



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

STABILITA HUMINOVÝCH LÁTEK

STABILITY OF HUMIC SUBSTANCES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Šárka Nováková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

BRNO 2016



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0991/2015	Akademický rok: 2015/2016
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Šárka Nováková	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie pro medicínské aplikace (2808R031)	
Vedoucí práce	prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Stabilita huminových látek

Zadání bakalářské práce:

Seznámit se se strukturou a vlastnostmi a huminových látek. Prozkoumat možnosti studia stability těchto látek. Navrhnout a provést experimenty pro posouzení stability huminových látek s ohledem na jejich fungování v přírodních systémech.

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

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

Šárka Nováková
Student(ka)

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

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

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

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na studium stability huminové kyseliny. Práce je rozdělena do dvou částí, první část je teoretická, kde se seznámíme se strukturou, vlastnostmi a významem huminových kyselin a druhá část je praktická, kde se zabýváme stabilitou huminové kyseliny.

Náplní práce bylo prozkoumání vlivu extrakčních činidel na stabilitu huminové látky. Jako extrakční činidla byla použita 1M HCl, 1M MgCl₂ a MiliQ voda.

Ke studiu termooxidační stability byly použity metody termické analýzy, jako je termogravimetrická analýza (TGA) a diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC). Změny huminové kyseliny, které nastaly v důsledku její extrakce, byly sledovány pomocí FT-IR spektrometrie a elementární analýzy. Výsledky všech měření extrahované huminové kyseliny byly srovnány s původní huminovou kyselinou.

ABSTRACT

This bachelor's thesis is focused on the study of stability of humic acid. Thesis is divided in two parts, the first part is theoretical. In the theoretical part is dealing with the structure, property and point of humic acid and in the experimental part is dealing with stability of humic acid.

The objective of this thesis was to investigate the effect of the extraction agents on stability of humic acid. 1M HCl, 1M MgCl₂ and MiliQ water was used like extraction agents.

Thermo-oxidative stability was tested through thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Changes of humic acid that occurred after extraction were investigated by FT-IR spectrometry and elementary analysis. The results of the measuring were compared with original humic acid.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Organická hmota, huminové kyseliny, extrakční činidla, termická stabilita

KEY WORDS:

Organic matter, humic acids, extraction agents, thermal stability

NOVÁKOVÁ, Š. *Stabilita huminových látek*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 36 s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat především vedoucí mé bakalářské práce prof. Ing. Martině Klučákové, Ph.D. za vedení, cenné rady a čas strávený při řešení této práce. Dále bych chtěla poděkovat i Ing. Ireně Türkeové, která mi věnovala čas při řešení experimentální části práce.

OBSAH

1 ÚVOD.....	7
2 TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1 Organická hmota v půdě	8
2.2 Procesy přeměny organických látek	8
2.2.1 Procesy rozkladu a mineralizace organických látek	8
2.2.2 Procesy humifikace organických látek	9
2.3 Význam organické hmoty v půdě	10
2.4 Definice humusu	10
2.5 Humusotvorný materiál	10
2.6 Složení organických zbytků	11
2.7 Humusové látky	11
2.7.1 Nespecifické humusové látky	11
2.7.2 Specifické humusové látky	11
2.7.3 Rozdělení huminových látek	12
2.7.3.1 Huminové kyseliny	13
2.7.3.2 Struktura huminových kyselin	14
2.7.3.3 Fulvokyseliny	15
2.8 Stabilita huminových kyselin a jejich komplexů	15
2.9 Metody studia stability huminových kyselin	18
2.9.1 Termogravimetrická analýza (TGA)	18
2.9.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)	18
2.9.3 FT-IR spektrometrie	18
2.9.4 Nukleární magnetická rezonanční spektrometrie	19
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	20
3.1 Použité chemikálie	20
3.2 Použité přístroje	20
3.3 Extrakce huminové kyseliny z lignitu.....	20
3.4 Příprava zásobních roztoků	20
3.5 Příprava huminových látek pro analýzu	21
3.6 Prvková analýza	21
3.7 FT-IR spektrometrie.....	21
3.8 Termická analýza	21

3.8.1	Termogravimetrická analýza	21
3.8.2	Diferenční kompenzační kalorimetrie	22
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	23
4.1	Charakterizace huminové kyseliny a extrahované huminové kyseliny	23
4.1.1	Prvková analýza.....	23
4.1.2	FT-IR spektrometrie	23
4.2	Termická stabilita.....	25
4.2.1	Termická stabilita huminové kyseliny po extrakci	25
5	ZÁVĚR.....	32
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	33
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	36

1 ÚVOD

Huminové látky jsou nezbytnou součástí zemského povrchu, přirozeně se vyskytují zejména v sedimentech, zeminách, rašelinách, hnědém uhlí, lignitu a dalších materiálech. Jejich důležitost je známá především v zemědělské půdě, kdy jejich přítomnost je pro zeminu velice přínosná. Na různých geologických místech se nachází různý typ půdy a dochází tak ke změně procentuálního zastoupení huminových látek a tedy k rozdílné úrodnosti.

Huminové látky vznikají syntetickou činností mikroorganismů při přeměně rostlinných a živočišných zbytků v procesu zvaném humifikace. Huminové látky se řadí do skupiny vysokomolekulárních organických látek, jejich molekuly jsou tvořeny především aromatickými cykly, které obsahují velkou řadu funkčních skupin. Ke zjištění jejich stability využíváme různých instrumentálních metod.

Tato bakalářská práce se zabývá studiem termické a chemické stability huminových kyselin. Ke studiu termické stability využíváme metody termické analýzy a to termogravimetrická analýza a diferenční kompenzační kalorimetrie. Ke studiu chemické stability byly využity metody FT-IR spektroskopie a elementární analýzy.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Organická hmota v půdě

Geologické procesy probíhající v historii naší planety vytvořily prostřednictvím humifikačního procesu velké množství organického uhlíku. Takto vzniklé humusové látky jsou rozhodujícími činiteli a ovlivňují celou řadu fyzikálních a chemických vlastností půd využívaných k pěstování zemědělských plodin [17]. Na základě toho byla vyvinuta velká snaha o určení chemické struktury huminových látek. Až díky podrobné analýze huminových látek prostřednictvím pokročilých chemicko-fyzikálních metod, např. IRS (Infra Red Spectroscopy) a NMR (Nuclear Magnetic Resonance) byly získány důkazy potvrzující, že huminové látky nejsou makropolymery, ale ve skutečnosti supramolekulární struktury heterogenních organických molekul s relativně malou molekulovou hmotností [17].

Organický podíl, který je v půdě zastoupen v rozmezí 2-5 hm. %, je, jak již bylo řečeno, její důležitou součástí ovlivňující významně úrodnost půdy. Organický podíl v sobě zahrnuje neživou organickou hmotu v různém stupni rozkladu a živé organizmy. Mrtvá organická hmota tvoří přibližně 84 % veškeré půdní organické hmoty, živé organizmy a kořeny zabírají 15 % veškeré organické hmoty [27].

Humus, jak je již dnes známo, je tvořen humusovými látkami, o kterých se ví, že vykazují vysokou stabilitu v půdě a mají odlišné vlastnosti, a tím i působení v půdě. Další podstatou humusu jsou fulvokyseliny a huminy. Všechny tyto látky vykazují vysokou stabilitu a malou rozložitelnost mikroorganismy [4].

2.2 Procesy přeměny organických látek

V půdě, za účasti mikroorganismů, živočichů, kyslíku, vody a dalších faktorů, probíhají biochemické přeměny organický zbytků. V procesu rozkladu se ztrácí jejich původní anatomická stavba a jednotlivé organické sloučeniny se postupně mění. Část meziproduktů, které při procesu vznikají, mikroorganizmy úplně mineralizují. Produkty mineralizace jsou využívány jako zdroj živin pro vyšší rostliny a autotrofní mikroorganizmy. Další část produktu rozkladu je využita heterotrofními mikroorganismy na syntézu sekundárních bílkovin, tuků, cukrů. Nejmenší část meziproduktů rozpadu rostlinných a živočišných zbytků se mění na specifické, složité vysokomolekulární látky a to na humusové látky [12].

Organické látky v půdách jsou přeměňovány dvěma procesy:

- Mineralizace
- Humifikace

2.2.1 Procesy rozkladu a mineralizace organických látek

Mineralizace vede k přeměně organické hmoty až na jednoduché složky jako jsou: oxid uhličitý, voda, amoniak, oxidy různých prvků atd. Jedná se o biokatalytické přeměny za účasti enzymů. Klíčovou roli při rozkladu hrají půdní mikroorganizmy, uhynulé

organizmy jsou rozkládány různými skupinami heterotrofních mikroorganismů. Jsou to například bakterie, houby, řasy, prvoci a větší bezobratlí živočichové [2, 6, 12].

Nejprve dochází k hydrolytickému štěpení makromolekul, hlavně polysacharidů, na kterém se podílí převážně houby. Zároveň dochází k mechanickému zmenšování částic. Rozloží se přibližně 7-15 hm. %, část odpadu je zavlečena do půdy hlouběji, tam dochází k tvorbě organo-minerálních komplexů. Látky jsou dále rozkládány a nakonec jsou modifikované organické látky mineralizovány plísněmi a bakteriemi.

Nejrychleji se rozkládají cukry, škroby a jednoduché proteiny, dále pak proteiny, hemicelulóza, celulóza, tuky a vosky a jako nejhůře rozložitelný je lignin [6, 12].

2.2.2 Procesy humifikace organických látek

Humifikace je proces, ve kterém dojde ke vzniku huminových látek. Vyskytlo se několik teorií o možnosti jejich vzniku. Všechny teorie se shodují v tom, že materiálem pro jejich vznik je většinou rostlinného nebo živočišného původu.

Při huminifikačních pochodech se tvoří z primární organické hmoty poměrně rozpustné humusové kyseliny a další specifické humusové látky. Humifikace je zakončena polymerací a až do polymerace mohou být všechny procesy za určitých podmínek vratné [6, 12].

Tvorba humusu je rozdělena do tří základních fází.

V první fázi dochází k mineralizaci a humus se velmi rychle rozkládá. Důvodem jsou příznivé podmínky, jako je teplota, vlhkost a provzdušnění. Tyto podmínky jsou vhodné pro činnost aerobních bakterií, které rozkládají organickou hmotu na jednoduché složky.

Další, tedy druhou fázi je přeměna organické hmoty tzv. rešelinatěním nebo uhelnatěním. Příčinou je nízká teplota, vysoká vlhkost a omezený přístup vzduchu, tedy dojde ke změně na anaerobní prostředí. V takovýchto podmínkách dochází k nedostatečné oxidaci a mineralizace ani huminifikace se nemůže uskutečnit. Jedná se o nedokonalý rozklad organických zbytků, je to vlastně enzymatický a biochemický proces způsobený zejména anaerobními bakteriemi. Výsledkem jsou huminové a ulminové látky tmavohnědé až černé barvy s vysokým obsahem uhlíku.

Samotná huminifikace je proces převážně anaerobní, soubor enzymatických a biochemických pochodů, při kterých se z meziproductů rozkladu tvoří huminové látky. Článkem tvorby huminových látek je kondenzace strukturních jednotek, ke které dochází okysličením fenolů přes fermenty typu fenol-oxidáz vedoucím k tvorbě chinonu a vzájemné reakce chinonů s aminokyselinami a peptidy. Závěrečnou fází je polymerizace, která je reverzibilním procesem, při kterém je nutné, aby byl produkt z prostředí odváděný, jinak může dojít k rozpadu vytvořených kondenzátů.

Obsah humusu je hodnotou relativně stálou v půdních klimatických podmínkách v dané oblasti. Bylo prokázáno, že uhlík v huminových kyselinách je starý 750 let, ve fulvokyselinách 420 let a v huminech 2 400 roků [4].

2.3 Význam organické hmoty v půdě

Funkce organické hmoty v půdě je velice široká. Její vliv v půdě je mnohostranný a spočívá v ovlivnění všech půdních vlastností působících na obsah živin v půdě. Využití huminových kyselin je v mnoha oblastech:

1. Huminové kyseliny upravují strukturu půdy tím, že zdokonalují její strukturu, zabraňují vysokým ztrátám vody a živin. Jejím rozkladem se půda stává úrodnější. V půdách, které jsou kompaktní, zlepšuje provzdušnění a retenci vody.
2. Chemicky mění fixační vlastnosti půdy. Tím že dokáže regulovat pH hodnotu půdy, neutralizuje kyselé i zásadité půdy. Dále zlepšuje a optimalizuje příjem vody a živin pro rostliny. Podporují růst rostlin přes chemické, fyzikální a biologické vlastnosti půdy. Redukují množství toxických látek v půdách.
3. Biologická stimulace rostlin a aktivita půdních mikroorganismů. Zvyšují produkci a stimulaci rostlinných enzymů. Napomáhají rozšiřování a růstu půdních mikroorganismů. Podporují rozvoj chlorofylu, cukrů a aminokyselin v půdách a tím umožňují fotosyntézu.
4. Huminové kyseliny jsou ekologicky prospěšné, představují účinné řešení problému životního prostředí, jeho ochrany a zachování. Půdy, ve kterých je vyšší obsah huminových látek, prokazují menší vymývání nitrátů a optimální úroveň živin. Vysoký obsah huminových kyselin spolu s dobře rozvinutým kořenovým systémem zabraňuje úniku nitrátů a pesticidů do spodních vod [5].

2.4 Definice humusu

Pod pojmem humus můžeme v literatuře najít mnoho různých definic. Humus je obecně soubor organických látek, které se nahromadily na půdě nebo přímo v ní. Tyto látky mohou být smíšené s minerálním podílem, pocházejícím z odumřelých zbytků rostlin, živočichů a mikroorganismů nacházejících se v různém stupni rozkladu. Jinými slovy je produktem specifické činnosti půdních organismů a zároveň zásobovačem a stabilizátorem organického života na zemi [12].

2.5 Humusotvorný materiál

Jak již název napovídá, jedná se o materiál, který přispívá k vytvoření humusu. Mezi takovýto materiál můžeme zařadit například již zmíněné zbytky odumřelých rostlin či živočichů nebo mikroorganismů. Patří sem i organická hnojiva, která se snadno dostanou do půdy [6, 12].

Největším zdrojem jsou však právě zbytky vyšších rostlin a to ve formě odumřelého kořenového systému a ve formě nadzemního opadu. Množství zbytků mikrobiálního původu je malé (0,2-0,75 t/ha), půdní živočichové však poskytují ještě menší množství hmoty (100-200 kg/ha). Tento humusotvorný materiál je poskytován v různém množství, které záleží na lokalizaci. Pod lesním porostem za hlavní zdroj humusu je opad ukládající

se na půdě, lesní hrabanka. Kořeny dřevin i přes svoji velkou masu organické hmoty jsou trvalého charakteru, proto pro tvorbu humusu poskytují jen svou nepatrnou část. Naopak u bylinného porostu je hlavním zdrojem humusu kořenový systém [6, 12].

2.6 Složení organických zbytků

Největší podíl na složení má voda, dále je pak velké zastoupení sacharidů, proteinů, ligninu, lipidů, vosků a další, které se po složitých přeměnách stávají součástí humusových látek. Sušina rostlinných zbytků se skládá hlavně z celulózy a ligninu. Buňky nadzemních částí rostlin jsou z 95 hm. % tvořeny především celulózou, hemicelulózou, ligninem, lipidy a kutinem. Zbytek tvoří různé fenoly, volné cukry, aminokyseliny, peptidy a produkty rostlinné sekundární výměny látek. Dřeviny poskytují více ligninu a méně celulózy a bílkovin, takže se pomaleji rozkládají [3, 12].

Mimo organických látek jsou v odumřelých zbytcích zastoupeny i látky anorganického původu. Zbytky obsahují určité množství popelovin, ve kterých jsou zastoupeny tyto prvky K, Ca, Mg, Si, P, S, Fe a další prvky, které nemají tak hojné zastoupení.

Nízký obsah popelovin mají dřeviny, naopak vysoký obsah mají zbytky trav [12].

2.7 Humusové látky

Humus můžeme rozdělit do dvou skupin:

- Nespecifické humusové látky (též nehuminové nebo primární látky)
- Specifické humusové látky (též huminové nebo sekundární látky)

2.7.1 Nespecifické humusové látky

Nehuminové látky tvoří 10-15 hm. % z celkového organického podílu půdy a představují je nerozložené nebo částečně rozložené zbytky rostlin, organických hnojiv, živočichů včetně mikroorganismů a makroedafonu [6]. Tato část humusu obsahuje téměř všechny biochemické složky, které můžeme chemicky určit jako sacharidy, lipidy, proteiny, aminokyseliny, nukleové kyseliny apod. Přítomnost těchto látek je podmínkou pro biologickou aktivitu půdy, tvoří energetickou a živnou zásobu půdy, díky obsahu uhlíku, který slouží jako zdroj energie pro půdní mikroorganismy.

Tyto látky se dále aktivně účastní procesů humifikace, mineralizace a fotosyntézy a představují nejdůležitější součást biogeochemického procesu na Zemi. Nerozložené zbytky rostlin, živočichů a organických hnojiv jsou postupně přeměňovány v půdě za účasti půdních mikroorganismů [12, 13].

2.7.2 Specifické humusové látky

Tato část představuje významnější podíl humusu, díky své chemické aktivitě, i když se v půdě nachází jen v jednotkách procent. Jsou to složité vysokomolekulární polycyklické sloučeniny s relativní molekulovou hmotností v rozmezí několika stovek až desítek tisíců daltonů [4]. Jsou organického původu, protože vznikají chemickým a biologickým rozkladem organické hmoty, zejména odumřelého rostlinného materiálu, a syntetickou činností mikroorganismů v půdě. Tento proces se označuje pojmem humifikace [6].

Většinou jsou amorfního nebo koloidního charakteru a jejich doba setrvání v půdě je na rozdíl od nehuminových látek velmi dlouhá. Jsou charakteristické svou odolností vůči biologickým přeměnám. Mají převážně aromatický charakter, jejichž jádra bývají vzájemně spojena alifatickými často cyklickými řetězci. Jejich význam je především v jejich vlivu na fyzikálně-chemické vlastnosti, jako je sorpce, vzdušný, vodní a tepelný režim půdy. Huminové látky jsou tvořeny převážně uhlíkem, dále kyslíkem, vodíkem, dusíkem, ale také sírou. Mezi funkční skupiny, které se váží přímo na aromatické jádro nebo na postranní řetězec, patří například karboxylové, hydroxylové, ale i methoxylové a karbonylové skupiny [3].

Podle chemických a fyzikálních vlastností (rozpuštěnost, molekulární hmotnost, elementární složení, reakční skupiny, koloidní vlastnosti) jsou huminové látky dále tříděny:

- Humusové kyseliny:
 - Huminové kyseliny
 - Fulvokyseliny
 - Hymatomelanové kyseliny
- Soli huminových kyselin (humáty, fulváty)
- Huminy
- Humusové uhlí

2.7.3 Rozdělení huminových látek

Můžeme je rozdělit podle chemických a fyzikálně-chemických vlastností na humusové kyseliny, huminy a humusové uhlí [12]. Někdy se v literatuře mohou objevit skupiny rozlišeny takto: huminové kyseliny, fulvokyseliny a huminy (Obrázek 1). Tyto skupiny jsou si strukturně podobné, liší se molekulovou hmotností, obsahem funkčních skupin, kyselostí, kompletačními schopnostmi a rozpustností v některých rozpouštědlech. Například huminové kyseliny jsou rozpustné v zásadách, ale nerozpustné v kyselinách, fulvokyseliny jsou rozpustné v zásadách i v kyselinách a huminy nejsou rozpustné ani v kyselinách ani v zásadách. Z huminových látek jsou podstatné hlavně humusové kyseliny [3].



Obrázek 1: Rozdělení huminových látek [28]

2.7.3.1 Huminové kyseliny

Huminové kyseliny poznáme je podle tmavší barvy – černá, tmavě hnědá až šedá. Mají vysokou sorpční schopnost, dále fungují jako iontoměniče, biochemické regulátory a rezervoáry. Jsou to látky všudypřítomné, přirozeně se vyskytující, jsou důležitými prekurzory ropy a uhlí. Vyskytují se v půdách, sedimentech, rašelině, uhlí, řekách apod. V zemědělství tyto sloučeniny zvyšují úrodnost půdy, urychlují fotodegradaci pesticidů a snižují toxicitu těžkých kovů [3, 12, 13].

Jsou to organické sloučeniny s cyklickou stavbou, v roztoku se chovají jako koloidy. Elementární složení huminových kyselin je závislé na půdním typu, chemickém složení rostlinných zbytků a podmínkách huminifikace. Obsah uhlíku je kolem 52-65 hm. %, kyslík je zde zastoupen v 30-39 hm. %, vodík 2-6 hm. % a dusík stejně jako vodík 2-6 hm. %. Základem stavby molekul jsou aromatická jádra fenolického nebo chinoidního typu. Spojení mezi aromatickými skupinami zajišťují aminokyseliny, peptidy, alifatické sloučeniny. Přítomnost funkčních skupin, jako jsou karboxylové, které mají poměrně silně kyselý charakter, a fenol hydroxylové skupiny mající jen slabě kyselý charakter, dávají těmto sloučeninám kyselý charakter. Vodíkové ionty zmíněných funkčních skupin mají tu schopnost vyměňovat se za jiné ionty, říká se, že mají charakter výměnného kationtu. V neutrálním prostředí dosahuje výměnný vodík karboxylových skupin hodnotu 2,5-5 mmol na 1 g huminových kyselin. V nasyceném stavu jsou stálé, vysoce odolné vůči mineralizaci [3, 12, 13].

Spolu s huminovými kyselinami patří mezi huminové látky také fulvokyseliny. Od rozpustných fulvokyselin jsou huminové kyseliny většinou odděleny extrakcí zředěným roztokem zásadité soli a vysráženy kyselinou [12].

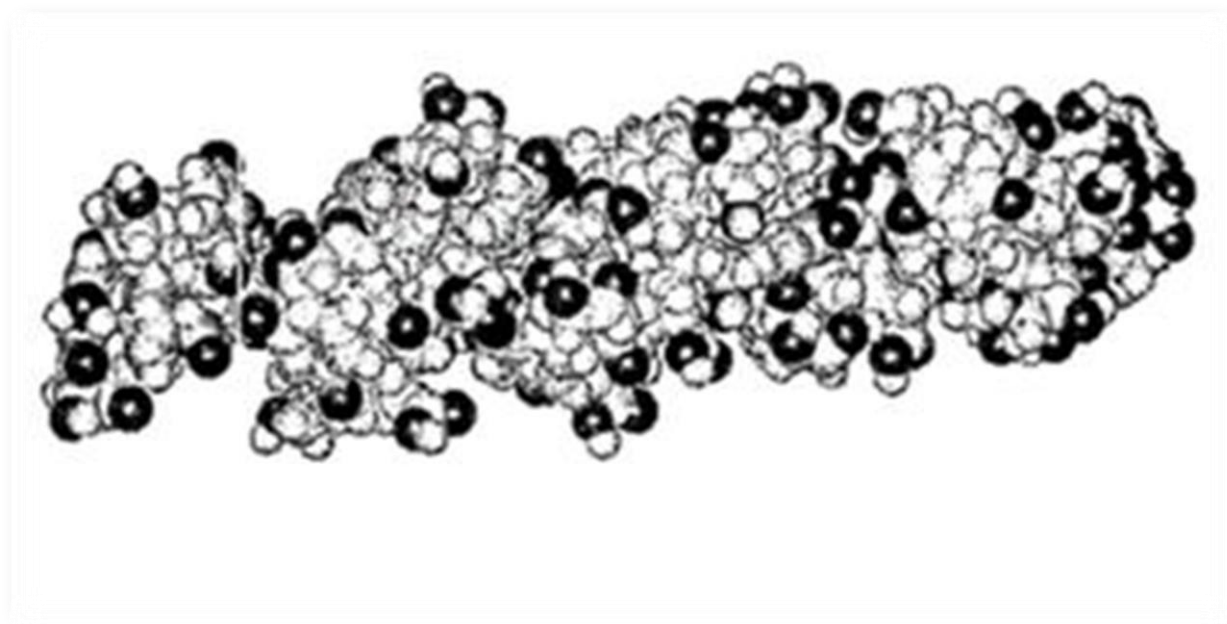
2.7.3.2 *Struktura huminových kyselin*

Molekulová hmotnost těchto látek se pohybuje v rozmezí od 2 do 200 kDa [4]. Struktura huminových kyselin je velmi složitá a doposud není úplně přesně popsána. Základ některých navrhovaných hypotéz o konformaci a struktuře huminových látek, hovoří o tom, že předpokládaná struktura těchto látek má tvar dimerů, trimerů, tetramerů a hexamerů (Obrázek 2) [4].

Díky přítomnosti aromatického jádra s alifatickými řetězci a navázanými funkčními skupinami, jsou huminové kyseliny schopny vázat polární i nepolární sloučeniny. Funkční skupiny mohou být ve struktuře vázány jak na aromatických jádrech, tak i v postranních řetězcích. Z veškerých funkčních skupin přítomných v huminových kyselinách, jsou nejvíce reaktivní karboxylové skupiny. Kromě nich jsou v kyselinách přítomné i skupiny enolové, chinonové, hydrochinonové, éterové a alkoholové. V menším množství mohou být zastoupeny i dusíkové, sírové a fosforové funkční skupiny [4, 12].

V půdě vytvářejí huminové kyseliny také organominerální komplexy. Za hlavní mechanismus vazebného procesu huminových kyselin považuje Eglite a Klavins [22] iontově výměnnou reakci. Hayes a Malcolm [23] zjistili, že hodnoty kationtové výměnné kapacity huminových látek se zvyšuje přímo úměrně s hodnotou pH vodního média. Simson a spol. zjistili při interakcích modelové huminové kyseliny na jílový minerál velmi vysokou afinitu alifatických složek a také určitou afinitu aromatických částí huminové kyseliny k jílovému povrchu Barančíková a spol. studovali závislost sorpce kadmia do obsahu huminových kyselin v půdním materiálu. Zaznamenali lineární závislost mezi mírou sorpce kadmia do půdy a počtem karboxylových skupin.

V procesu huminifikace dochází ke zvýšení obsahu COOH, OH a C=O skupin, ale naopak ke snížení obsahu alkoholových a fenolových OH skupin a skupin OCH₃ [4].



Obrázek 2: *Spirálovitá struktura oktametrické huminové kyseliny [29]*

2.7.3.3 Fulvokyseliny

Chemická struktura molekul a fyzikálně chemické vlastnosti fulvokyselin jsou obdobně jako u huminových kyselin. Fulvokyseliny mají ve srovnání s huminovými kyselinami nižší molekulovou hmotnost, díky menšímu obsahu aromatických struktur, většímu počtu alifatických postranních řetězců. Mají více homogenní strukturu. Odlišnost je také v elementárním složení, fulvokyseliny obsahují menší procento uhlíku a větší procento kyslíku, protože je v nich obsaženo více karboxylových a fenolových skupin, než v molekule huminové kyseliny. Tedy procentuální zastoupení prvků je takovéto: 46-55 hm. % uhlík, 37-50 hm. % kyslík, 4-5 hm. % vodík a nízký obsah dusíku a síry.

Od huminových kyselin je odlišíme podle barvy, fulvokyseliny se vyznačují žlutou až světle hnědou barvou. Mají také lepší rozpustnost ve vodě. Jsou více disociovány a mají proto kyselejší charakter [1, 6].

2.8 Stabilita huminových kyselin a jejich komplexů

Jak již bylo zmíněno v dřívějších kapitolách, huminové kyseliny mají koloidní charakter, jehož velikost a záporný náboj jsou striktně závislé na povrchu funkční skupiny [16]. Rozsáhlé studie ukázaly, že není moc huminových kyselin v půdě, které by byly ve volném stavu. Huminové kyseliny se váží na minerální části půdy, způsob jak jsou na tyto částice vázány je následující:

1. Nízkomolekulární soli organických kyselin (acetát, oxalacetát, laktát atd.)
 - vznikají na základě reakce molekulárních kyselin s minerály nebo soli minerálních kyselin obsahující Ca, K a další kationty.
2. Soli huminových látek s alkalickými kationty (humáty, fulváty)
 - tyto soli jsou největšími zástupci huminových látek v půdě, vznikají výměnou kationtu za proton z karboxylové skupiny, vyměňovanými kationty mohou být: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} a jiné, v půdě jsou nejvíce rozšířeny humáty a fulváty ve směsi s hydroxidem železa a hliníku.
3. Cheláty s kovovými ionty
 - chelátový komplex vzniká, při obsazení koordinačních pozic donory na iontu kovu samostatného ligandu a vzniká tak kruhová struktura, za ligandy jsou zde považovány organické sloučeniny a jejich funkční skupiny, afinita organických funkčních skupin v huminových kyselinách klesá v následujícím pořadí:
$$\begin{array}{ccccccc} \text{-O-} & > & \text{-NH}_2 & > & \text{-N=N-} & > & \text{-COO}^- & > & \text{-O-} & > & \text{C=O} \\ \text{enolát} & & \text{amin} & & \text{azo} & & \text{karboxyl} & & \text{ether} & & \text{karbonyl} \end{array}$$
 - schopnost kovových iontů tvořit komplexy klesá v pořadí:
$$\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$$
 - schopnost tvořit tyto komplexy je díky přítomnosti kyslíku ve formě COOH, OH a C=O skupin. Tyto skupiny jsou důležité pro interakci huminových kyselin s přechodnými prvky. Studie ukázaly, že se nabízí množství koordinačních center, která jsou schopna vázat přechodné prvky [15].
4. Látky držící na jílovém minerálním povrchu

- v tomto případě dochází k interakcím mezi organickými látkami a jílem, důsledkem jsou změny fyzikálních, chemických a biologických vlastností půdy,
- mezi základní mechanismy adsorpce huminových látek na jílovité půdní materiály patří: Van der Waalsovy síly, iontová výměna, vodíkové vazby, adsorpce interakcí s hydratovanými oxidy železa a hliníku [7, 9, 16].

Tyto vlastnosti vázání kovu na funkční skupiny huminových látek jsou využívány v různých oblastech. V polním hospodářství se působením nízkých dávek huminových látek projevilo zintenzivněním příjmu živin rostlinami, především dusíku, fosforu a mikroprvků (Fe, Cu, Zn, Mn, B, Mo) ve formě chelátů. Dalším praktickým využitím je vytvoření sorbentu na bázi huminových látek a jejich komplexů, které slouží především k sorpci těžkých kovů při dekontaminaci podzemních, povrchových a odpadních vod [9].

Stabilitou huminových látek a současně i jejich komplexů se zabývají mnohé vědecké skupiny. Z mnoha studií vyplývá, že huminové látky i jejich komplexy s některými kovy, mohou zvýšit nebo snížit příjem minerálních živin rostlinami pěstovanými v hydroponiích nebo přímo v půdě. Lze předpokládat, že huminové komplexy, které nejsou rozpustné nebo jsou příliš stabilní, musí být v průběhu procesu přijímání živin rostlinami hydrolyzovány, na rozdíl od huminových komplexů rozpustných a nestabilních, které nemají vliv na asimilaci rostlin [14]. Stabilita látek se udává podle hodnoty konstanty stability, ta je ovlivněna mnoha faktory, atomovým poloměrem kovu, velikost molekuly huminové kyseliny, výměnná kapacita kationtu, velikost povrchu molekuly [10].

Podle studií bylo uvedeno, že konstanta stability huminových komplexů klesá v pořadí navázaných kovů v tomto pořadí $\text{Cu} > \text{Fe} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Ca} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Mg}$. Ze studií též vyplývá, že stabilita komplexu v roztoku poukazuje na stupeň asociace mezi dvěma zúčastněnými reaktanty, které se nachází v rovnovážném stavu. Čím vyšší je míra asociace, tím vyšší je stabilita komplexu [10].

Obsah organické hmoty v půdě je výsledkem jejího dlouhodobého vývoje, především působení půdotvorných faktorů, ale také činností člověka, způsobu využití půdy a systému hospodaření. Podle rozdělení typů půd do jedenácti kategorií, byl podle jedné studie určen obsah půdní organické hmoty v nich. Studie byla provedena na území České republiky a z ní vyplývající získané hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce (Tabulka 1) [8].

Tabulka 1: Hodnoty obsahu organického C ve vrchní vrstvě podle půdních typů [8]

Půdní typ	Zkratka	Počet lokalit	Průměrný obsah C (hm. % C)	Medián (hm. % C)	Minimum v kategorii (hm. % C)	Maximum v kategorii (hm. % C)
Černozemě	CM	51	1,55	1,52	0,87	2,14
Černice	CA	3	2,62	2,77	1,96	3,12
Šedozemě	SM	12	1,00	1,01	0,89	1,11
Fluvizemě	FM	12	1,66	1,65	1,25	2,10
Hnědozemě	HM	210	1,27	1,24	0,69	2,27
Luvizemě	LM	14	1,41	1,38	1,03	2,27
Pseudogleje	PG	5	1,66	1,56	1,40	2,30
Gleysoly	GL	6	1,60	1,62	1,25	1,92
Kambizemě	KM	279	1,35	1,31	0,60	3,00
Rendziny	RA	7	1,62	1,25	1,00	3,23
Regozemě	RG	2	0,95	0,95	0,72	1,18

V následující tabulce (Tabulka 2) je zobrazen přehled obsahu půdní organické hmoty podle druhu půdy. Průměrný obsah organického uhlíku je vyšší v těžkých půdách než v lehčích půdách. Patrný rozdíl je vidět mezi kategoriemi půd hlinitých a písčitých a činí cca 0,2 % a také mezi kategoriemi jílovitá a hlinitojílovitá, téměř 0,3 % uhlíku [8].

Tabulka 2: Hodnoty obsahu organického C ve vrchní vrstvě podle půdních druhů [8]

Půdní typ	Zkratka	Počet lokalit	Průměrný obsah C (hm. % C)	Medián (hm. % C)	Minimum v kategorii (hm. % C)	Maximum v kategorii (hm. % C)
Hlinitojílovitá	hj	3	1,61	1,39	1,03	2,42
Jílovitohlinitá	jh	72	1,35	1,24	0,78	3,12
Hlinitá	h	286	1,43	1,38	0,73	3,23
Písčitohlinitá	ph	185	1,24	1,19	0,60	2,56
Hlinitopísčitá	hp	52	1,28	1,27	0,72	2,65

Hodnoty obsahu organického uhlíku v půdě podle půdních druhů a podle nadmořské výšky jsou dále uvedeny v tabulce (Tabulka 3) níže. Z výsledků je patrné, že ani při tomto členění půd nebyly získány výrazné rozdíly v obsahu organického uhlíku mezi jednotlivými kategoriemi [8].

Tabulka 3: Hodnoty obsahu organického C ve vrchní vrstvě podle nadmořské výšky [8]

Půdní typ	Počet lokalit	Průměrný obsah C (hm. % C)	Medián (hm. % C)	Minimum v kategorii (hm. % C)	Maximum v kategorii (hm. % C)
< 300 m n. m.	139	1,29	1,29	0,69	3,12
300-400 m n. m.	180	1,37	1,37	0,89	3,23
400-500 m n. m.	170	1,39	1,39	0,76	2,45
500-600 m n. m.	73	1,43	1,42	0,76	2,56
> 600 m n. m.	36	1,15	1,01	0,60	2,65

Dalším faktorem ovlivňujícím množství a kvalitu půdní organické hmoty je vedle půdních a klimatických podmínek také systém organického a minerálního hnojení. Právě hnojení zvyšuje vstup organické hmoty do půdy a posouvá tak bilanci organických látek k rovnovážným hodnotám. Změny v obsahu půdní organické hmoty však probíhají pozvolna v řádu několika desetiletí [8].

2.9 Metody studia stability huminových kyselin

Stabilitu huminových látek můžeme zjistit pomocí technik termické analýzy, což jsou metody používané ke studiu půd již delší dobu. Tyto metody testují fyzikální a chemické vlastnosti materiálu tak, že daný vzorek podrobí teplotnímu programu. Data získaná termickou analýzou nám určí, jak stabilní je daný vzorek.

2.9.1 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termická analýza je jednou z nejdůležitějších fyzikálně-chemických technik sloužících k analýze širokého spektra materiálů [18]. Při této metodě dochází k monitorování vzorku, vloženého do speciální pánvičky, která je umístěna na termováhy, v závislosti na čase nebo teplotě, přičemž teplota přiváděná na vzorek je v daném prostředí nastavitelná [19]. Stejně jako atmosféra, ve které měření probíhá je volitelná. Jako prostředí si můžeme zvolit prostředí inertní, dusík nebo argon, nebo prostředí oxidační, vzduch. Pomocí této analýzy můžeme získat informace o vzorku, především o jeho tepelné nebo tepelně-oxidační stabilitě, obsahu vlhkosti, obsahu organické a anorganické hmoty. Měření lze uskutečňovat od laboratorní teploty až po vysoké teploty, 1000 až 1600 °C. Tato metoda je vhodná pro studium polymerů, potravin, léčiv a mnoho dalších [18, 19].

2.9.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Další rozšířenou metodou termické analýzy je metoda DSC. Při této metodě dochází ke zkoumání tepelných vlastností vzorku vystaveného teplotnímu programu [20]. Metoda je založena na udržování nulového rozdílu teplot mezi studovaným materiálem a referenčním vzorkem při daném teplotním režimu. Pokud při zahřívání dojde k uvolnění nebo spotřebování tepla, přístroj na tuto změnu reaguje okamžitou korekcí vedoucí k teplotní rovnováze [21]. Měření obvykle probíhá v inertní atmosféře. Teploty, kterých se v této metodě může dosáhnout, jsou v rozmezí od -100 °C do 650 °C [20]. Tato metoda je využívána pro kvalitativní i kvantitativní vyhodnocení fyzikálních a chemických dějů, spojených s tepelnými změnami [21].

2.9.3 FT-IR spektrometrie

Infračervená spektroskopie patří do skupiny analytických metod. Získané hodnoty vibračních energií souvisí s pevností chemických vazeb a také s molekulovou geometrií a hmotností jader, tedy s molekulovou strukturou. Tyto skutečnosti předurčují infračervenou spektroskopii jako vynikající experimentální techniku, která vedle kvantitativní a kvalitativní analýzy hraje důležitou roli při výzkumu molekulové dynamiky,

chemických vlastností molekul, vlivu prostředí na studované molekuly a mnoho jiných oblastí.

Přestože infračervená spektroskopie je využívána při analýze makroskopických vzorků, její podstatou je interakce mikročástic tvořících makroskopický vzorek s infračerveným zářením, kdy v případě pohlcení fotonu vzorkem mluvíme o absorpční infračervené spektroskopii a v případě vyzáření fotonu o emisní infračervené spektroskopii. Infračerveným zářením rozumíme elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 12 500 až 20 cm^{-1} a vlnových délek 800 nm až 0,5 nm. Podle vžitých konvencí infračervenou spektroskopii z praktických důvodů dělíme podle vlnových délek záření na dalekou (FIR), střední (MIR) a blízkou (NIR). Pro identifikaci a určování chemické struktury má největší význam střední infračervená oblast (4 000-200 cm^{-1}) [24].

Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance nebo jednotkách absorpce na vlnové délce dopadajícího záření [25].

2.9.4 Nukleární magnetická rezonanční spektrometrie

Nukleární magnetická rezonanční spektrometrie je jednou z nejsložitějších v praxi využívaných analytických a zobrazovacích metod. Je založena na absorpci radiofrekvenčního elektromagnetického záření jádru některých atomů v molekulách analyzovaných látek umístěných v magnetickém poli.

Základní podmínka pro měření je nenulový jaderný magnetický moment, který je splněn u jader se spinovým kvantovým číslem rozdílným od nuly. Magnetická rezonance jádra je energetický přechod mezi hladinami, který nastává při absorpci elektromagnetického záření o frekvenci odpovídající rozdílu energetických hladin [26].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

- Destilovaná voda
- Chlorid hořečnatý
- Kyselina chlorovodíková
- Vzorek huminové kyseliny

3.2 Použité přístroje

- FT-IR spektrofotometr Nicolet iS5, Thermo Scientific
- Termogravimetrický analyzátor TGA Q5000, TA Instruments
- Diferenční kompenzační kalorimetr DSC Q2000, TA Instruments
- EuroEA Elemental Analyser EA 3000

3.3 Extrakce huminové kyseliny z lignitu

Huminové kyseliny použité v této práci byly získány metodou alkalické extrakce z jihomoravského lignitu. 30 g namletého lignitu bylo smícháno s 1 dm³ 0,1 M roztoku HCl, tato suspenze byla ponechána 1 hodinu na třepačce (dekalcinace). Poté byl lignit promyt dostatečným množstvím destilované vody do odstranění Cl⁻ iontů. Přítomnost chloridových iontů byla zjištěna pomocí AgNO₃. Takto předupravený lignit byl převeden do plastové nádoby s extrakčním činidlem tj. 2 dm³ 0,5 M NaOH a 0,1 M Na₄P₂O₇·10 H₂O, láhev byla ponechána na třepačce přes noc. Získaná suspenze byla odstředěna po dobu 20 min, 4000 RPM při 15 °C. Kapalný podíl tj. roztok huminových a fulvinových kyselin byl přefiltrován přes filtr (žlutý pruh) a okyselen koncentrovaným roztokem HCl na hodnotu pH menší než 2. Po dvou hodinách došlo k vysrážení HK, které byly odděleny od roztoku FK odstředěním při stejných parametrech centrifugy. Pevný podíl získaný po odstředění byl znovu podroben extrakci. Získané HK (po první a druhé extrakci) byly převedeny do plastové nádoby s 1 dm³ 0,5 % obj. roztoku směsi HCl a HF, nádoba umístěna na třepačku po dobu 1 – 2 dní. Suspenze byla odstředěna při 4000 RPM a 15 °C po dobu 20 min a pevný podíl HK byl převeden do dialyzačních membrán (3 500 Da) a dialyzován proti destilované vodě do vymytí Cl⁻ iontů (zkouška pomocí AgNO₃). Po dialýze byl vzorek lignitických HK lyofilizován pro dosažení co největší čistoty HK.

3.4 Příprava zásobních roztoků

Roztoky HCl a MgCl₂ o koncentraci 1M byly připraveny přesným odměřením množství dané látky, tak aby toto množství odpovídalo požadované koncentraci. Látky byly převedeny do odměrných baněk o objemu 50 ml a doplněny po rysku destilovanou vodou. Takto připravené roztoky sloužily k extrakci huminových látek.

3.5 Příprava huminových látek pro analýzu

Huminová kyselina byla extrahována dvěma způsoby, prvním způsobem bylo naváženo 50 mg izolované huminové kyseliny, která byla vložena do 10 ml tří činidel, a to do MiliQ vody, do 1M roztoku HCl a do 1M roztoku MgCl_2 . Každý vzorek byl připraven dvakrát. Takto připravené suspenze byly třepány po dobu 48 hodin. Kapalný podíl byl slit a ten pevný byl přesušen v sušárně při teplotě 55 °C. Poté byla zkoumána termická stabilita huminové látky.

Druhý způsob bylo navážení 50 mg huminové kyseliny do 10 ml MiliQ vody a po 48 hodinách na třepačce a následným odstředěním a vysušením huminové kyseliny při 55 °C, byla část odebrána na měření a zbylá část byla opět extrahována v 10 ml 1M MgCl_2 a stejným postupem se huminová kyselina extrahovala i v 1M HCl. Opět každý vzorek byl tímto způsobem připraven dvakrát. Tento způsob přípravy vzorků dále nazýváme jako vzorky z postupné metody.

3.6 Prvková analýza

Huminové kyseliny byly charakterizovány metodou elementární analýzy. Měření bylo provedeno na Fakultě chemické, VUT v Brně pomocí přístroje EuroEA Elemental Analyser EA 3000.

3.7 FT-IR spektrometrie

Vzorky huminové kyseliny extrahované postupnou metodou byly proměřeny metodou infračervené spektrometrie. Pro srovnání byl změřen i vzorek původní huminové kyseliny. Analýza byla provedena v oblasti vlnočtů 400 – 4 000 cm^{-1} . Technika, kterou byly vzorky proměřeny, se nazývá technika zeslabeného úplného odrazu (ATR). Jedná se o rychlé měření, při kterém je analyzovaný vzorek nanesen na ATR krystal, s kterým musí být v dokonalém kontaktu. Výsledkem měření je spektrum, které se do značné míry podobá spektru změřenému v kyvetě.

3.8 Termická analýza

3.8.1 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza byla provedena pro všechny vzorky huminové kyseliny extrahované v destilované vodě, 1M HCl a 1M MgCl_2 i pro původní huminovou kyselinu. Pro tuto analýzu byl použit přístroj TA Instruments TGA Q5000, který byl propojen s počítačem a tak byla zaznamenávána naměřená data. Průměrná navážka vzorku byla kolem 2 mg. Použité pánvičky při měření byly platinové a po dobu měření byly otevřené. Měření probíhalo v atmosféře vzduchu, jehož průtok byl 30 ml/min, průtok balančního plynu, dusíku, byl 15 ml/min. Rychlost ohřevu byla nastavena na 10 °C za minutu, měření probíhalo od pokojové teploty až po 600 °C. Získané výsledky byly dále zpracovávány pomocí softwaru TA Instruments.

3.8.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Kalorimetrická analýza byla provedena taktéž pro všechny vzorku huminové kyseliny extrahované v destilované vodě, 1M HCl a 1M MgCl₂ i pro původní huminovou kyselinu. Měření probíhalo na přístroji DSC Q200 od TA Instruments. Průměrná navážka vzorku činila stejně jako u předchozí metody 2 mg. Měření probíhalo na hliníkových pánvičkách, které byly po celou dobu měření otevřené. Přítok kyslíku byl nastaven na 25 ml/min a přítok dusíku také na 25 ml/min. Zahřívání vzorku bylo nastaveno od 40 °C až do 700 °C s krokem 10 °C za minutu. Stejně jako u termogravimetrické analýzy, byly i zde naměřené hodnoty zpracovávány pomocí softwaru TA Instruments.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Charakterizace huminové kyseliny a extrahované huminové kyseliny

Z předchozí práce [30], bylo zjištěno, že extrakcí kovů z komplexů huminových kyselin různými činidly dochází pravděpodobně také k ovlivnění vlastností samotné huminové kyseliny. V této práci jsme se tedy zaměřili na studium stability samotné huminové kyseliny a ověřovali jsme, co se s ní děje při působení stejných extrakčních činidel. Použili jsme tato činidla: 1M HCl, 1M MgCl₂ a MiliQ vodu. Jde tedy o stejná činidla, jaká se používají pro extrakci kovů z komplexů huminových látek a jaká byla také použita v práci [30].

4.1.1 Prvková analýza

Extrahované huminové kyseliny byly podrobeny elementární analýze. Zastoupení jednotlivých prvků ve vzorcích, je zobrazeno v následující tabulce (Tabulka 4).

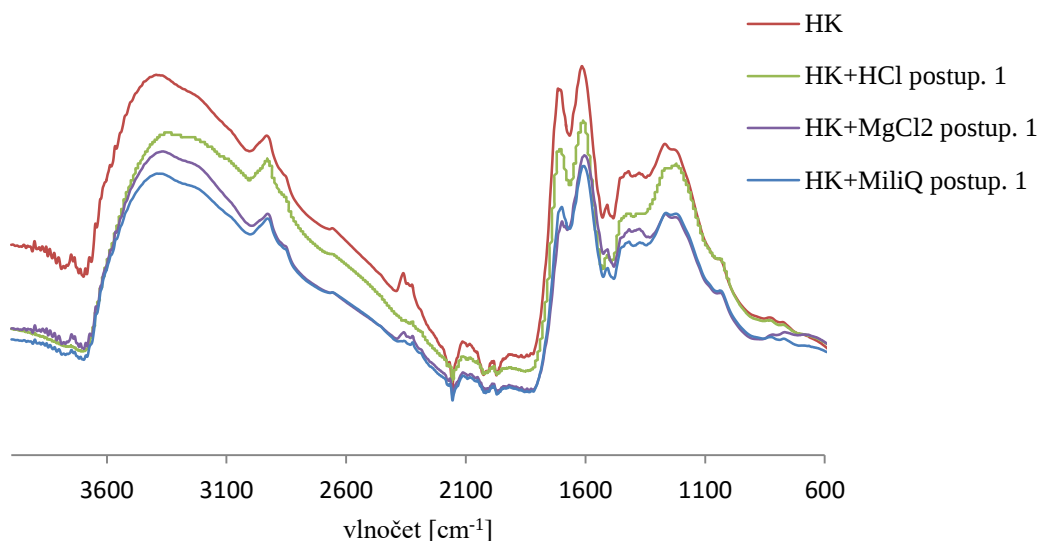
Tabulka 4: Elementární složení huminových látek

Vzorek	N [atom. %]	C [atom. %]	H [atom. %]	O [atom. %]
HK	1,1	41,9	38,5	18,5
HK + HCl	1,1	41,4	39,0	18,5
HK + MiliQ	1,1	41,5	38,5	18,9
HK + MgCl ₂	0,9	38,3	39,2	21,7

Největší zastoupení ve struktuře huminové kyseliny má jednoznačně uhlík, který tvoří více jak 40 % její struktury, druhým nejvíce rozšířeným prvkem ve struktuře je vodík, ten zabírá kolem 38 %. V menším zastoupení se v huminové kyselině vyskytuje i kyslík a nejmenší zastoupení má dusík. Porovnáním jednotlivých hodnot vidíme, že největší vliv na huminovou kyselinu mělo činidlo 1M MgCl₂, jehož prvkové zastoupení v extrahované huminové kyselině se poměrně liší od té původní huminové kyseliny, zejména v obsahu uhlíku a kyslíku. Ostatní činidla vyextrahovala poměrně malé množství funkčních skupin, nacházejících se ve struktuře huminové kyseliny, které se na výsledky elementární analýzy významně neprojevily.

4.1.2 FT-IR spektrometrie

Metodou, která byla použita k charakterizaci huminové kyseliny samotné a huminové kyseliny extrahované v MiliQ vodě, 1M MgCl₂ a 1M HCl, je infračervená spektrometrie. Měření bylo provedeno za účelem posouzení vlivu extrakčních činidel na huminovou kyselinu.



Obrázek 3: FT-IR spektra HK a extrahované HK

Na obrázku (Obrázek 3) jsou vyobrazena FT-IR spektra původní huminové kyseliny a dále pak huminové kyseliny extrahované v činidlech. Pík, který je v rozmezí vlnočtů $3\,600 - 2\,900\text{ cm}^{-1}$, nám značí absorpci valenčních vibrací pro skupiny $-\text{OH}$, které jsou vázány vodíkovými můstky, díky nimž tvoří huminové látky rozvětvené struktury. Absorpční pásy v rozmezí $3\,506 - 3\,440\text{ cm}^{-1}$ přísluší volným aminoskupinám signalizující primární aminy. Další pík, který se nachází v rozmezí vlnočtů $2\,920 - 2\,850\text{ cm}^{-1}$ patří vibracím alifatických funkčních skupin jako jsou $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, které jsou nezbytnou součástí huminových látek. Další pík, kterého si můžeme v FT-IR spektru všimnout, je v poloze $1\,710\text{ cm}^{-1}$, tento pík nám značí absorpci vibrací vazby $\text{C}=\text{O}$. Pás v rozmezí $2\,400\text{ cm}^{-1}$ přísluší CO_2 ze vzduchu. Pásy v rozmezí $1\,650 - 1\,600\text{ cm}^{-1}$ odpovídají valenční vibraci karboxylového aniontu $-\text{COO}^-$ v rámci karboxylové skupiny, případně vibraci aromatického kruhu, ve kterém se nachází dvojné vazby mezi uhlíky. Oblast v rozmezí vlnočtů $1\,600 - 1\,400\text{ cm}^{-1}$ zobrazuje vibrace aromatických vazeb nebo deformační vibrace amidických $\text{N}-\text{H}$ skupin. Pík v rozmezí vlnočtů $1\,420 - 1\,320\text{ cm}^{-1}$ znázorňuje oblast absorpce vibrací pro deformované alifatické $\text{C}-\text{H}$ skupiny, $\text{O}-\text{H}$ vazebným vibracím, valenčním vibracím $\text{C}-\text{O}$ skupiny vázané ve fenolech. Pro vlnočty $1\,230 - 1\,220\text{ cm}^{-1}$ je charakteristický výrazný pás odpovídající absorpci fenolické funkční skupiny.

Ze srovnání jednotlivých spekter je patrné, že nedochází k posunu pásů, pouze ke změně jejich intenzit. Největší změna nastala v rozmezí $1\,650 - 1\,600\text{ cm}^{-1}$, kdy u jednotlivých křivek vidíme v této oblasti dva zřetelné píky. Jednotlivé píky se u křivek liší poměrem velikosti, můžeme si všimnout, že poměr píků huminové kyseliny extrahované v 1M MgCl_2 je výrazně odlišný od poměru píků původní huminové kyseliny. Stejně je tomu i u křivky huminové kyseliny extrahované v MiliQ vodě, poměr velikosti píků je také zcela odlišný od křivky původní huminové kyseliny. Avšak pík křivky náležící huminové kyselině extrahované v 1M HCl je srovnatelný s píkem původní huminové kyseliny. V rozmezí pásem $1\,600 - 1\,400\text{ cm}^{-1}$ si můžeme opět všimnout různé velikosti

píku. Pík křivky huminové kyseliny extrahované v MiliQ vodě v této oblasti, je srovnatelný s píkem původní huminové kyseliny, změna v tomto píku nastala pouze u huminové kyseliny extrahované v 1M HCl a v 1M MgCl₂. Nepatrné změny nastaly v rozmezí 1 420 – 1 320 cm⁻¹, kde si můžeme všimnout odlišné velikosti píku u huminové kyseliny extrahované v 1M HCl a také trochu i u huminové kyseliny extrahované v 1M MgCl₂. V pásmu o rozmezí 1 230 – 1 220 cm⁻¹ můžeme vidět jiný průběh křivky lišící se od ostatních a tato křivka patří huminové kyselině extrahované v 1M HCl.

4.2 Termická stabilita

Cílem práce bylo zjištění stability huminové kyseliny samotné a dále extrahované v destilované vodě, v 1M HCl nebo v 1M MgCl₂. Termická stabilita byla sledována pomocí metod TGA a DSC.

4.2.1 Termická stabilita huminové kyseliny po extrakci

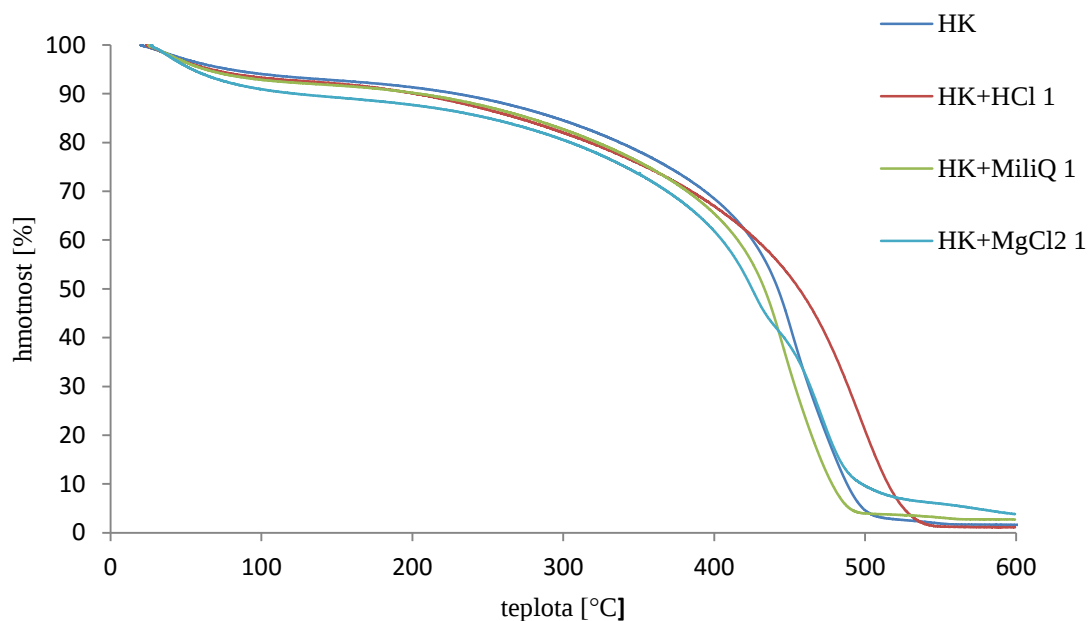
Pomocí termických metod byl zkoumán vliv extrakčních činidel na huminovou kyselinu. Hodnoty byly získány pro jednotlivé vzorky pomocí metody TGA. V tabulkách je uveden celkový úbytek hmotnosti, z něhož vyplývá obsah popela a teploty pro jednotlivé píky, při kterých byla rychlost degradace nejvyšší.

Proměřeny byly vzorky samotné huminové kyseliny, huminové kyseliny z extrakce v jednotlivých činidlech a vzorky huminové kyseliny, které se postupně dávaly do MiliQ vody, následně do 1M MgCl₂ a nakonec do 1M HCl, nazývány dále jako vzorky z postupné metody. Každý vzorek extrahované huminové kyseliny byl připraven dvakrát. Výsledky v tabulkách jsou průměrné hodnoty dvou měření a jejich případná chyba měření.

Tabulka 5: Vlastnosti samotné HK a HK extrahované, získané prostřednictvím TGA

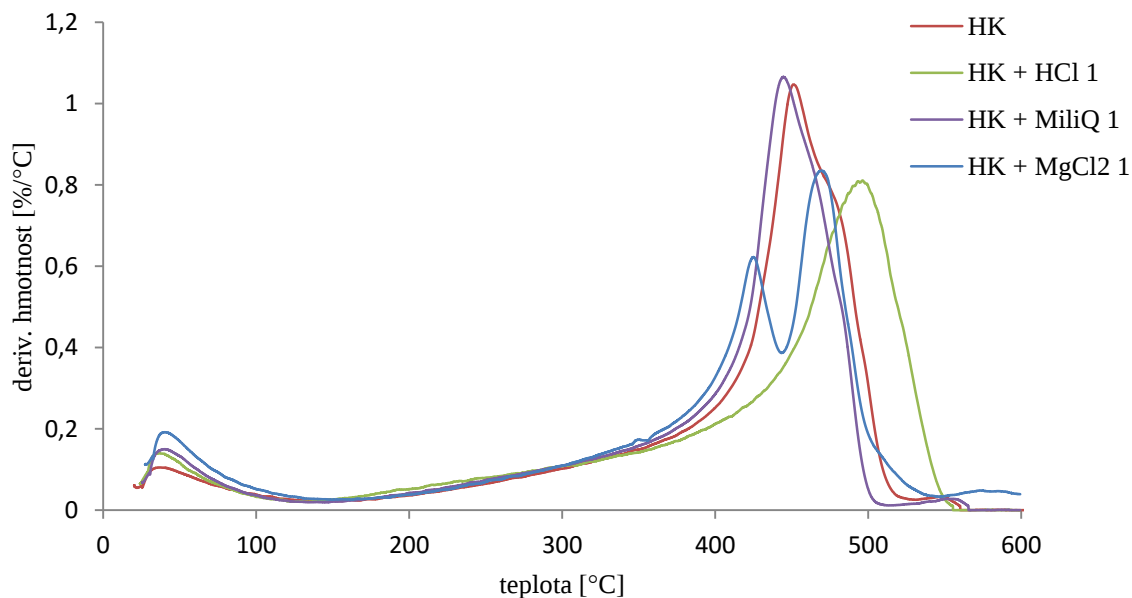
Vzorek	Extrakce	Celkový úbytek hmotnosti [hm. %]	Teplota [°C]	Teplota [°C]	Teplota [°C]
HK	–	98,3	450	548	–
HK	1M HCl	99,1 ± 0,3	491 ± 7	–	–
HK	MiliQ	96,8 ± 0,6	444 ± 1	555 ± 1	–
HK	1M MgCl ₂	96,1 ± 0,1	425 ± 1	469 ± 1	582 ± 2

Na základě pozorování hodnot uvedených v tabulce (Tabulka 5) lze říci, že celkový úbytek hmotnosti je výrazně nejvyšší pro HK extrahovanou v 1M HCl a nejnižší pro HK extrahovanou v 1M MgCl₂. Hodnoty teplot pro jednotlivá extrakční činidla se poměrně značně liší, můžeme vidět, že první degradace u samotné huminové kyseliny nastává při teplotě 450 °C. Při 491 °C dochází k degradaci huminové kyseliny extrahované v 1M HCl, z toho vyplývá, že činidlo posouvá termickou stabilitu huminové kyseliny do vyšších teplot. Opačně tomu tak je u činidla 1M MgCl₂, u kterého dochází k degradaci huminové kyseliny už při 425 °C. Činidlo, kterým byla MiliQ voda, teplotu degradace nijak výrazně neposunula, degradace nastala při 444 °C.



Obrázek 4: Srovnání TGA křivek HK a HK extrahovaných

Na obrázku (Obrázek 4) můžeme vidět termogravimetrické degradační křivky huminové kyseliny samotné a huminové kyseliny extrahované v 1M HCl, MiliQ a 1M MgCl₂. Význam těchto křivek spočívá v rychlosti úbytku hmotnosti s lineárně se zvyšující teplotou, v našem případě se jedná o teploty rostoucí až k 600 °C.



Obrázek 5: Srovnání DTG křivek HK a HK extrahovaných

Na obrázku (Obrázek 5) můžeme vidět derivační termogravimetrické křivky huminové kyseliny samotné a huminové kyseliny extrahované. Na začátku si můžeme všimnout menšího píku, který zaznamenává úbytek vody, další píky značí začátek degradace organických frakcí. V DTG křivce u HK samotné a extrahované ve vodě, si můžeme všimnout dvou píků, v křivce HK extrahované v 1M HCl je pouze jeden pík a v křivce

pro HK extrahovanou v 1M MgCl₂ jsou až tři píky. Jednotlivé píky nám značí degradaci organických fází. Z grafu je taky zřejmé, že extrakce 1M HCl posouvá termickou stabilitu huminové kyseliny k vyšším teplotám. Opět se tedy potvrzuje, že působení činidel mění vlastnosti huminové kyseliny.

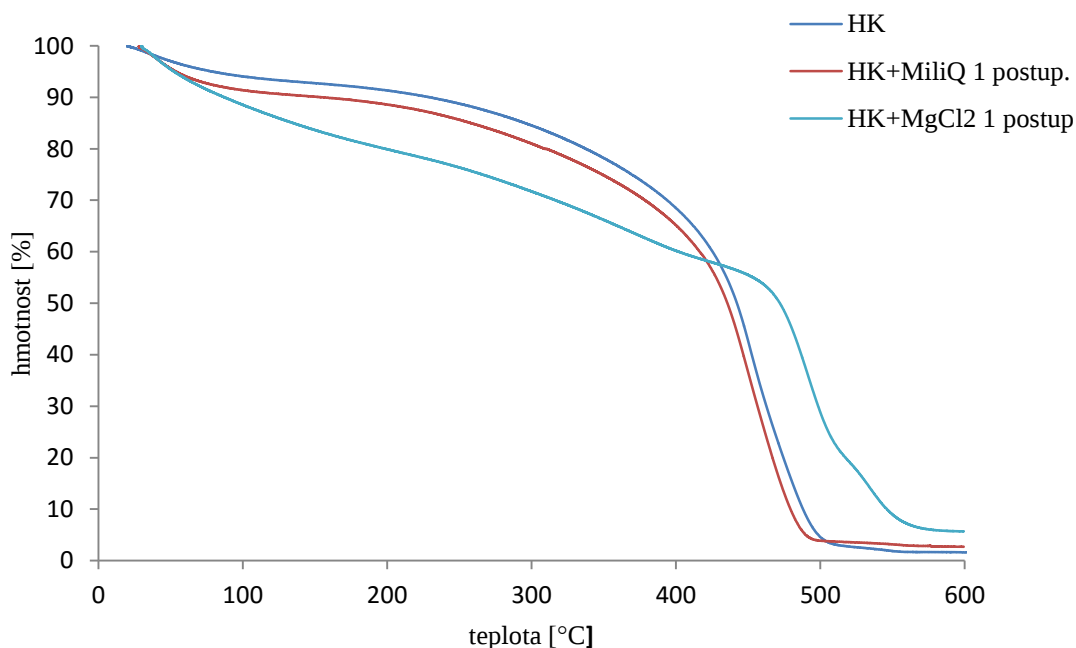
Tabulka 6: Vlastnosti samotné HK a HK extrahované, získané prostřednictvím TGA, postupná metoda

Vzorek	Extrakce	Celkový úbytek hmotnosti [hm. %]	Teplota [°C]	Teplota [°C]	Teplota [°C]
HK	–	98,3	450	548	–
HK	MiliQ	97,6 ± 0,4	447 ± 1	565 ± 18	–
HK	1M MgCl ₂	93,9 ± 0,6	376 ± 2	490 ± 1	537 ± 1

V tabulce (Tabulka 6) jsou znázorněny hodnoty, které jsme získali změřením termické analýzy pro vzorky extrahované huminové kyseliny z postupné metody. Můžeme si všimnout, že celkový úbytek hmotnosti je nejvyšší u samotné huminové kyseliny, dále pak u huminové kyseliny extrahované v MiliQ vodě a nejmenší úbytek hmotnosti je u huminové kyseliny extrahované v 1M MgCl₂. Degradací teploty jednotlivých činidel mají mezi sebou opět velké rozdíly. Největší rozdíl pozorujeme u extrakčního činidla 1M MgCl₂, kde degradace huminové kyseliny začíná již při 376 °C. Extrakce vodou huminovou kyselinu nijak neovlivnila, degraduje při 447 °C.

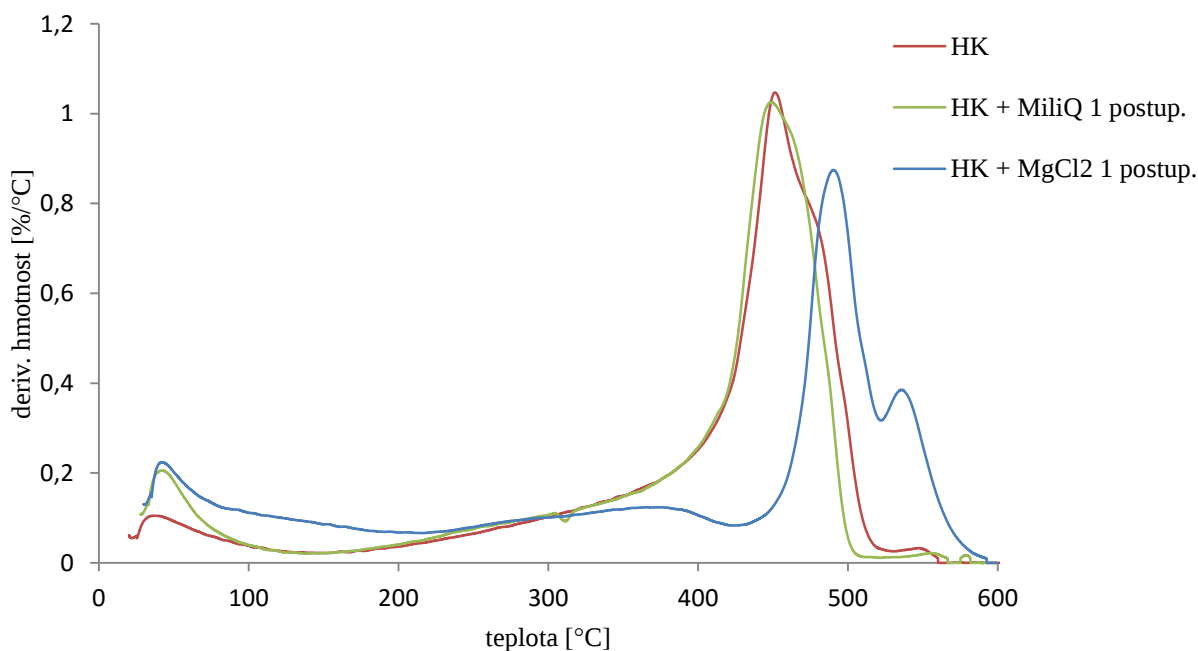
K ovlivnění huminové kyseliny dochází pouze při extrakci činidlem 1M MgCl₂, kdy činidlo její termickou stabilitu posouvá k nižším teplotám.

Vzorky huminové kyseliny extrahované v 1M HCl nebyly podrobeny na termické analýze z důvodu nedostatku množství vzorku, který je potřeba na analýzu.



Obrázek 6: Srovnání TGA křivek HK a HK extrahovaných, postupná metoda, měření 1

Na obrázku (Obrázek 6) opět vidíme termogravimetrické degradační křivky huminové kyseliny a huminové kyseliny extrahované v činidlech z postupné metody. Teplotní režim byl nastaven od 20 °C až do 600 °C. Může si všimnout, že křivka huminové kyseliny extrahované v 1M MgCl_2 je výrazně odlišná než křivka samotné huminové kyseliny a huminové kyseliny extrahované v MiliQ vodě.



Obrázek 7: Srovnání DTG křivek HK a HK extrahovaných, postupná metoda, měření 1

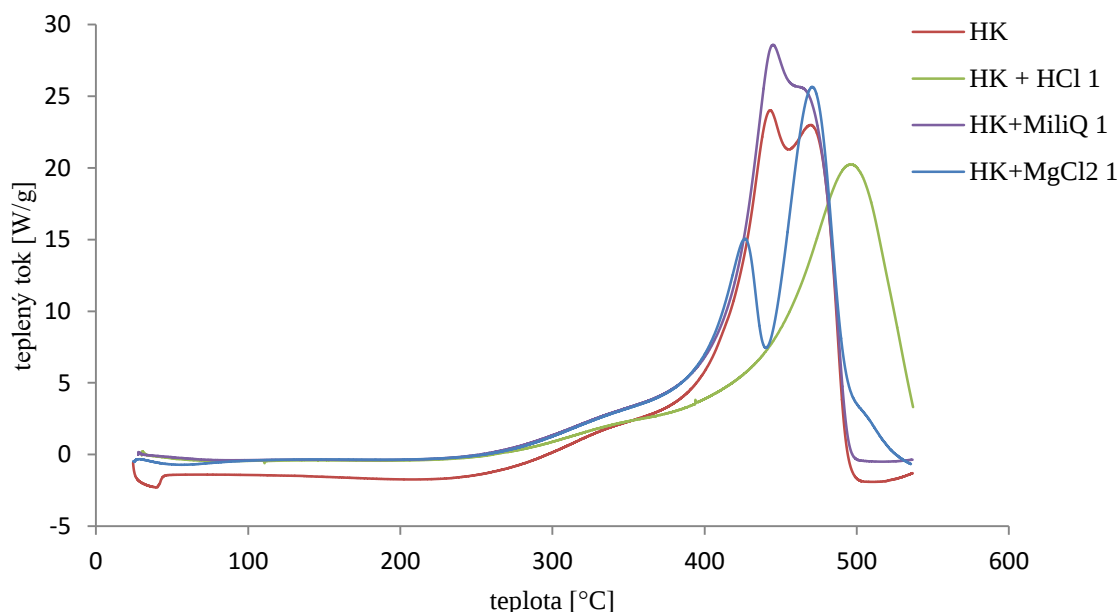
Na obrázku (Obrázek 7) můžeme vidět derivační termogravimetrické křivky huminové kyseliny samotné a huminové kyseliny extrahované z postupné metody. Na začátku opět vidíme menší pík, který znázorňuje úbytek vody, první teplota značí začátek degradace organických frakcí. V DTG křivce u HK samotné a extrahované ve vodě, si můžeme všimnout dvou píků a v křivce pro HK extrahovanou v 1M MgCl₂ jsou až tři píky. Jednotlivé píky nám značí degradaci organických fází. Z grafu také plyne posun termické stability huminové kyseliny k vyšším teplotám, který je způsoben extrakcí 1M MgCl₂.

Tabulka 7: Tepla naměřená metodou DSC uvolněná během degradace po extrakci HK

Vzorek	Extrakce	Uvolněné teplo [kJ.g ⁻¹]
HK	–	12 959
HK	1M HCl	9 089 ± 350*
HK	MiliQ	12 970 ± 206
HK	1M MgCl ₂	11 511 ± 244

*Teplo naměřené metodou DSC u HK v 1M HCl je nepřesné, na obrázku 8 je vidět, že křivka není úplná, a to z důvodu omezeného zahřívání vzorku, který je přístroj schopný vytvořit.

V tabulce (Tabulka 7) jsou uvedené hodnoty tepla, které se uvolnilo během termooxidační degradace měřené pomocí DSC. Největší uvolněné teplo můžeme pozorovat u huminové kyseliny extrahované v MiliQ vodě, které je 12 970 kJ.g⁻¹, potom následuje samotná huminová kyselina 12 959 kJ.g⁻¹, dále pak huminová kyselina extrahovaná v 1M MgCl₂ 11 511 kJ.g⁻¹ a nejnižší uvolněné teplo je u HK extrahované v 1M HCl 9 089 kJ.g⁻¹.



Obrázek 8: Porovnání DSC křivek pro HK a HK extrahované, měření 1

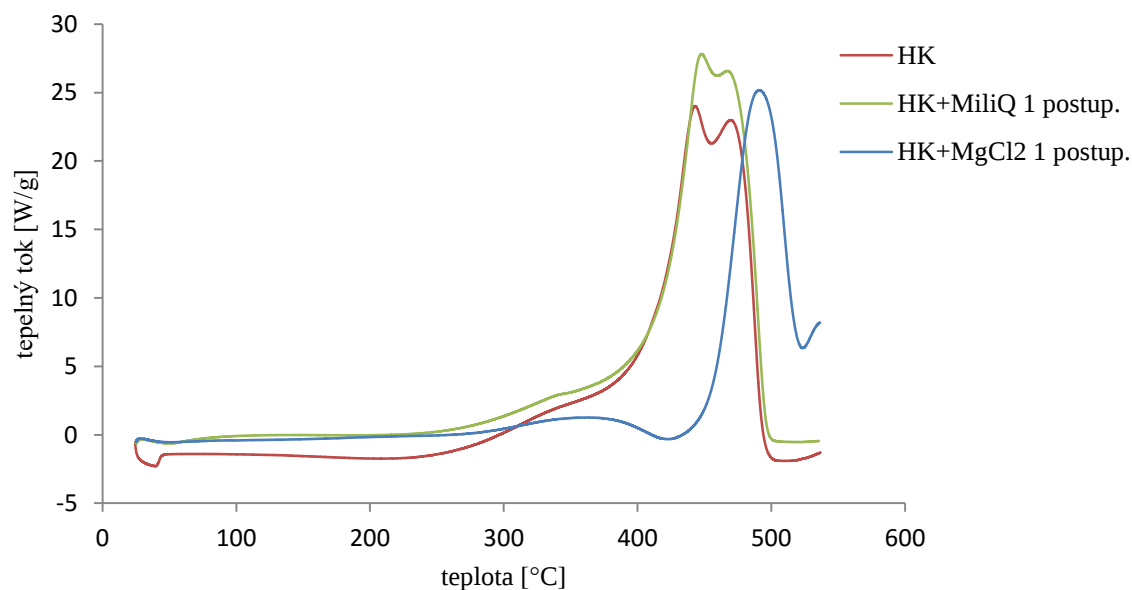
Z obrázku (Obrázek 8) můžeme vidět kalorimetrické křivky, které ukazují na entalpické změny probíhající ve vzorcích huminových kyselin, ke kterým docházelo během lineárního nárůstu teploty. Můžeme si všimnout, že exotermické procesy u huminové kyseliny a huminové kyseliny extrahované v MiliQ vodě začínají při podobných teplotách. Z obrázku 8 také vyplývá, že nejvíce stabilně působí huminová kyselina extrahovaná v 1M HCl a to díky posunu degradace do vyšších teplot. Nejvíce se liší křivka, která náleží huminové kyselině extrahované v 1M MgCl_2 , která má složitější průběh a má dva výrazné exotermické píky.

Tabulka 8: Tepla naměřená metodou DSC uvolněná během degradace po extrakci HK, postupná metoda

Vzorek	Extrakce	Uvolněné teplo [kJ.g ⁻¹]
HK	–	12 959
HK	MiliQ	13 067 ± 372
HK	1M MgCl_2	5 058 ± 675*

*Teplo naměřené metodou DSC u HK v 1M MgCl_2 je nepřesné, z důvodu možného druhého píku, který se příčinou omezeného rozsahu přístroje, v grafu nevyobrazil.

V tabulce (Tabulka 8) jsou uvedené hodnoty tepla, které se uvolnilo během termooxidační degradace měřené pomocí DSC. Největší uvolněné teplo můžeme pozorovat u huminové kyseliny extrahované v MiliQ vodě, toto množství tepla činí 13 067 kJ.g⁻¹. A nejméně tepla se uvolnilo při extrakci 1M MgCl_2 , které se pohybuje kolem 5 058 kJ.g⁻¹.



Obrázek 9: Porovnání DSC křivek pro HK a HK extrahované, postupná metoda, měření 1

Z obrázku (Obrázek 9) vidíme kalorimetrické křivky pro jednotlivá extrakční činidla, které ukazují na entalpické změny probíhající ve vzorcích huminových kyselin, ke kterým docházelo během lineárního nárůstu teploty. Můžeme si všimnout, že exotermické procesy u huminové kyseliny a huminové kyseliny extrahované v MiliQ vodě začínají při podobných teplotách. Z obrázku také vyplývá, že největší stabilitu huminové kyselině, dodala extrakce v 1M MgCl_2 .

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo prozkoumání vlivu extrakčních činidel na stabilitu huminové kyseliny. Zjišťovala se především termická stabilita, kdy byl vzorek huminové kyseliny podroben teplotnímu režimu. Výsledkem prvního měření byl graf, který nám udával závislost teploty na úbytku hmotnosti, při termogravimetrické analýze. Při diferenční kompenzační kalorimetrii byl výstupem měření graf, který nám udával závislost teploty na tepelném toku. Proměřeny byly vzorky huminové kyseliny a huminové kyseliny extrahované v činidlech: 1M HCl, MiliQ voda a 1M MgCl₂. Výsledky měření extrahovaných huminových kyselin byly vždy porovnány s výsledkem původní huminové kyseliny před extrakcí.

Další analýzou, které byly tyto vzorky podrobeny, je FT-IR spektrometrie. Z níž jsme získali jednotlivá spektra, která jsme mezi sebou porovnávali. Posledním měřením, které bylo v této práci uskutečněno, byla elementární analýza, pomocí níž jsme chtěli získat rozdíly složení mezi jednotlivými vzorky.

Získané výsledky potvrdily vliv extrakčních činidel na stabilitu huminové kyseliny. Extrakční činidlo 1M HCl posouvá termickou stabilitu huminové kyseliny doprava. Naopak činidlo 1M MgCl₂ zase snižuje termickou stabilitu huminové kyseliny, ta degraduje již při nižších teplotách. Z porovnání spekter z FT-IR spektrometrie je také zřejmé, že dochází ke změně huminové kyseliny vlivem extrakcí. Je patrné, že nedochází k posunu jednotlivých pásů, ale pouze ke změně jejich intenzit. Z výsledků elementární analýzy zase vidíme, že nedochází k výrazné změně složení.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] VANĚK, Václav, Ladislav KOLÁŘ a Daniela PAVLÍKOVÁ. Úloha organické hmoty v půdě: Racionální použití hnojiv. *Biom.cz* [online]. [cit. 2015-11-04]. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/uloha-organicke-hmoty-v-pude>. ISBN 978-80-213-2006-2.
- [2] Web MENDELU [online]. Mendelova univerzita v Brně, 2016. [cit. 2015-12-04]. Dostupné z: [://web2.mendelu.cz/af_291_projekty2/vseo/stranka.php?kod=474](http://web2.mendelu.cz/af_291_projekty2/vseo/stranka.php?kod=474)
- [3] PIVOKONSKÝ, Martin, Lenka PIVOKONSKÁ, Petra BUBÁKOVÁ a Václav JANDA. 2010. *Úprava vody s obsahem huminových látek*. (104): 1015-1022. Dostupné také z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_11_1015-1022.pdf
- [4] SKOKANOVÁ, Marianna a Katarína DERCOVÁ. Humínové kyseliny. Povod a štruktúra. *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2008, č. 102, s. 262-268.
- [5] SKOKANOVÁ, Marianna a Katarína DERCOVÁ. Humínové kyseliny. Interakcie huminových kyselin s kontaminantami. *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2008, č. 102, s. 338-345.
- [6] VRBA, Vladimír, HULEŠ, Ludvík: Humus - půda - rostlina (2) Humus a půda. *Biom.cz* [online]. 2006-11-14 [cit. 2015-05-05]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/humus-puda-rostlina-2-humus-a-puda>>. ISSN: 1801-2655.
- [7] JERSEY, W.: Definition of soil organic matter. *Humintech* [online]. [cit. 2015-03-30]. Dostupné z: <http://www.humintech.com/001/articles/>.
- [8] KUBÁT, Jaromír a Marco DORIGO. 2008. *Metodika hodnocení množství a kvality půdní organické hmoty v orných půdách*. Praha: Výzkumný ústav rostlinné výroby, 34 s. ISBN 978-80-87011-65-2.
- [9] HUTTA, Milan. Separácia environmentálnych makromolekul. Katedra analytickej chémie, Prirodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: <http://www.analytika.sk/apvv/kontakt.htm>
- [10] PANDEY, Ashok K., Shri Dhar PANDEY a Virendra MISRA. 2000. Stability Constants of Metal-Humic Acid Complexes and Its Role in Environmental Detoxification. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **47**(2): 195-200. DOI: 10.1006/eesa.2000.1947. ISSN 01476513. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014765130091947X>
- [11] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 4. aktualiz. vyd. Praha: VŠCHT, 2009, viii, 579 s. ISBN 978-80-7080-701-9
- [12] RŮŽEK, Lubomír a Karel VOŘÍŠEK. 2004. *Vybrané kapitoly z pedobiologie a mikrobiologie*. 1. vyd., dotisk. Praha: ČZU KMVaD, 151 s. ISBN 8021310642

- [13] JANDÁK, Jiří, Eduard POKORNÝ a Alois PRAX. Půdoznalství. Vyd. 3., přeprac. Brno: Mendelova univerzita v Brně, 2010, 143 s., [2] s. obr. příl. ISBN 978-80-7375-445-7.
- [14] GARCIA-MINA, Jose M. 2006. Stability, solubility and maximum metal binding capacity in metal–humic complexes involving humic substances extracted from peat and organic compost. *Organic Geochemistry*. 37(12): 1960-1972. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2006.07.027. ISSN 01466380. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0146638006001902>
- [15] KLUČÁKOVÁ, Martina, Peter PELIKÁN, Lubomír LAPČÍK, Barbora LAPČÍKOVÁ, Jiří KUČERÍK a Michal KALÁB. Study of Structure and Properties of Humic and 66 Fulvic Acids. I. Properties and Reactivity of Humic and Fulvic Acids. *J. Polym. Mater.* 2000, roč. 17, č. 4, s. 337-356.
- [16] STEVENSON, F. 1994. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2nd Ed. New York: John Wiley and Sons, xiii, 496 s. ISBN 04-715-9474-1.
- [17] TOMAN, Ondřej. GlukohumátyTM – nová generace nízkomolekulárních hnojiv. In: *Provit* [online]. Provit, a. s., 2014 [cit. 2016-05-03]. Dostupné z: http://www.provit.cz/Uroda_cl_2-2014.pdf
- [18] *CHEMPOINT: Vědci pro průmysl a praxi* [online]. KUČERÍK, Jiří. Vysoké učení technické v Brně, 2011 [cit. 2016-01-04]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-1>
- [19] RMI ANALYTICAL & TESTING INSTRUMENTS. *Termogravimetrie TGA* [online]. 2016 [cit. 2016-01-04]. Dostupné z: <http://www.rmi.cz/termogravimetrie-tga>
- [20] *CHEMPOINT: Vědci pro průmysl a praxi* [online]. KUČERÍK, Jiří. Vysoké učení technické v Brně, 2011 [cit. 2016-01-04]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-2>
- [21] Metody termické analýzy: Diferenční kompenzační kalorimetrie. *Centrum materiálového výzkumu* [online]. Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, 2016 [cit. 2016-01-04]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-biokoloidu/termicka-analyza-a-kalorimetrie/metody-termicke-analyzy/>
- [22] Eglite I., Klavins M.: 11th International meeting of the Humic Substances Society: Humic Substances: Nature's most versatile materials, Boston 2002. Proceedings, s. 264
- [23] Hayes M. H. B., Malcolm R. L., v kniže: *Humic Substances and Chemical Contaminants*, (Clapp C. E., Hayes M. H. B., Senesi N., Bloom P.R., Jardine P. M., ed.), s. 3. Soil Science Society of America, Madison 2001.
- [24] Setnička, V.; Matějka, P. Návod pro laboratorní cvičení z analytické chemie I – Infračervená spektrometrie, VŠCHT Praha, 2006, (dodatek)

- [25] VŠCHT Praha. Infračervená spektroskopie [online]. [cit. 2016-03-15]. Dostupné z: <http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm>
- [26] JADERNÁ MAGNETICKÁ REZONANCE. *Studium chemie* [online]. [cit. 2016-05-03]. Dostupné z: <http://www.studiumchemie.cz/NMR/skripta.pdf>
- [27] *Základy ekologie půdy* [online]. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Přírodovědecká fakulta, 2014 [cit. 2016-05-03]. Dostupné z: <http://kbe.prf.jcu.cz/sites/default/files//prednasky/kbe/521/skripta-puda-metody-final.pdf>
- [28] Výroba a využití organických hnojiv - organické látky. *Web MENDELU* [online]. Mendelova univerzita v Brně, 2016 [cit. 2016-05-03]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_291_projekty2/vseo/print.php?page=484&typ=html
- [29] Přírodní humusové látky. *Web MENDELU* [online]. Mendelova univerzita v Brně, 2016 [cit. 2016-05-03]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_291_projekty2/vseo/print.php?page=4269&typ=html
- [30] NOVÁKOVÁ, T. Chemická a termická stabilita huminových komplexů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 72 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

FT	Fourierova transformace
IR	infračervená oblast elektromagnetického záření
TA	termická analýza
TGA	termogravimetrická analýza
DTA	diferenční termická analýza
DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie
HK	humínové kyseliny