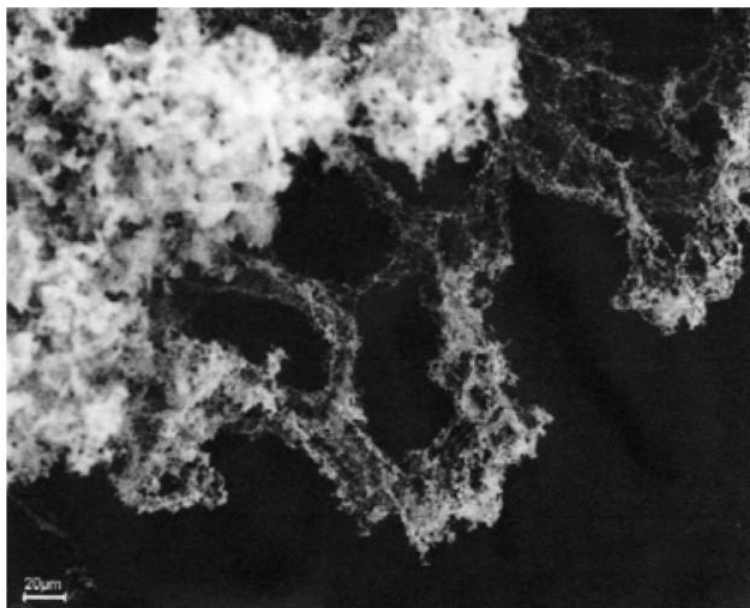
Huminové kyseliny (www.google.cz)

HUMINOVÉ KYSELINY

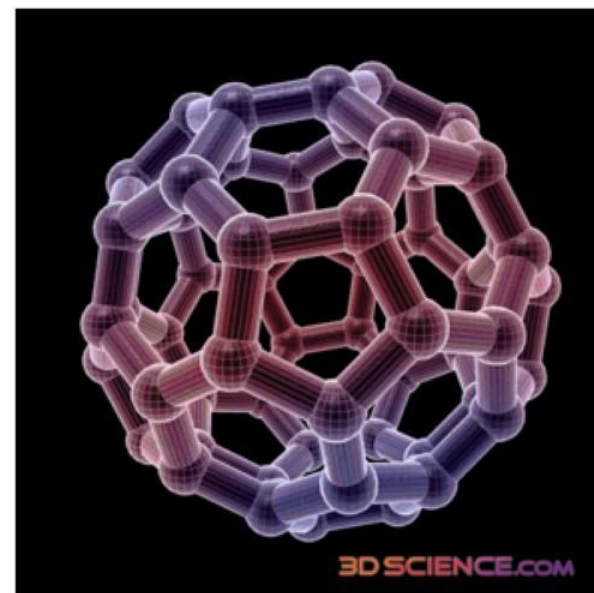
Podle Tan (2003) HK se tvoří samo-organizací, rozměr 1 nm - 1 μm
(= nano-částice)

→ různý tvar (sférické, deskové, lístkové, trubičky)

→ jako příklad nano-částice uvádí *Fulleren* – sférickou molekulu uhlíkových atomů



Zesíťované molekuly lignitické HK, Sken elektronového mikrografu (www.drkhtan.net16.net, Tan, 2003)



Molekula fullerenu (www.google.cz)

HUMINOVÉ KYSELINY

Struktura HK není dosud objasněna. Existují tyto základní hypotézy:

- **Polymerní a polydisperzní makromolekuly?**
- **Micelární koncept – koloidy?**
- **Heterogenní supra-molekuly?**
- **Zesíťené molekuly (*nano-částice*)?**

Specifické HL

- Frakční složení a poměr HK/FK
- Stupeň humifikace
- Poměr C/N
- Barevný index (Q4/6)
- Elementární složení a obsah popele u HK
- Obsah funkčních skupin (COO-, AR-OH)
- Poměr O/R
- Index aromaticity (I_{ar} , α)
- Index hydrofobnosti (HI)
- Fluorescenční index (RFI)

HUMINOVÉ KYSELINY

Vlastnosti HK:

- Oxidačné-redukční
- Sorpční
- Pufrační
- Iontomeniče

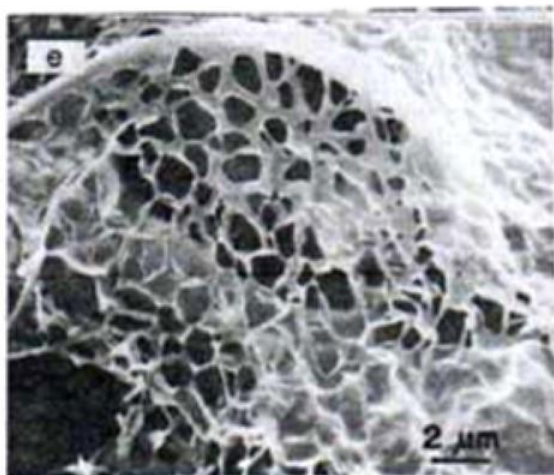
FULVOKYSELINY

- Žluté, světle hnědé barvy
- Molekulová hmotnost menší než HK
- Rozpustné v alkalických extraktech i v kyselinách
- Vyšší acidita, aktivita a pohyblivost
- Jednodušší struktura než HK
- Agresivní na minerální podíl půdy – ovlivňují mineralizaci a vyluhování v půdním profilu

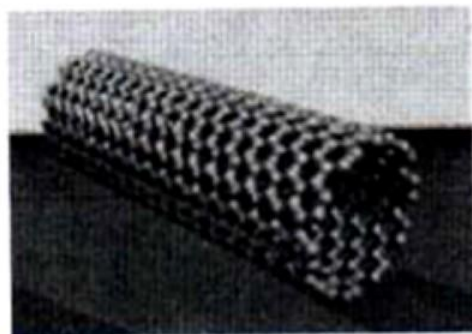


FK – práškový preparát
(cz.exportpages.com)

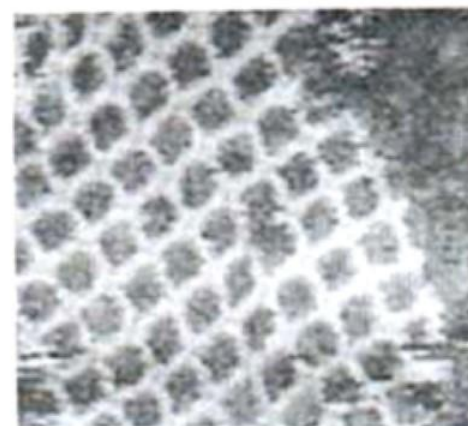
FULVOKYSELINY



A



B

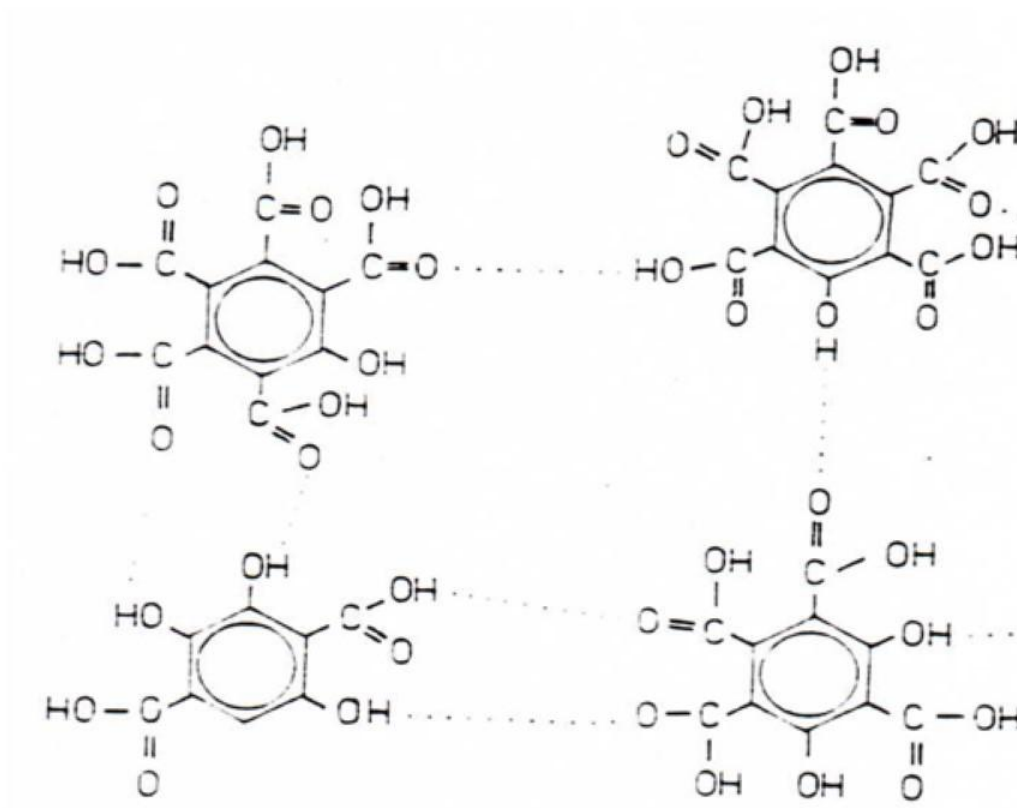


100 nm

C

Zesítné molekuly FK dle Tan (2003), kde: A – sken elektronového mikroskopu půdních FK, B – uhlíková nanotrubička, C – nanogrid DNA

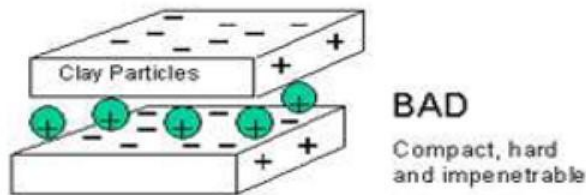
FULVOKYSELINY



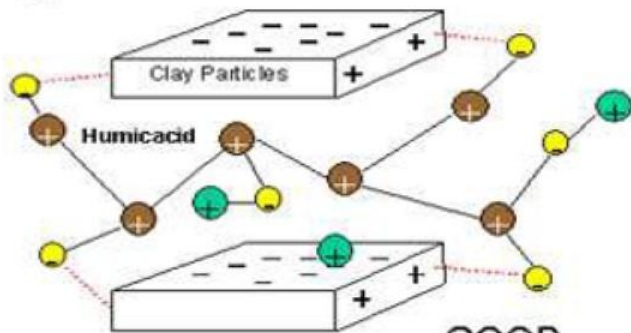
Struktura FK dle Schnitzera (1977)

SPECIFICKÉ HUMUSOVÉ LÁTKY

Good Soil Structure



BAD
Compact, hard
and impenetrable



GOOD
Friable, granular
and penetrable

FK

- rozpustné ve vodě
- poutání živin v půdě
- rozklad minerálního podílu půdy

HK

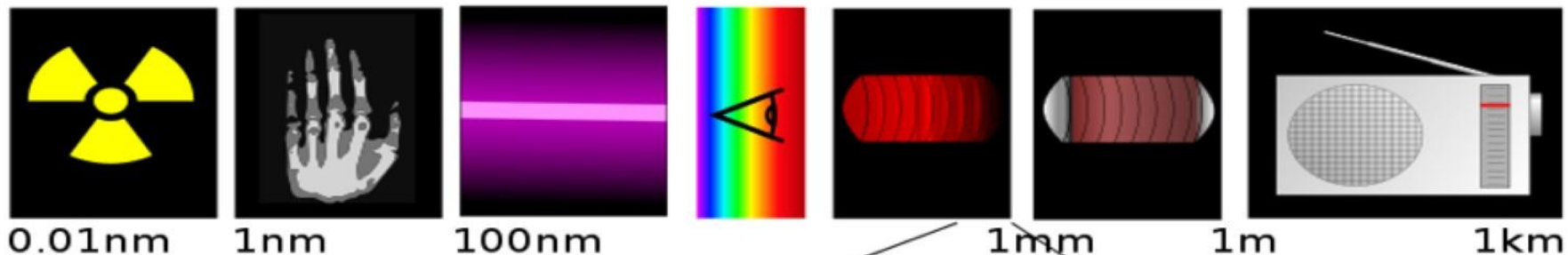
- poutání živin v půdě (350 - 500mmol/100 g)
- nejsou agresivní vůči minerálnímu podílu

Huminy

- HL pevně vázané na minerální částice
- tmel při tvorbě půdní struktury

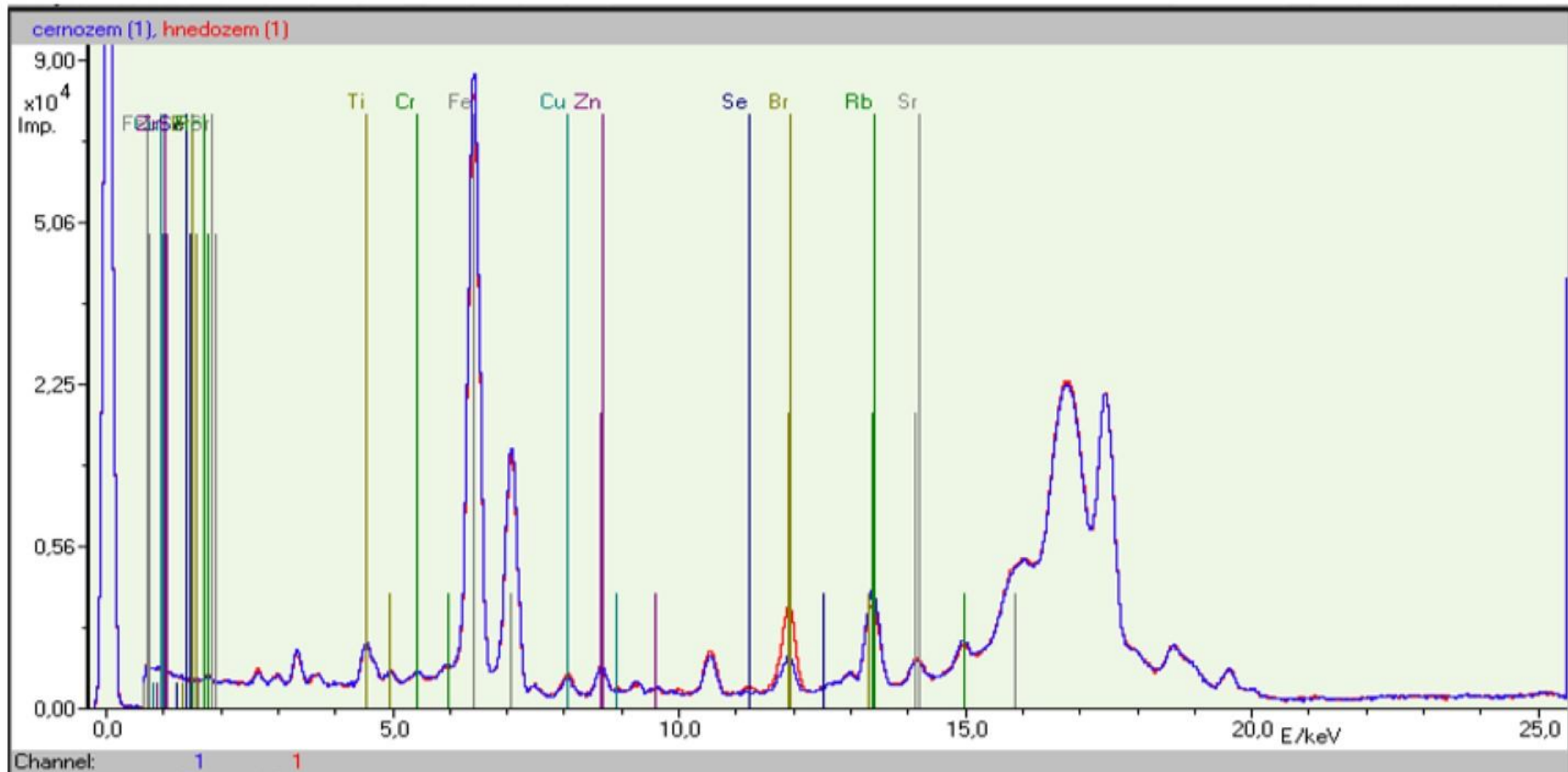
Metody identifikace HL

- EDXS spektra
- UV-VIS spektra
- SFS spektra
- FTIR spektra
- ^{13}C NMR - spektroskopie
- Elementární složení (C, N, H, O)



EDX spektra

- prvky přítomné v molekule
- Schopnost tvořit komplexy



EDXS spektra půdních HK (černozem modální a hnědozem modální)

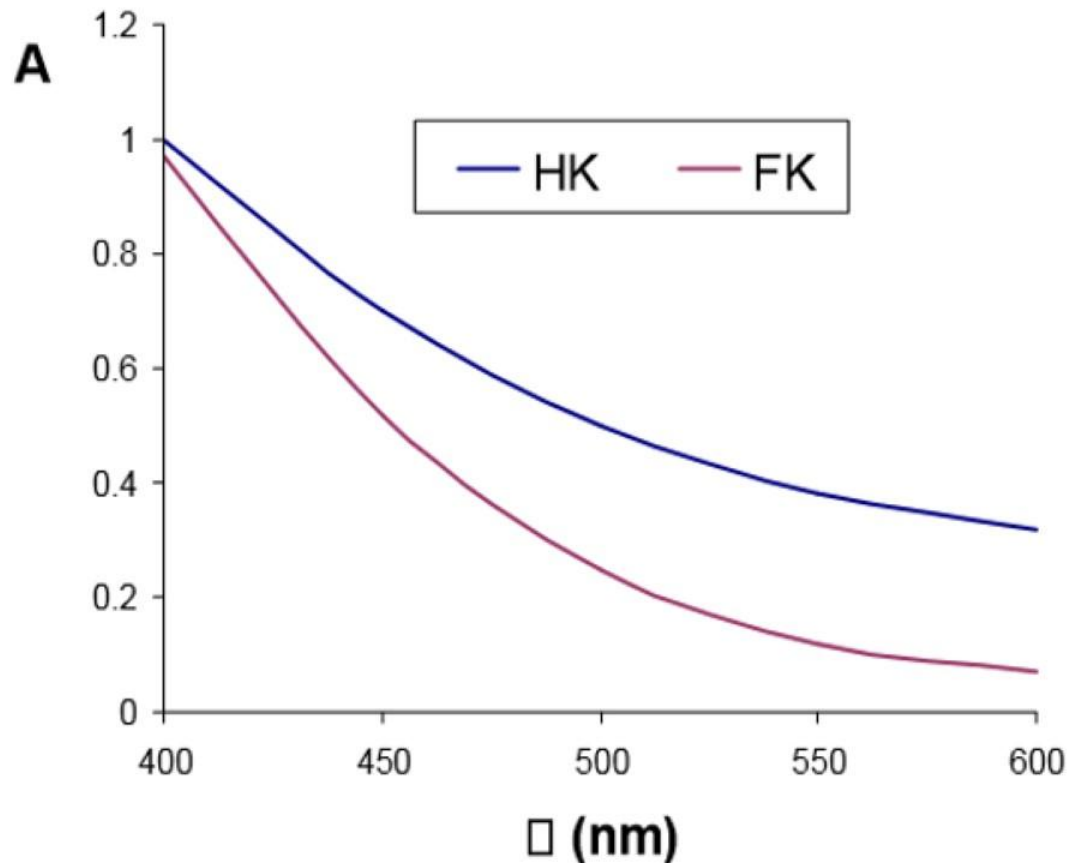
Pospíšilová (2012)

UV-VIS spektra

Barevná charakteristika:

- alkalický výluh půdy (0,05M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)
- proměření ve viditelné části spektra
- barevný kvocient:

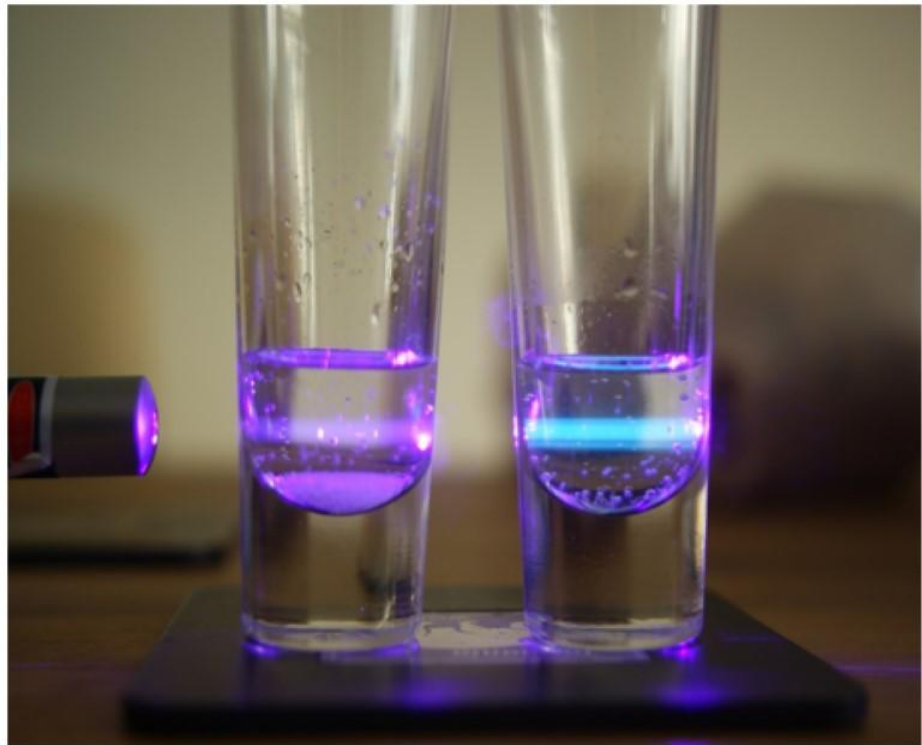
$$Q_{4/6} = A_{400}/A_{600}$$



Lambert-Beerův zákon: $A = \epsilon \cdot c \cdot l$

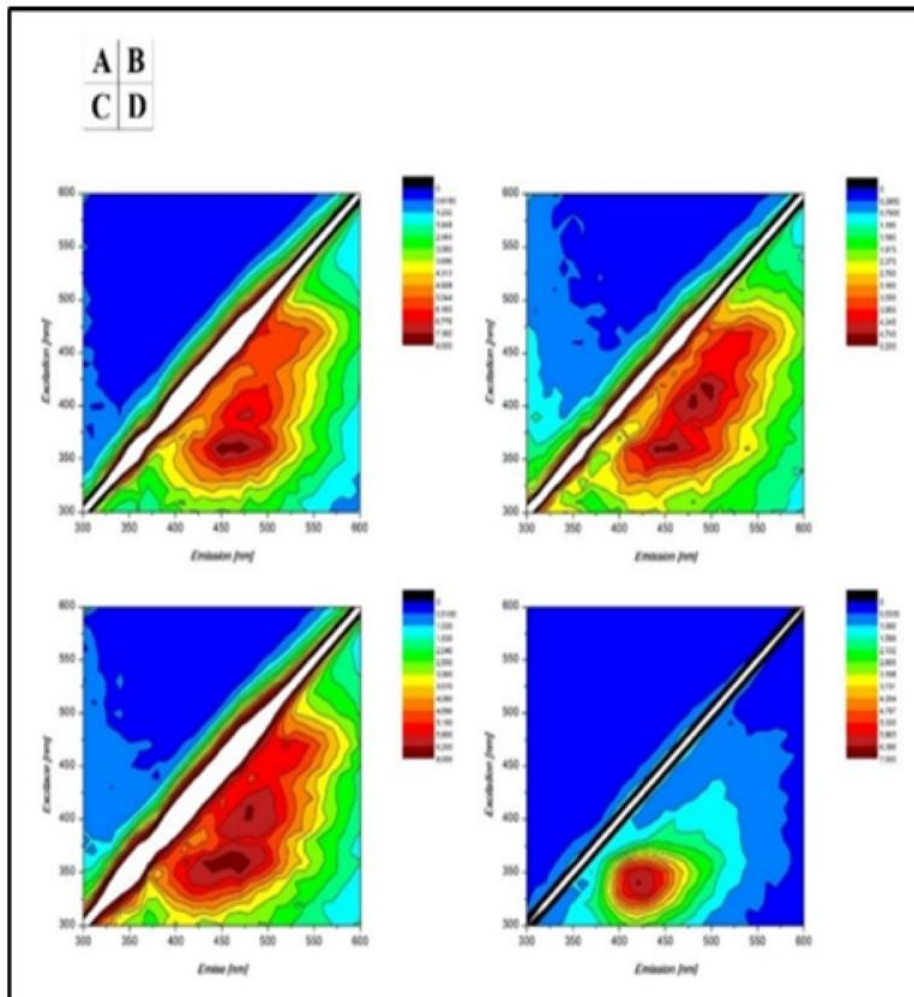
FLUORESCENCE

- aromatické skupiny (fluorofory)
- strukturně typové složení
- chemické složení
- odlišení HL různého původu



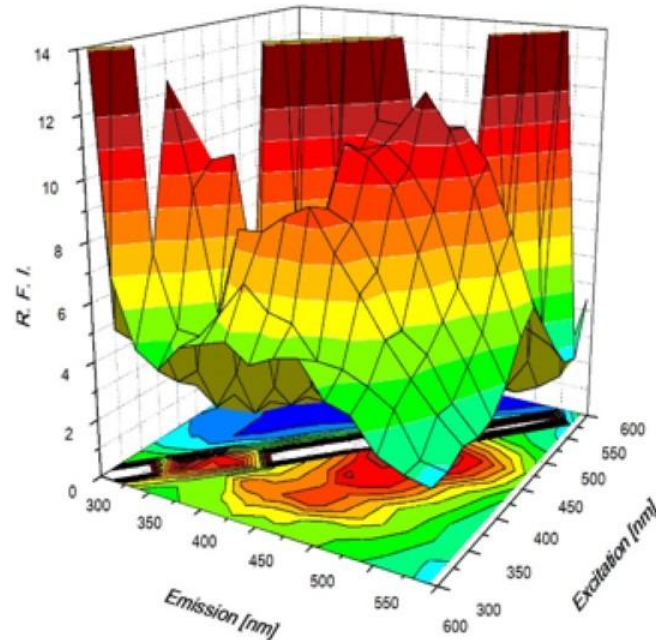
<https://www.google.cz/search?q=fluorescence>

FLUORESCENCE



A = hnědozem oglejená, B = kompost, C = lignit, D = lignohumat
Enev a kol. (2014)

FLUORESCENCE



- poloha fluorescenčního maxima – *fingerprint*
- intenzita fluorescence
- fluorescenční indexy
- komplexace HL s těžkými kovy – zhášení fluorescence
- interakce HL s fluorescenčními sondami (pyren)

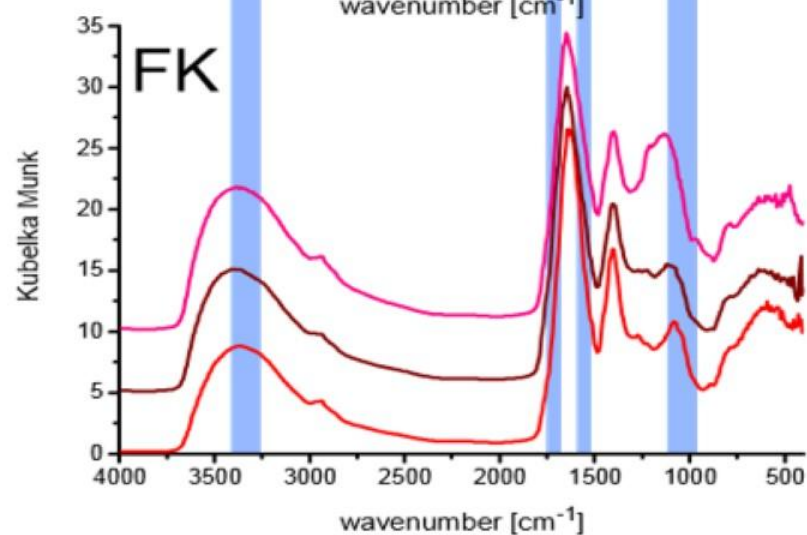
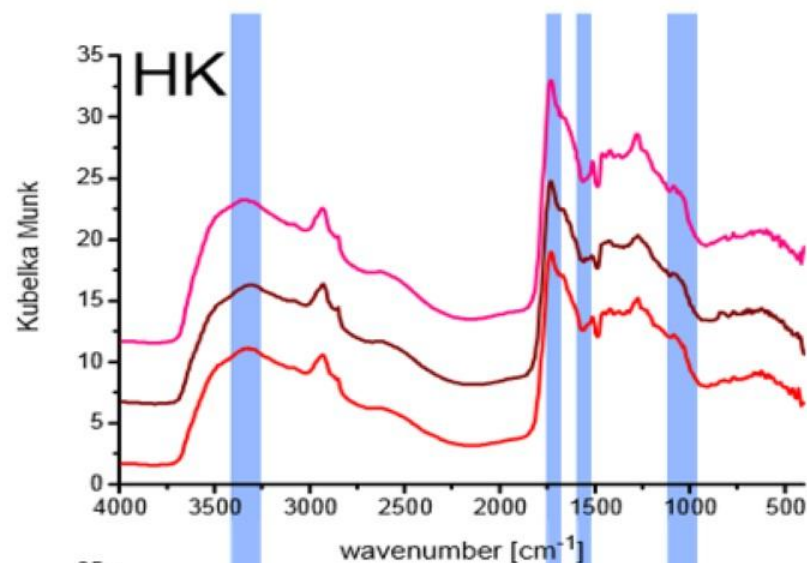
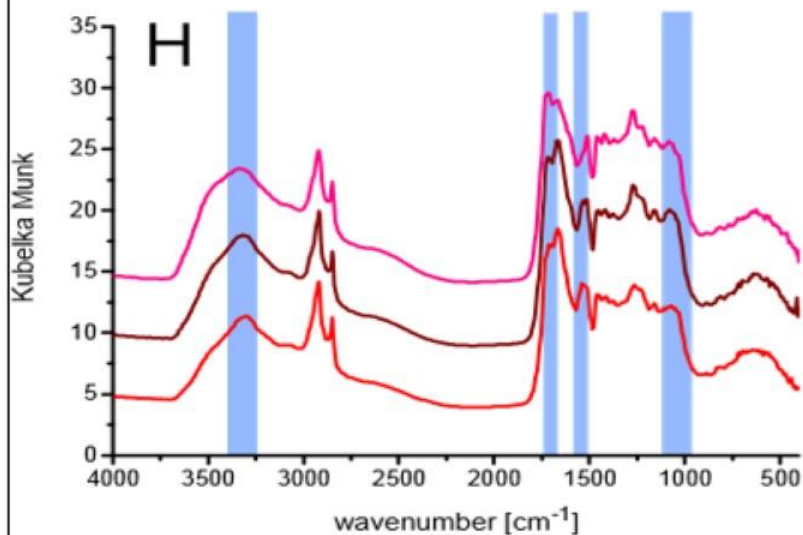
INFRAČERVENÁ SPEKTRA

Oblast IČ	Zkratka	Vlnová délka
Blízká IČ	NIR	0,78 - 3 μm
Střední IČ	MIR	3 - 50 μm
Vzdálená IČ	FIR	50 - 1000 μm

INFRAČERVENÁ SPEKTRA

IR spektra (DRIFT)

3400-3300 O-H skupiny
1725-1720 C=O v COOH a ketonech
1512 C=C - arom. cykly
1170-950 C-O v polysacharidech,
Si-O příměši

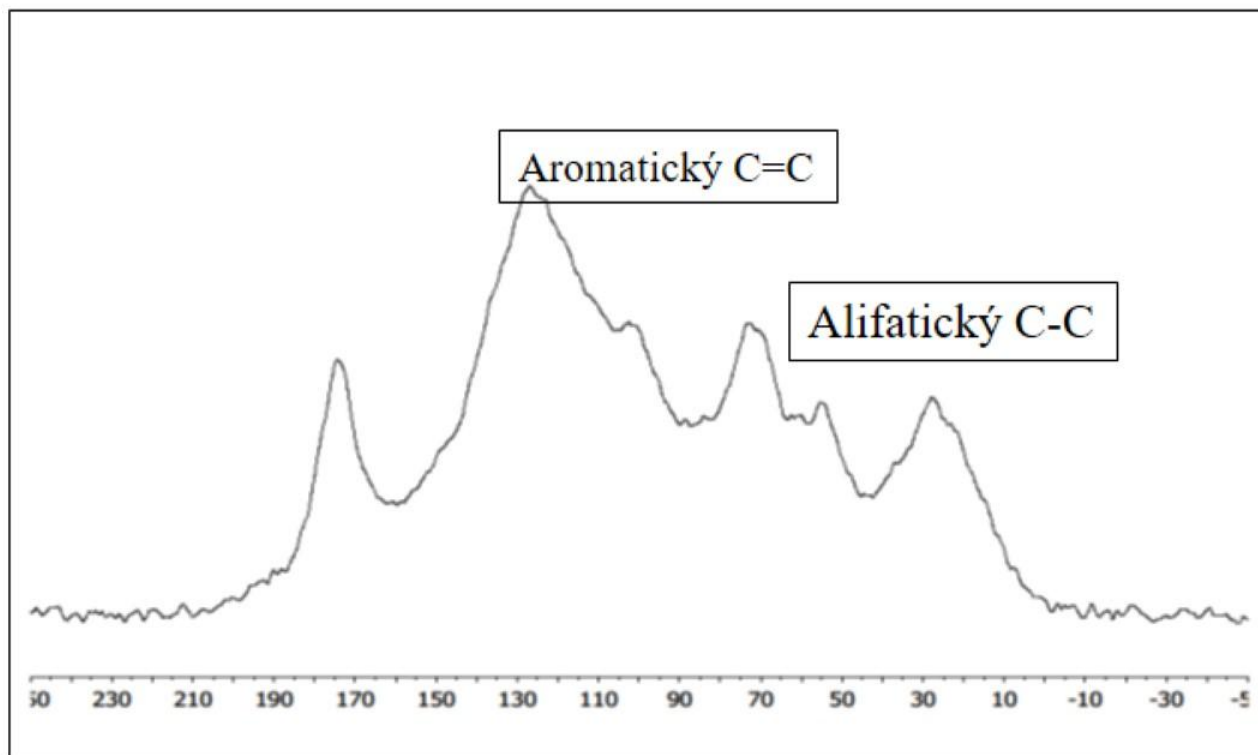


INFRAČERVENÁ SPEKTRA

Identifikace struktury HK:

- *alifatické C-H skupiny* ($2924 - 2922 \text{ cm}^{-1}$ a 2855 cm^{-1})
- *aromatické C=C skupiny* ($1624 - 1619 \text{ cm}^{-1}$)
- *fenolické skupiny* ($1404 - 1419 \text{ cm}^{-1}$)
- *karbonylové a karboxylové skupiny*
($1719-1718 \text{ cm}^{-1}$ a $1225 - 1223 \text{ cm}^{-1}$)

^{13}C NMR spektra



^{13}C NMR půdních HK (CEM, Pospíšilová, 2012)

- Struktura komplexů a hetero-sloučenin
- Resonance jádra, který má nenulový spin a produkuje kolem sebe magnetické pole
- 15-18 ppm alifatické skupiny
- 50-60 ppm alifatické metoxy-skupiny
- 106-146 ppm olefiny a aromáty

SHRNUTÍ - VÝZNAM HL

- *Pozitivní vliv na růst a vývoj rostlin*
- *Zlepšují tvorbu kořenového systému*
- *Nárůst biomasy a kvality produkce, zabraňují přechodu toxických prvků do zemědělských plodin*
- *Působí jako stimulanty růstu a inhibitory vzniku plísní*
- *Remediace po průmyslových a důlních zátěžích*
- *Substrát pro zahradnictví*
- *Ekologicky nezávadné průmyslové ionexy*
- *V papírenském průmyslu (barviva a zpevnění)*
- *Ve stavebnictví (plastifikátor betonu)*
- *Humánní a veterinární medicína*

Literatura

- CONTE, P. & PICCOLO, A. (2002). Effect of concentration on the self-assembling of dissolved humic substances. *Soil Science*. 28: 409s.
- FASUROVÁ, N., POSPÍŠILOVÁ, L. (2010): Characterization of soil humic substances by ultraviolet visible and synchronous fluorescence spectroscopy. *Journal Central European Agriculture* Vol. 11, No 3: 351-358.
- JANDÁK, J. a kol. (2009): Půdoznalství. Skripta, Mendelu. 2009.
- KONONOVÁ, M. M., BĚLČIKOVÁ, N. P. (1963): Uskorenyj metod opredelenija sostava gumusa mineralny
- ORLOV, D. S. (1985). *Chimijapočv (Soil Chemistry)*. Moskva, MGU. 376s.
- PEÑA-MÉNDEZ, E. M., HAVEL, J. & PATOČKA, J. (2005). Humic substances –compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. *J. Appl. Biomed.* 3: 13-24.
- POSPÍŠILOVÁ (2012): Nedegradační metody studia kvality přírodních humusových látek. Původní vědecká práce. *Folia Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis: Folia Mendelovy zemědělské a lesnické univerzity v Brně: edice původních vědeckých prací a monografií*. 2012. 155s. ISSN 1803-2109.
- SIMPSON, A. J. (2002). Determining the molecular weight, aggregation, structures and interactions of natural organic matter using diffusion ordered spectroscopy. *Magn. Reson. Chem.* 40: S72–S82.
- SCHNITZER, M. & KHAN, S. U. (1978). *Soil Organic Matter*, New York, Elsevier.1978.
- SKOKANOVÁ, M., DERCOVÁ, K. (2008): Huminové kyseliny. *Chem. Listy* 102 (4): 262- 268.
- SOTÁKOVÁ, S. (1982): Půdoznalectvo. VŠP, Nitra. 403s.
- STEVENSON, F. J. (1982). *Humus Chemistry – genesis, composition, reactions*. New York: J. Wiley – Inter science Publication. 445s.
- SUTTON, R. & SPOSITO G. (2005). Molecular structure in soil humic substances. The new view. *Environ. Sci. Technol.* 39: 9009-9015.
- ZAUJEC, A. a kol. (2009): *Pedologie a základy geologie*. 399s.
- TAN, K. H (1985). Scanning electron microscopy of humic matter as influenced by methods of preparations. *Soil Sci Am. J.* 49: 1185-1191.
- TAN, K. H. (2003). *Humic matter in soil and the environment*. N.Y., M. Dekker. 386s.
- VON WANDRUSZKA, R. (1998). The micellar model of HA: evidence from pyrene fluorescence measurements. *Soil Sci* 163 (12): 921-930.
- WERSHAW, R. L. (1999).Molecular aggregation of humic substances. *Soil Sci.* 164 (11): 803-813.

<http://af.czu.cz/boruvka.přednášky.pdf>

<http://af.czu.cz/penizek.přednášky.pdf>

http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext

<http://cs.wikipedia.org/wiki/Insolace>

<http://is.muni.cz/>

<http://www.google.cz>