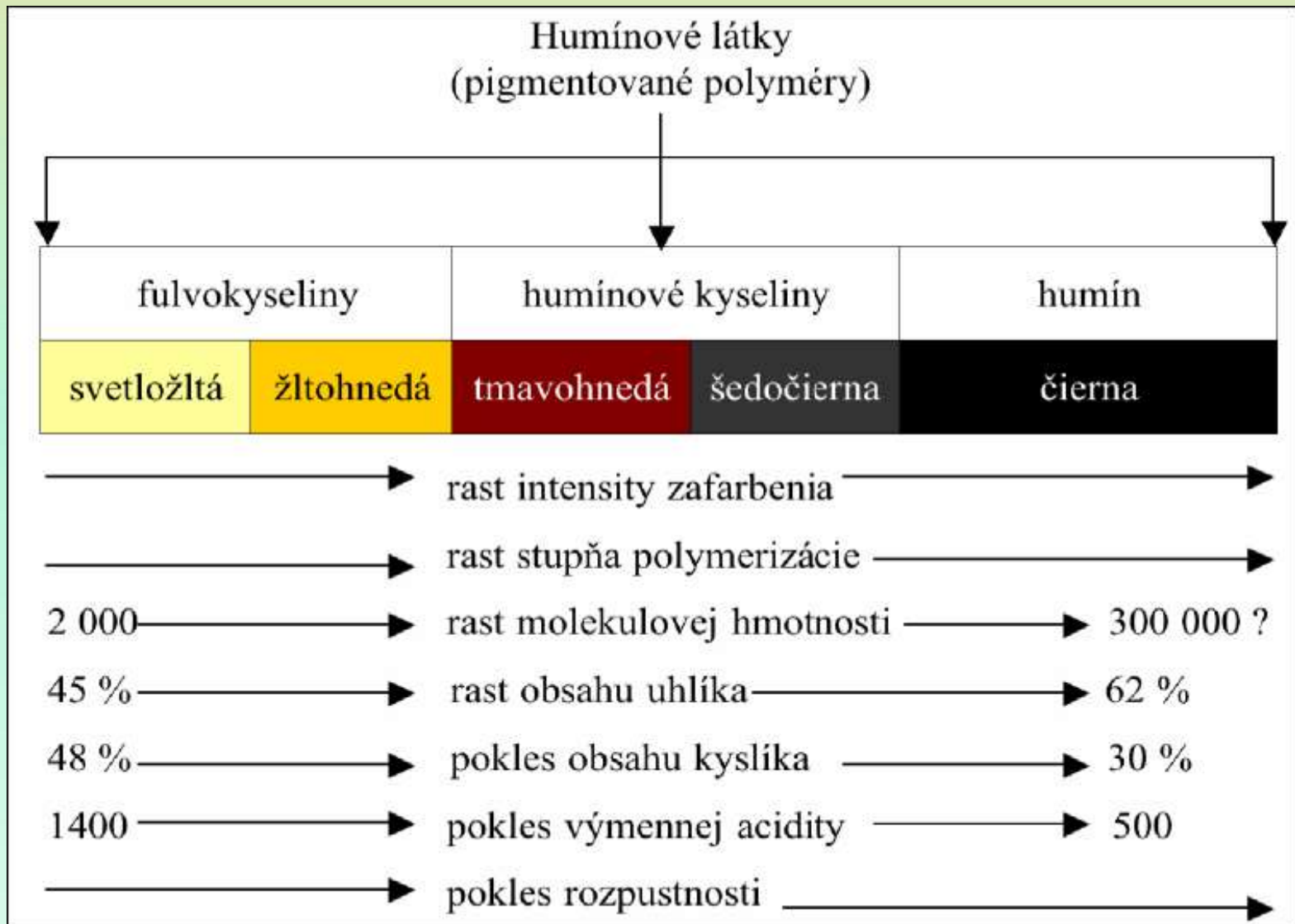


Specifické humusové látky:

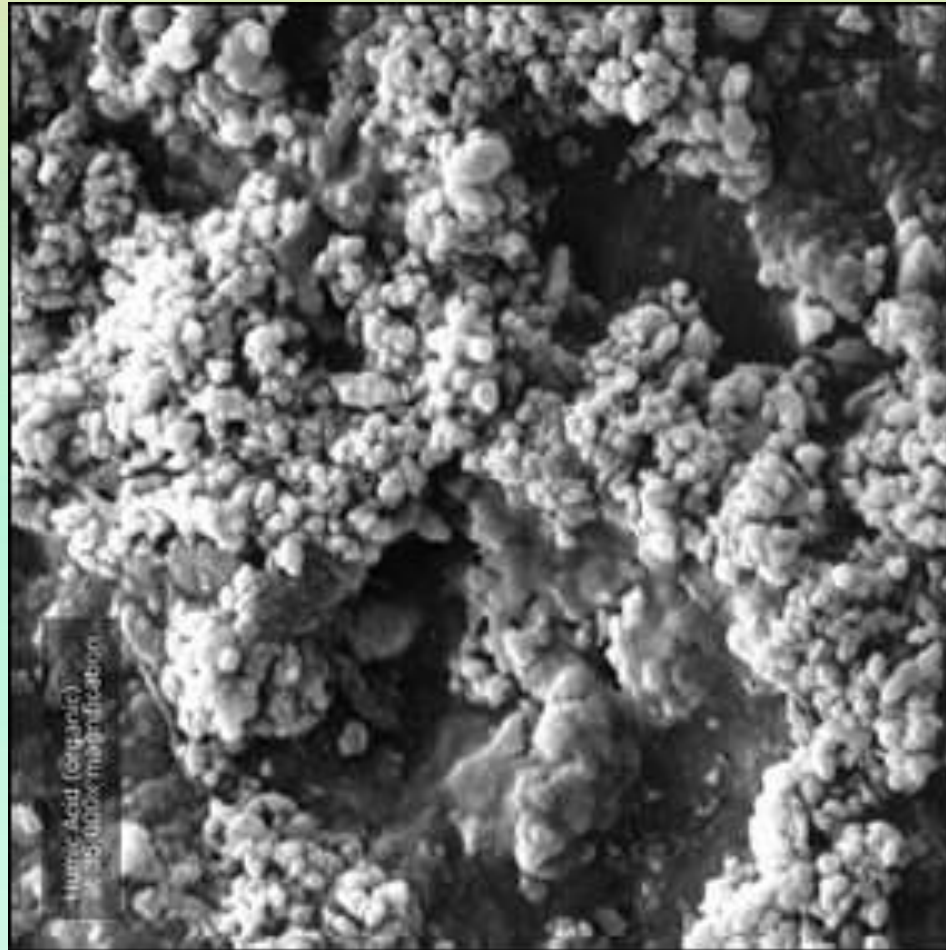


PŮDNÍ HUMINOVÉ KYSELINY

**Biopolymery vytvořené humifikací,
specifické pro půdu !!!**

- Skupina přírodních HL s podobným chem. složením a vlastnostmi, nejedná se o chemicky definované sloučeniny
- Struktura HK → nebyla dosud objasněna (aromatická hydrofobní složka a alifatická hydrofilní složka)

HUMINOVÉ KYSELINY



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

HUMINOVÉ KYSELINY



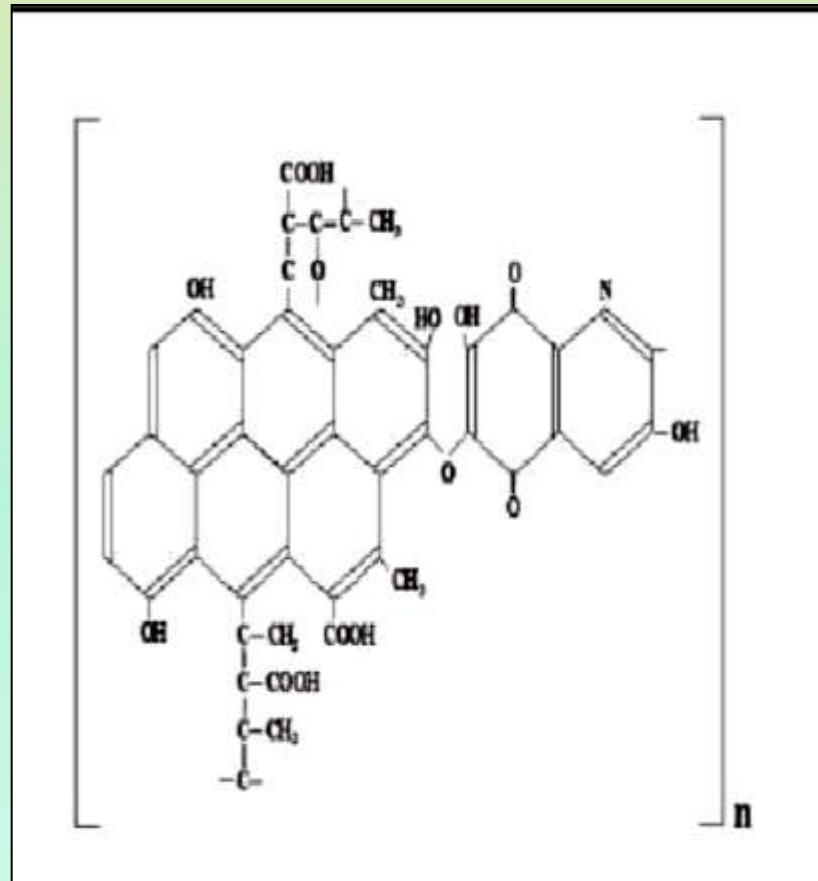
HK na povrchu bakterie *Rhodococcus erythrophylis*
po 12h kultivaci (Feifičová a kol., 2005)

Humic Acid Granulated



Huminové kyseliny (www.google.cz)

HUMINOVÉ KYSELINY

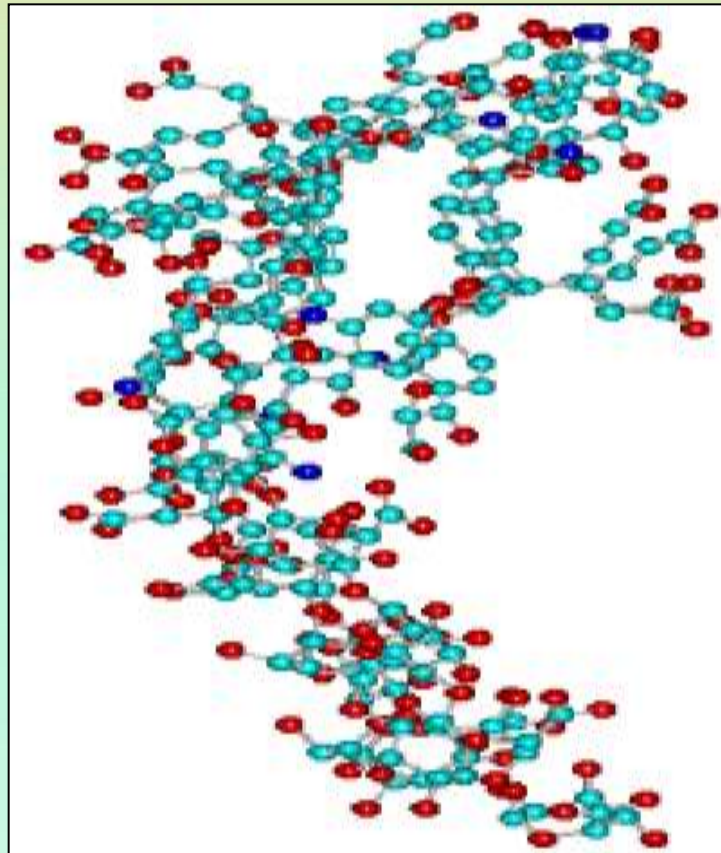


Struktura HK dle Schnitzer a Khan, 1978

HUMINOVÉ KYSELINY

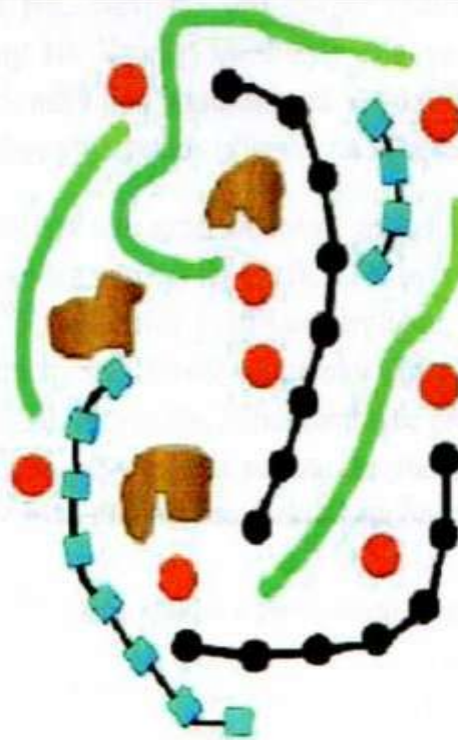
Conte & Piccolo (2002) → HK představují organické supra-molekuly s cyklickou stavbou a vlastnostmi kyselin, které vznikají transformací rostlinných biopolymerů

HUMINOVÉ KYSELINY



Organické supra-molekuly s cyklickou stavbou
(Conte & Piccolo, 2002)

HUMINOVÉ KYSELINY



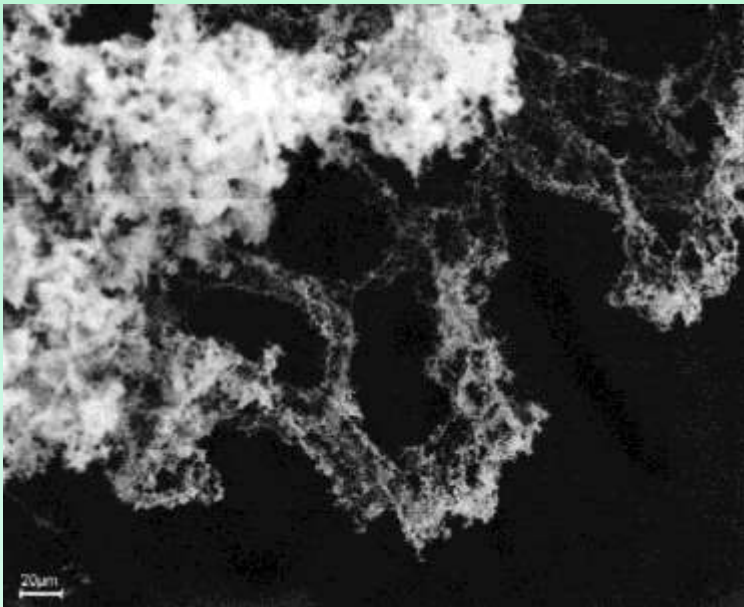
Obr. 9 Nový koncept struktury HL, hlavní komponenty HL mají relativně malé molekulové hmotnosti a agregují v přítomnosti kovů (červené oblasti představují kationty kovů, modré polypeptidy, zelené alifatické řetězce, černé polysacharidy a hnědé jednotky aromatické ligninové fragmenty) [23]

HUMINOVÉ KYSELINY

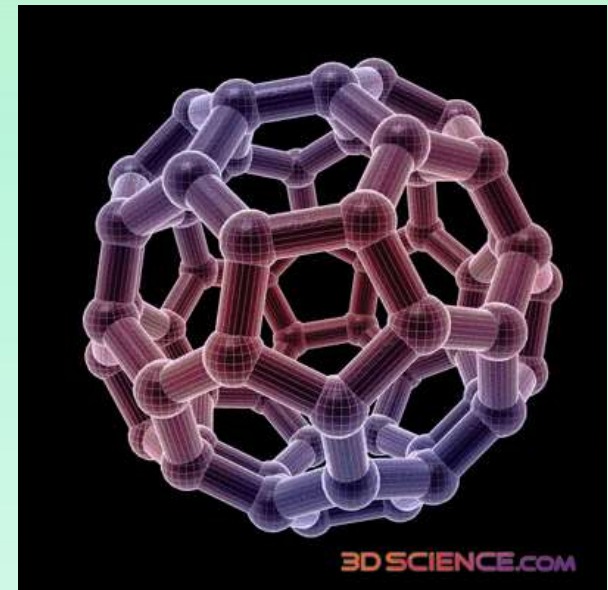
Podle Tan (2003) HK se tvoří samo-organizací, rozměr 1 nm - 1 μm
(= nano-částice)

→ 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*)?**

HUMINOVÉ KYSELINY

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

HUMINOVÉ KYSELINY

Vlastnosti HK:

- **Oxidačné-redukční**
- **Sorpční**
- **Pufrační**
- **Iontomeniče**

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)

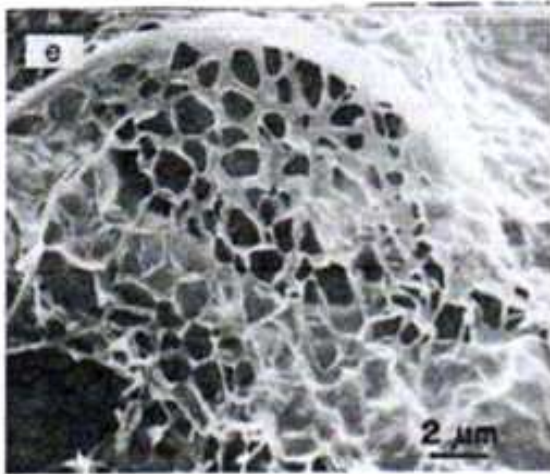
FULVOKYSELINY

- 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

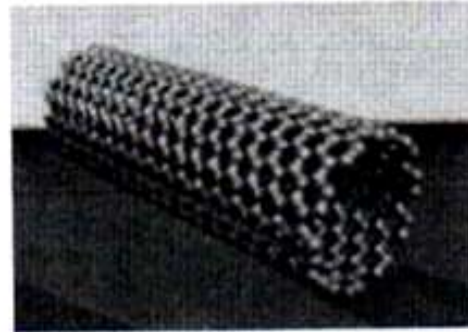


FK – práškový preparát
(cz.exportpages.com)

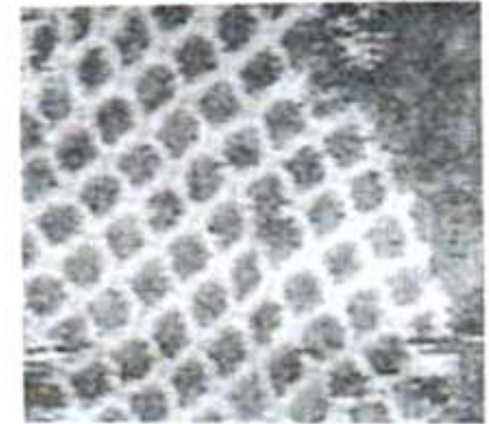
FULVOKYSELINY



A



B

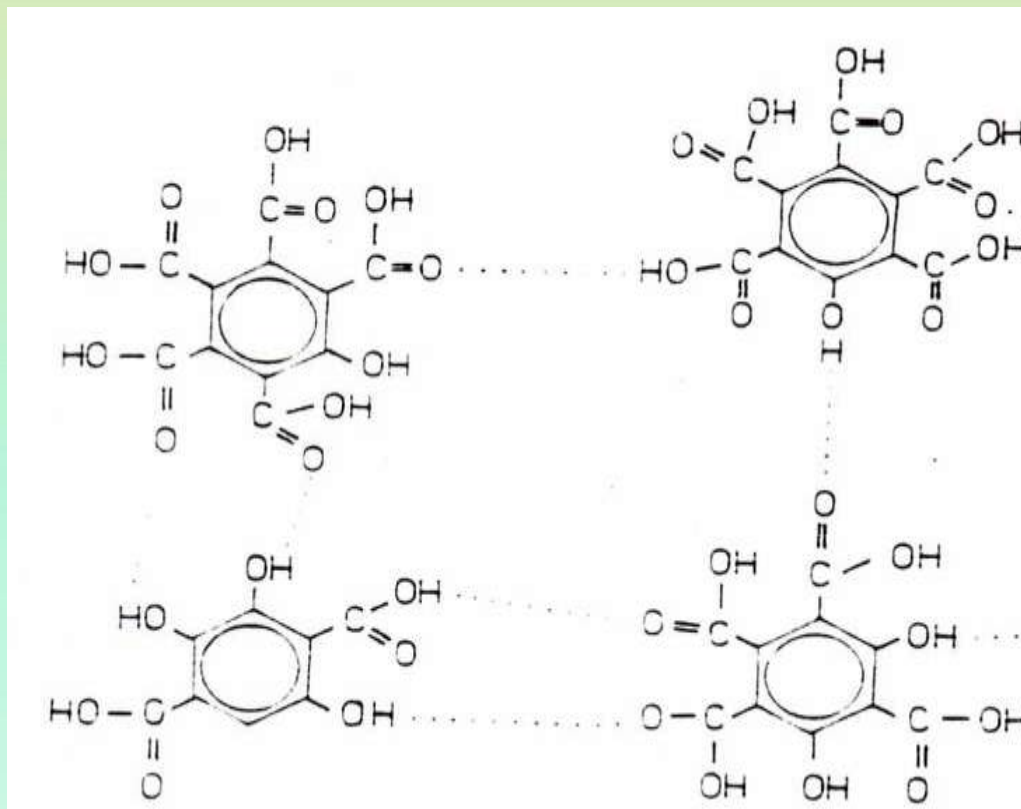


100 nm

C

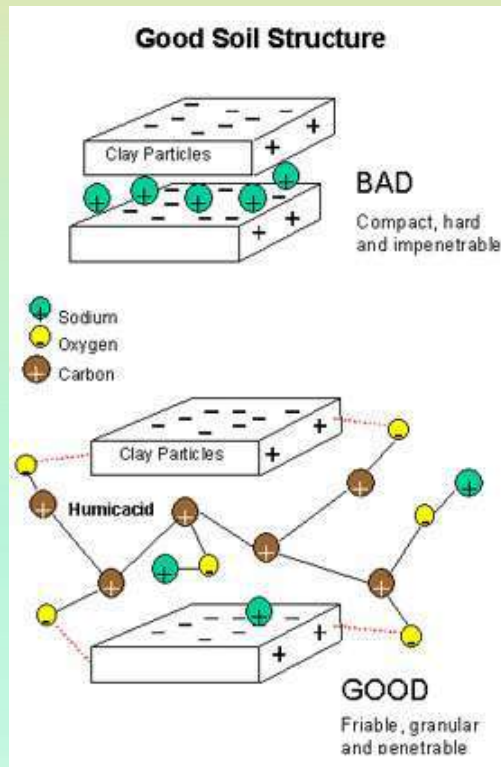
Zesítné molekuly FK dle Tan (2003), kde: A – sken elektronového mikroskopu půdních FK, B – uhlíková nanotrubička, C – nanogrid DNA

FULVOKYSELINY



Struktura FK dle Schnitzera (1977)

HUMUSOVÉ LÁTKY



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

Fulvokyseliny

- rozpustné ve vodě
- poutání živin v půdě (KVK až 700 mmol(+)/100 g)
- přispívají k rozkladu minerálního podílu půdy

Huminové kyseliny

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

Huminy

- mají pevnou vazbu s minerálním podílem
- tmel při tvorbě půdní struktury

Metody studia kvality HL

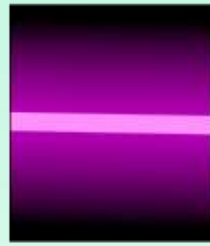
- Elementární složení (C, N, H, O)
- UV-VIS spektra
- SFS spektra
- FTIR spektra
- EDXS spektra
- ^{13}C NMR - spektroskopie



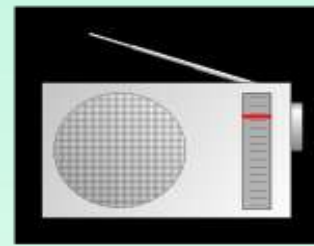
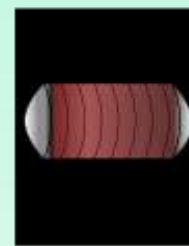
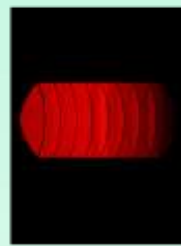
0.01nm



1nm



100nm



0.01nm

1nm

100nm

1mm

1m

1km

Elementární složení HK (Pospíšilová, 2012)

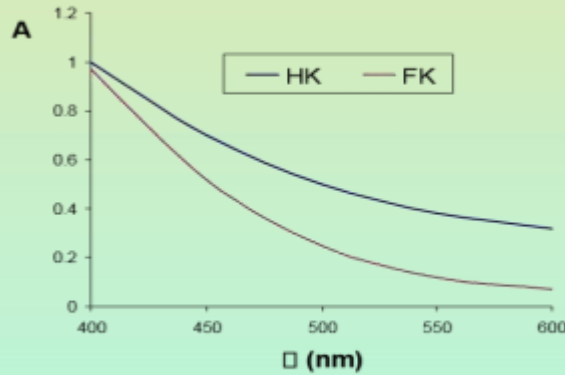
HK	C (hm.%)	H (hm.%)	N (hm.%)	S (hm.%)	O (hm.%)
HK - Černozem modální (Bratčice)	33	2,76	1,97	0,07	26,31
Pseudoglej glejový (Kameničky)	49,19	4,84	4,84	0,32	34,38
Hnědozem modální (Vev. Knínice)	39,93	4,15	3,86	0,28	30,32
HK - Elliot standard	58,13	3,68	4,14	0,44	34,08
Lignitická HK	55,22	4,75	1,25	0,82	30,16

UV-VIS spektra HL

Barevná charakteristika:

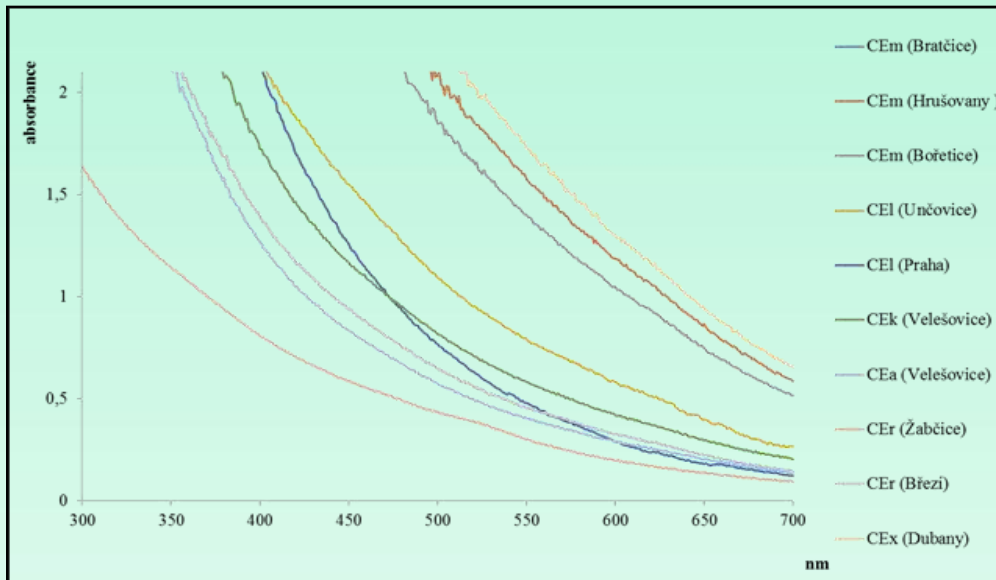
- alkalický výluh půdy ($0,05\text{M Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)
- proměření ve viditelné části spektra
- barevný kvocient:**

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



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

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



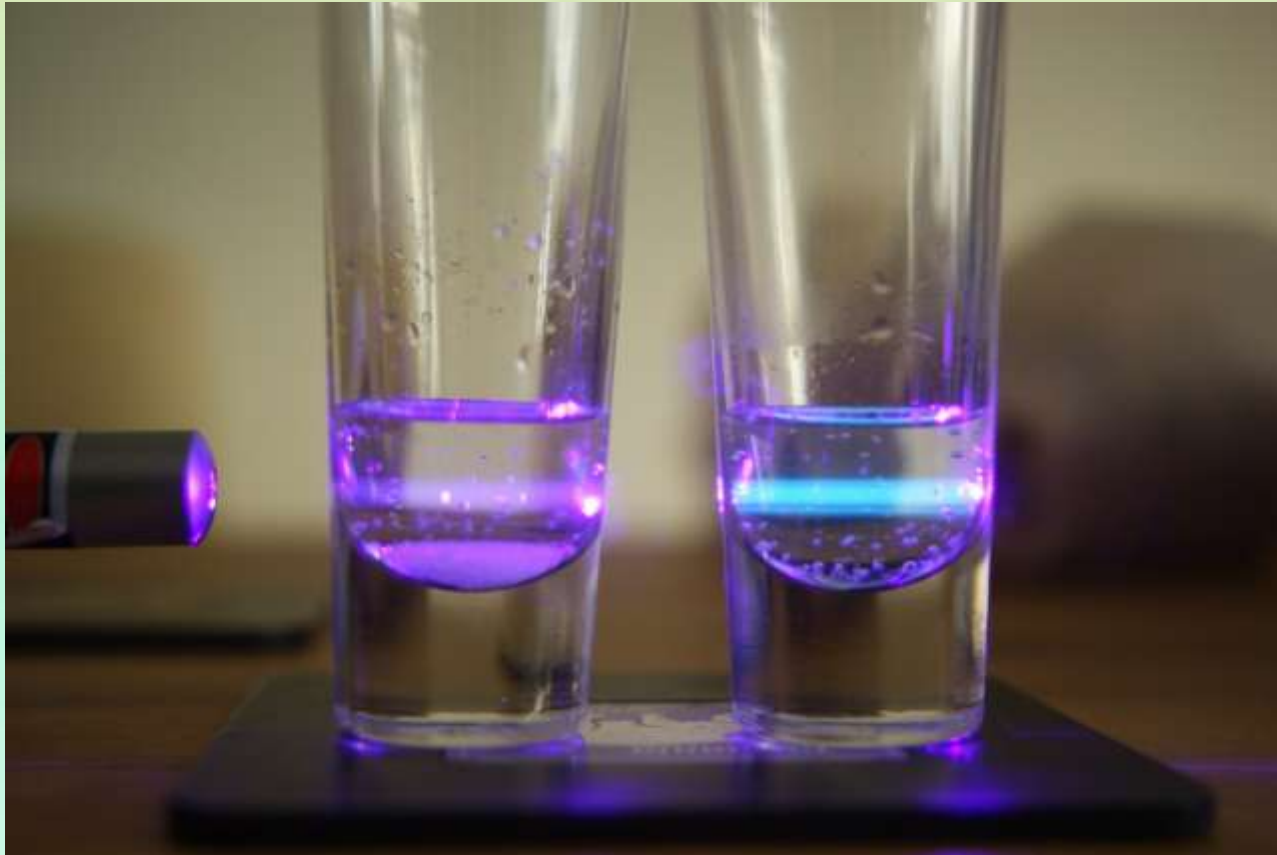
Fasurová a Pospíšilová (2010)

FLUORESCENCE HL

**Přírodní HL obsahují fluorofory (= aromatické skupiny),
fluoreskují**

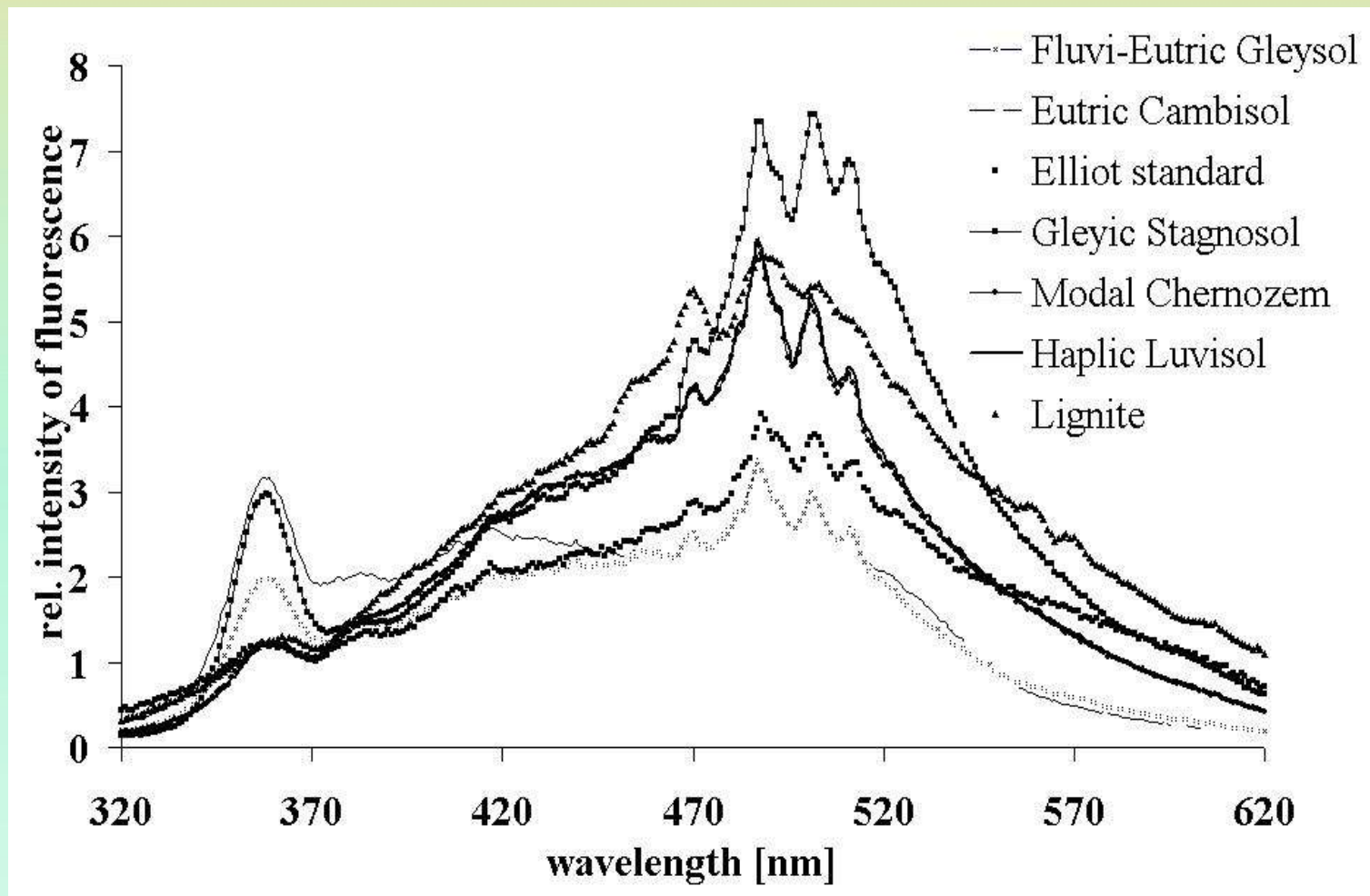
- souvisí se strukturně typovým složením molekuly HL
- souvisí s chemickým (elementárním) složením HL
- dovoluje odlišit HL různého původu

FLUORESCENCE HL



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

FLUORESCENCE HL



Synchronní fluorescenční spektra HL (Fasurová a Pospíšilová, 2010)

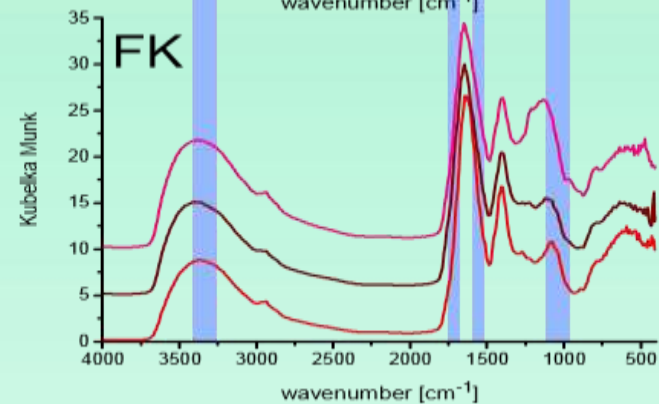
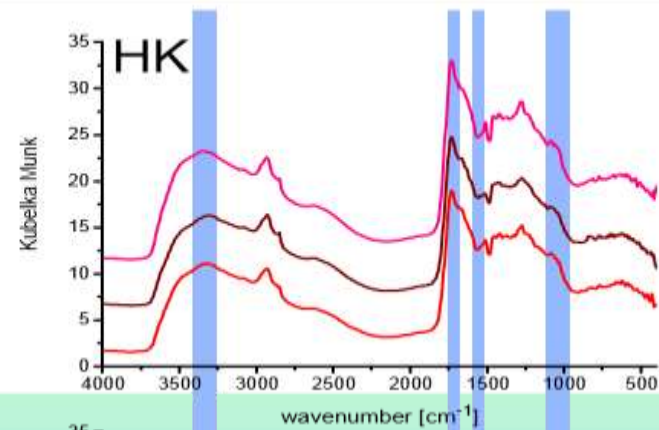
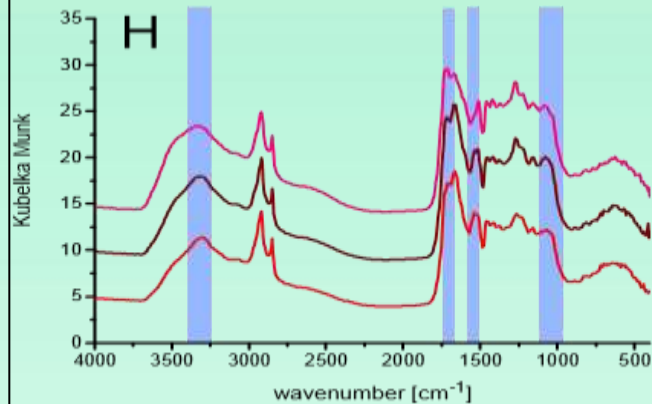
INFRAČERVENÁ SPEKTRA HL

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 HL

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 příměsi



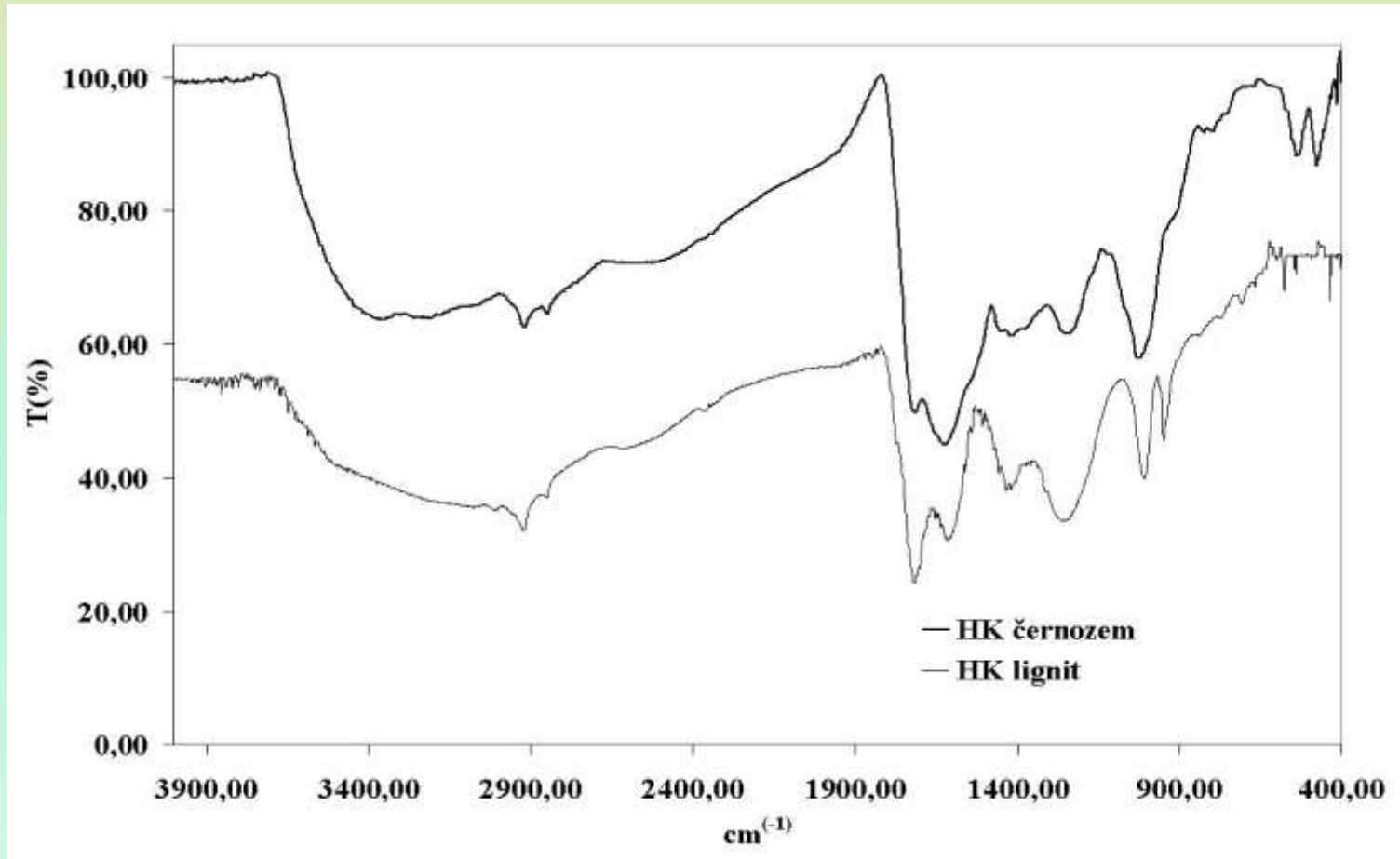
<http://af.czu.cz/penizek.přednášky.pdf>

Absorpční infračervené pásy:

Absorbční pásy HL:

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

INFRAČERVENÁ SPEKTRA HL

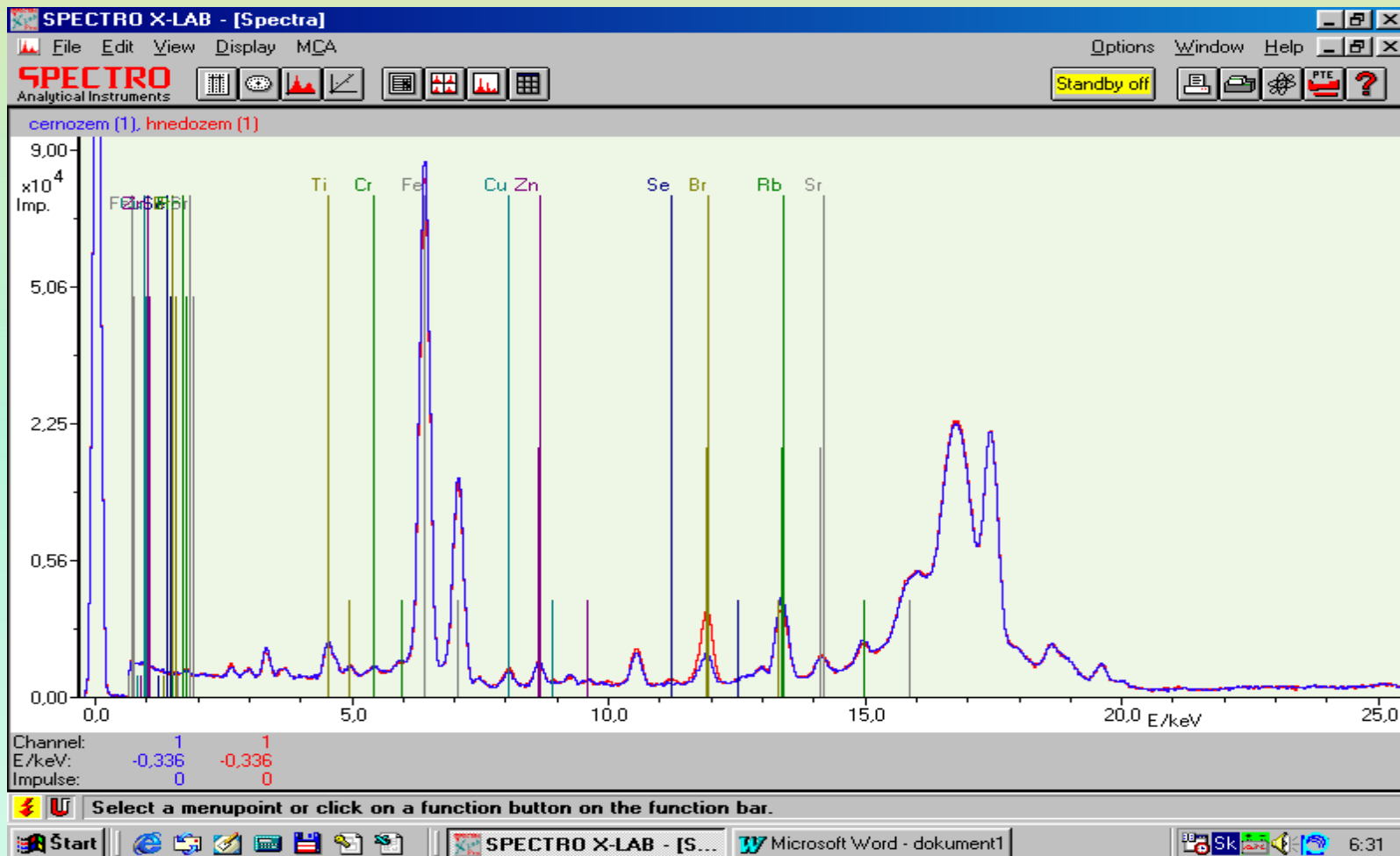


FTIR spektra HK izolovaných z černozemě modální a lignitu (Fasurová a Pospíšilová, 2010)

Rentgeno-fluorescenční spektroskopie (EDXS)

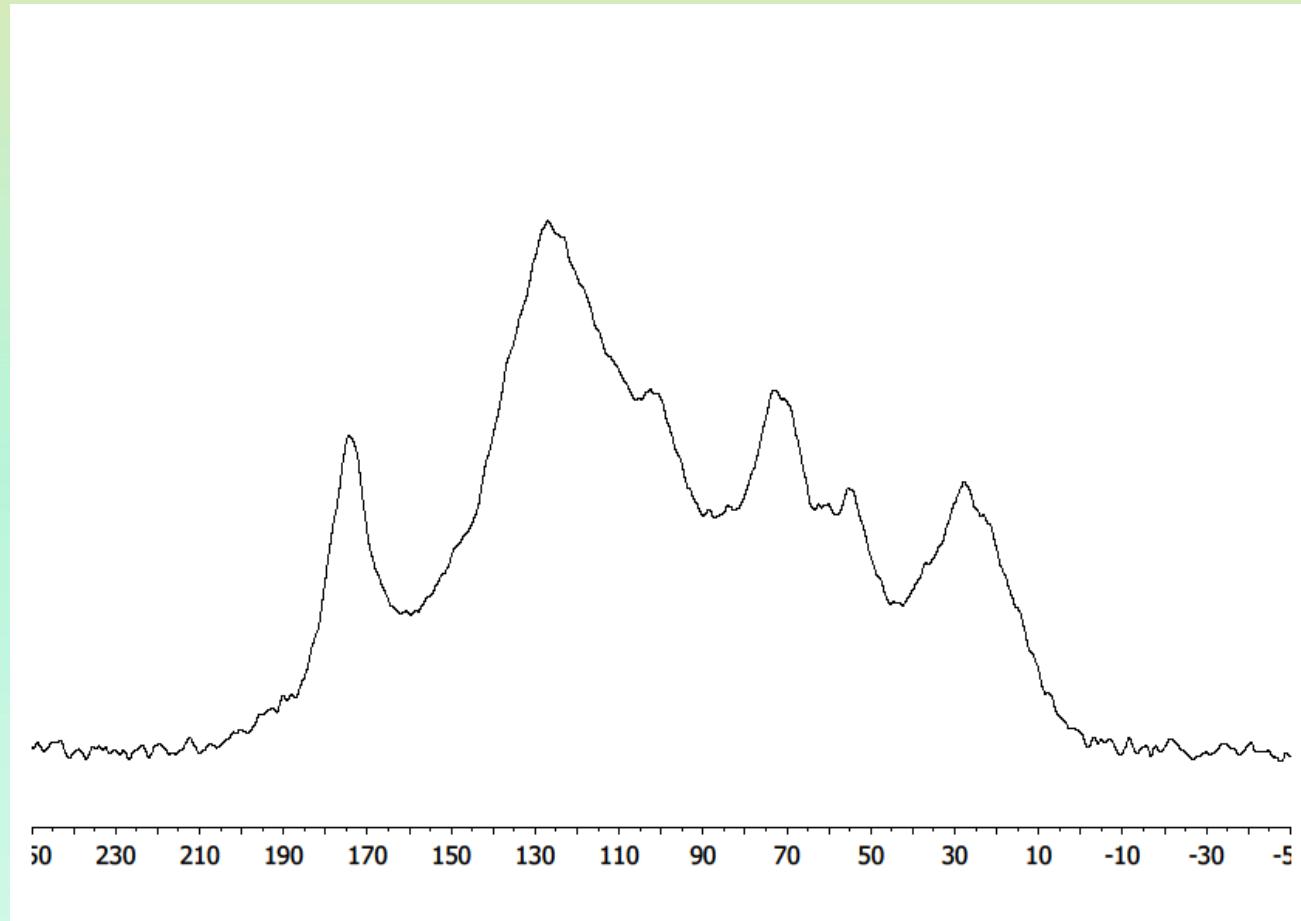
- prvky přítomné v HK molekule
- umožňuje studium HK jako látek schopných tvořit komplexy
- ***Fe, Cu, Zn, Ti, Al, Si, S, Cl***

Rentgeno-fluorescenční spektroskopie (EDXS)



EDXS spektra půdních HK (černozem modální a hnědozem modální, Pospíšilová et al., 2010)

^{13}C NMR spektra HL



^{13}C NMR půdních HK (černozem modální, Pospíšilová et al., 2010)

SHRNUTÍ - VÝZNAM HK

- Pozitivní vliv na růst a vývoj zemědělských plodin a lesních porostů
- Zlepšují tvorbu kořenového systému
- Zvyšují nárůst biomasy, zlepšují kvalitu produkce, zabraňují přechodu toxických prvků do zemědělských plodin
- HK z oxyhumolitů jsou kvalitnější než HK izolované z rašeliny
- Působí jako stimulatory růstu a inhibitory vzniku plísní.
- Remediacce půd po průmyslových a důlních zátěžích
- Substrát pro zahradnictví

VÝZNAM HK

- Rozsáhlý fyziologický účinek na rostliny a MO (složení HK, koncentrace)
- Vysoká chemická a biologická aktivita (asimilace, dýchání, energetický systém, vývojový a růstový cyklus rostlin)
- Jsou ekologicky nezávadné a vazebná síla vůči kovům je srovnatelná s průmyslovými ionexy
- Remediací, sorpce pesticidů a TK
- V papírenském průmyslu (humát sodný – barvivo a zpevnění)
- Ve stavebnictví (plastikátory betonových směsí)
- 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): Uskorennyj metod opredelenija sostava gumusa mineralny
- ORLOV, D. S. (1985). *Chimijapočv (Soil Chemistry)*. Moskva, MGU. 376s.
- PEŇA-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 Et al. (2010): Humic acids characterization by EDXS and NMR spectroscopy, *Acta Universitatis Agriculturae and Silviculturae Mendelianae brunensis*, vol. LVIII, No 1, 139-146.
- 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 humic acids: 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.czu/boruvka.přednášky.pdf>

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

http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext

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

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

<http://www.google.cz>

