

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

*Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 483*

*ISSN 1213-418X*

**Martina Klučáková**

**HUMINOVÝ SVĚT  
POHLEDEM FYZIKÁLNÍ CHEMIE**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

Centrum materiálového výzkumu

Ústav fyzikální a spotřební chemie

**doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.**

## **HUMINOVÝ SVĚT POHLEDEM FYZIKÁLNÍ CHEMIE**

PHYSICO-CHEMICAL VIEW ON HUMIC WORLD

TEZE PŘEDNÁŠKY  
K PROFESORSKÉMU JMENOVACÍMU ŘÍZENÍ  
V OBORU  
FYZIKÁLNÍ CHEMIE



BRNO 2014

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Kinetika, adsorpce, komplexace, stabilita, difúze, biokoloidy, huminové látky, hydrogely, organo-minerální komplex.

## **KEYWORDS**

Kinetics, adsorption, complexation, stability, diffusion, biocolloids, humic substances, hydrogels, organo-mineral complex.

© Martina Klučáková, 2014

ISBN 978-80-214-4945-9

ISSN 1213-418X

## OBSAH

1 ÚVOD .....	5
2 STRUČNĚ O HUMINOVÝCH LÁTKÁCH .....	6
3 FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ PRINCIPY V HUMINOVÉM SVĚTĚ .....	7
3.1 Funkční skupiny a molekulární organizace .....	7
3.2 Adsorpce na huminových kyselinách .....	11
3.3 Interakce v solech huminových kyselin .....	13
3.4 Interakce v hydrogelech huminových kyselin .....	15
3.5 Stabilita huminových kyselin a jejich komplexů .....	18
4 NĚKOLIK SLOV ZÁVĚREM .....	20
5 POUŽITÁ LITERATURA.....	21

## PŘEDSTAVENÍ AUTORKY

**doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.**



### osobní údaje

---

narozena	19. 10. 1970 v Hodoníně
národnost	česká
stav	vdaná, dvě děti

---

### vzdělání

---

1994	Ing.	Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, obor Technologie silikátů
1998	Dr.	Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, obor Chemie a technologie anorganických materiálů
2001	Ph.D.	Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, Osvědčení o nahrazení zkratky akademického titulu
2005	doc.	Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, obor Fyzikální chemie

---

### odborné aktivity

---

zaměření	biokoloidy: struktura, vlastnosti, reaktivita; vývoj aplikačních forem huminových látek a lignitu; kinetika a transportní procesy v praktickém zaměření na biokoloidní systémy
publikace projekty členství	>200 článků v časopisech, kapitol v knihách a příspěvků ve sbornících celkem 26 domácích a zahraničních projektů American Chemical Society, Česká chemická společnost, International Humic Substances Society

---

### pedagogika

---

garant předmětů	Fyzikální chemie II, Koloidní transportní systémy, Praktikum z fyzikální chemie I a II, Praktikum z instrumentální a strukturní analýzy – SCH, Reologie ve spotřební chemii, Reologie DSP, Transportní procesy
vyučující předmětů	Chemie pro magisterské a bakalářské studium FSI (do 2010), Koloidní transportní systémy, Laboratoř oboru, Praktikum z fyzikální chemie I a II, Praktikum z instrumentální a strukturní analýzy – SCH a CHTOŽP, Praktikum z koloidů, Reologie ve spotřební chemii, Reologie DSP, Transportní procesy
vedoucí obhájených VŠKP	22 bakalářských prací (+ konzultant 8 prací), 30 diplomových prací (+ konzultant 6 prací), 2 dizertační práce (+ školitel specialista 1 práce)

---

### ostatní aktivity

---

hodnotitel projektů FRVŠ, GAČR, GAAV; člen oborové komise G1 FRVŠ; člen vědecké rady FCH VUT v Brně; člen oborové rady DSP Fyzikální chemie FCH VUT v Brně; člen hodnotící komise Prix de Chimie; předseda komise pro SDZ a obhajoby BP oboru Spotřební chemie FCH VUT v Brně; zpravodaj projektů OP VK; předsedkyně AS FCH VUT v Brně
--

---

# 1 ÚVOD

Tato práce představuje teze přednášky v rámci profesorského řízení v oboru fyzikální chemie. O čem by měla být? Příslušný zákon praví, že v ní má uchazeč předložit koncepci vědecké práce a výuky v daném oboru. Obor fyzikální chemie je velice rozsáhlý a představit takovou koncepci v krátké přednášce snad ani není možné. Obrátme tedy pozornost jen k vybrané skupině přírodních látek a podívejme se, jak lze v této oblasti využít fyzikálně chemických principů a postupů a jaká je koncepce výzkumu a výuky ve vztahu k huminovým látkám.

Proč zrovna k huminovým látkám? Je to skupina látek, se kterou má lidstvo velmi blízký vztah, i když většina z nás to možná ani nevnímá. Provází lidstvo v koloběhu života a poskytují jim užitek v podobě úrodných půd. Jsou klíčovou složkou půdy ne z hlediska jejich obsahu (obvykle v řádu jednotek procent hmotnosti) ale fungování tzv. organické hmoty v půdě zodpovědné za výživu a růst rostlin. Je logické, že toto fungování v sobě zahrnuje velké množství dílčích procesů, z nichž každý má svá vlastní specifika. I samotné označení „huminové látky“, resp. jejich klasifikace se vymykají běžnému „chemickému“ chápání. Běžný postup je takový, že chemik popíše strukturu dané látky, přiřadí chemický vzorec a jemu odpovídající název. V případě huminových látek tento postup tak úplně nefunguje. Jde o směs různých látek, u kterých se ani dělením na menší a menší podskupiny nedostaneme k jednotným chemickým vzorcům či názvům. K definování huminových látek a jejich podskupin se tak musí přistoupit jinak. V našem případě nahlédneme do huminového světa očima fyzikální chemie. S využitím fyzikálně-chemických přístupů se pokusíme přispět k objasnění jejich fungování v přírodě, kde jsou zdrojem tzv. organického uhlíku pro růst rostlin, transportním médiem pro nutriční prvky vyživující jejich kořeny i imobilizačním prvkem schopným v sobě vázat některé polutanty a minimalizovat tak jejich toxicitu. Tento „dynamický způsob života“ huminových látek je základem fungování zdravé půdy i ostatních přírodních systémů, kde se tyto látky vyskytují. Složitost jejich struktury a rozmanitost jejich funkcí nás vábí svými tajemstvími, která se snažíme odhalit nebo alespoň poodkrýt.

## 2 STRUČNĚ O HUMINOVÝCH LÁTKÁCH

V úvodu jsme se dozvěděli, že huminové látky hrají významnou roli v mnoha přírodních procesech. Základem fungování každé látky je její struktura. Tu v případě huminových látek není snadné jednoznačně popsat. Pokud se podíváme na složení z hlediska různých chemických prvků, zjistíme, že jich obsahují překvapivě málo. Především je to uhlík [1–3]. Tento základní kámen života tvoří páteř struktury huminových látek v podobě různě dlouhých řetězců a cyklických struktur, spojených do větších či menších útvarů různými typy vazeb. Páteřní roli uhlíku doplňuje vodík [1–4], jehož je z hlediska počtu atomů spolu s uhlíkem v těchto látkách nejvíc (přičemž podíl uhlíku a vodíku je přibližně stejný). Mnohem menší zastoupení má kyslík, který je ale na druhou stranu velmi důležitý, protože se vyskytuje hlavně v tzv. funkčních skupinách [1, 4, 5]. Funkční skupiny jsou definovaná uskupení atomů v molekulách, která mají své specifické schopnosti projevující se ve fungování látek navenek. Jsou to části struktury často malé v porovnání s celou strukturou molekul ale klíčové z hlediska jejich chování. V případě huminových látek jsou to hlavně karboxylové skupiny, hydroxylové, esterové a karbonylové skupiny [3–5]. Zastoupení ostatních prvků, např. dusíku, síry a fosforu, je spíše minoritní. Tradiční přístup, vycházející pravděpodobně z experimentálních možností stanovení obsahu jednotlivých prvků v huminových látkách, je uvádět jejich složení v hmotnostních procentech [1–3]. Na vodík, který se vyskytuje prakticky ve všech důležitých funkčních skupinách i v samotné kostře jednotlivých molekul, tak díky jeho nízké atomové hmotnosti připadá velmi malý podíl (viz Tab. 1), což může být zavádějící při posuzování významu jednotlivých prvků a jejich vlivu na výsledné chování huminových látek. Vlastnosti funkčních skupin jsou dány konkrétním uspořádáním atomů, které rozhoduje o tom, jak bude tato skupina (a v návaznosti na to celá molekula) reagovat na podněty ze svého okolí a interagovat s ostatními molekulami kolem ní. Jde tedy hlavně o počet atomů jednotlivých prvků a jejich vzájemné propojení.

**Tab. 1** Elementární složení huminových látek ve hm. % [6] (a) a po přepočtu na at. % (b).

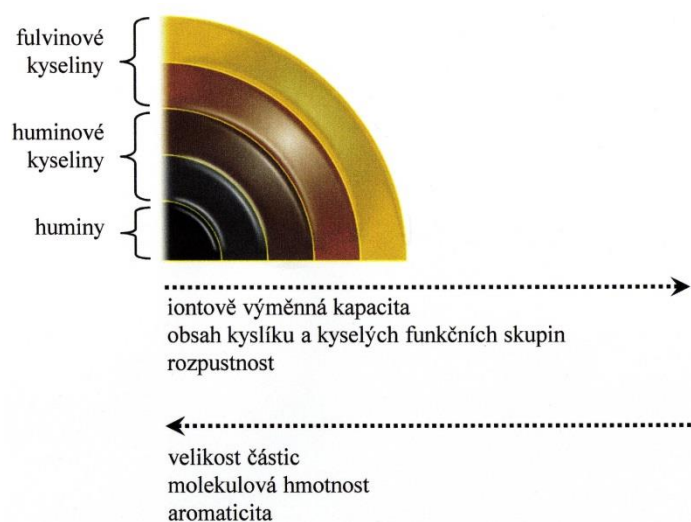
(a)	C (hm. %)	H (hm. %)	O (hm. %)	N (hm. %)	S (hm. %)
<b>fulvinové kyseliny</b>	55,1	5,0	35,6	3,5	0,8
<b>huminové kyseliny</b>	46,0	4,9	45,6	2,3	1,2
<b>humin</b>	56,1	5,5	34,3	3,7	0,4

(b)	C (at. %)	H (at. %)	O (at. %)	N (at. %)	S (at. %)
<b>fulvinové kyseliny</b>	38,1	41,1	18,5	2,1	0,2
<b>huminové kyseliny</b>	32,6	41,4	24,3	1,4	0,3
<b>humin</b>	37,3	43,4	17,1	2,1	0,1

Z hlediska vnějších projevů a vlastností jsou huminové látky tradičně rozděleny do tří základních podskupin na fulvinové kyseliny, huminové kyseliny a huminy [1–3]. Toto dělení je založeno na rozpustnosti jednotlivých podskupin ve vztahu k acido-bazické povaze prostředí (pH) a odvíjí se od něj i další jejich charakteristiky [4–5, 7, 8]. Přehledně je vše znázorněno na Obr. 1. Je logické, že mezi takto definovanými podskupinami neexistuje ostrá hranice a jejich rozdělení v praxi (např. v laboratoři) vychází spíše z vlastní procedury izolace huminových látek z přírodních zdrojů [2, 3]. Rozpustnost huminových látek přímo souvisí s povahou a obsahem funkčních skupin [9–12]. Huminy jako téměř nerozpustné látky jich obsahují minimum. Naproti

tomu fulvinové kyseliny jsou bohaté zejména na karboxylové skupiny, což ve spojení s poměrně malou velikostí jejich molekul zaručuje jejich prakticky dokonalou rozpustnost ve všech vodných roztocích bez ohledu na pH [1–3]. Fulvinové kyseliny jsou tedy ve srovnání s ostatními dvěma huminovými frakcemi vysoce mobilní a jako takové mohou být z půd snadno vyplaveny. Jejich obsah v přírodních systémech je obvykle řádově nižší, než je tomu u dalších dvou podskupin a jsou poměrně obtížně izolovatelné [1, 2]. Z fyzikálně-chemického hlediska se jeví jako nejzajímavější podskupinou huminové kyseliny, jejichž povaha a vnější projevy jsou vysoce citlivé na okolní podmínky. V dalších částech textu se zaměříme na tuto podskupinu, která je vzhledem k variabilitě svého chování klíčovou složkou organické hmoty v půdě a jejího fungování.



**Obr. 1** Dělení a vlastnosti huminových látek

### 3 FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ PRINCIPY V HUMINOVÉM SVĚTĚ

Huminový svět je složitý a rozmanitý. Popsat fungování huminových látek, resp. huminových kyselin, na které jsme zúžili svůj výběr, není jednoduché. Přesto nebo právě proto se snaha aplikovat fyzikálně-chemické principy a postupy v huminovém výzkumu objevuje stále častěji [13–20]. V řadě případů jde ale spíše o využití „hotových“ rovnic bez hlubších znalostí fyzikální chemie či konstrukce složitých modelů s řadou vzájemně závislých parametrů, jejichž matematické řešení není jednoduché [4, 21–24]. Podívejme se společně na vybrané oblasti chování huminových kyselin v přírodních systémech a možnosti jejich popisu či charakterizace z pohledu fyzikální chemie.

#### 3.1 FUNKČNÍ SKUPINY A MOLEKULÁRNÍ ORGANIZACE

Významným aspektem fungování huminových kyselin v přírodě jsou jejich interakce s okolím a schopnost reagování na vnější podněty změnou konformace. Interakce s dalšími látkami se dějí zejména prostřednictvím funkčních skupin [1, 2, 4]. Kyselé funkční skupiny ve vodných roztocích mohou disociovat a získávat tak záporný náboj [1, 2, 9–12]. Huminové kyseliny tedy mohou být považovány za polyelektrolyty. Jejich disociační chování ale není jednoduché. Huminové kyseliny, jako směs velkého množství látek s různorodou strukturou, obsahují několik typů funkčních skupin [1–5, 25]. Hlavními a nejvíce zastoupenými jsou karboxylové a hydroxylové (enolické a fenolické) funkční skupiny [1, 2, 4, 9, 10]. Okolní struktura jednotlivých funkčních skupin se liší, což má za následek, že prakticky žádná z těchto funkčních skupin není úplně stejná



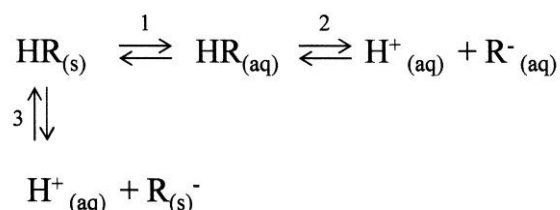
[4, 21–24]. Každá z nich trochu jinak disociuje, každá z nich má trochu jinou afinitu k ostatním látkám přítomným v daném systému. Disociační schopnosti kyselin fyzikální chemie popisuje pomocí tzv. disociačních konstant [4, 21–24]. Běžné kyseliny mohou mít disociačních konstant několik, pokud obsahují více než jednu funkční skupinu. V huminových kyselinách však existuje celé spektrum kyselých funkčních skupin s kontinuálním rozložením disociačních konstant od velmi vysokých, srovnatelných se silnými organickými kyselinami, až po hodnoty nízké, podobné alkoholům a fenolům [4, 26–29]. Otázkou je, jak sílu huminových kyselin charakterizovat. Nabízí se dvě „krajní“ možnosti. První možností je přiřadit každé funkční skupině její vlastní disociační konstantu (vyjadřovanou často jako její záporně vzatý logaritmus, tzv.  $pK_a$ ). Jde o možnost nereálnou, které se snad můžeme ve výjimečných případech aspoň trochu přiblížit. Rozhodně to však není způsob jak jednoduše a přitom efektivně charakterizovat disociační chování těchto látek např. pro srovnání vzorků huminových kyselin izolovaných z různých přírodních zdrojů. Druhou „krajní“ možností je každému vzorku přiřadit jen jednu hodnotu disociační konstanty, která by souhrnně charakterizovala všechny přítomné kyselé funkční skupiny dohromady [11, 22, 30]. Ani toto zdánlivě jednoduché řešení stanovit pro každý ze vzorků jakousi střední hodnotu disociační konstanty není zcela bezproblémové. Předně v jediné hodnotě  $pK_a$  není možné obsáhnout širokou škálu vlastností těchto látek. Pokud by dva různé vzorky huminových kyselin měly stejnou střední hodnotu disociační konstanty, neznamenaloby to, že se za jinak stejných podmínek budou ve vodných roztocích chovat stejně [9–12].

Disociační schopnosti huminových kyselin mají přímou souvislost s jejich rozpustností [9, 10, 12]. Obecně platí, že čím více funkčních skupin s vysokými hodnotami disociačních konstant vzorek obsahuje, tím lépe se ve vodě a vodných roztocích rozpouští. Huminové kyseliny jsou ve vodě a vodných roztocích rozpustné většinou jen částečně. Zcela se rozpouští pouze v silně zásaditých roztocích [1–3, 5], které se v přírodních systémech nevyskytují. V přírodě tedy vždy existuje část huminových kyselin, které rozpuštěné jsou, a tudíž se aktivně podílí na jejich fungování a interakcích, a část nerozpuštěná. Jejich vzájemný poměr se mění v návaznosti na změnu podmínek, jako jsou teplota, pH, obsah cizích iontů nebo poměr mezi kapalnou a tuhou fází [22, 31–34].

K charakterizaci disociačního chování huminových kyselin se obvykle používají titrační metody [22, 32, 35–37] podobně jako v případě jednoduchých kyselin a zásad. Oproti nim ale mají titrace huminových kyselin řadu nevýhod [33–37]. Získané výsledky jsou silně ovlivněny např. rychlostí titrace a obsahem huminových kyselin v titrovaném systému. V praxi jsou pro stanovení obsahu kyselých funkčních skupin a jejich  $pK_a$  používány především vodné suspenze a silně zásadité roztoky huminových kyselin v hydroxidech. U suspenzí je titrace huminových kyselin doprovázena jejich rozpouštěním, u roztoků do titrovaných systémů vnášíme další látky. Oba způsoby tak kladou vysoké nároky jednak na rychlost titrace, kdy je důležité vyčkat po každém přidavku titračního činidla na ustavení rovnováhy v titrovaném systému, a jednak na interpretaci získaných experimentálních dat [35–37]. Tvar titračních křivek získaných pro huminové kyseliny se od křivek pro ty jednoduché výrazně liší. V důsledku velkého počtu různě silných kyselých funkčních skupin [9, 10, 21, 23, 24, 26–29] jsou výsledkem obvykle poměrně monotónní závislosti sledované veličiny na přidavku bez jasných zlomů či inflexních bodů. Tyto „fádní“ křivky jsou pak často prokládány poměrně složitými modely obsahujícími řadu volitelných parametrů [26–29, 38, 39]. Tyto parametry obvykle nejsou zcela vzájemně nezávislé a často je nutné je stanovit externě na základě dalších experimentů. Vzhledem k charakteru těchto křivek, je pak možné je s prakticky stejnou přesností proložit několika různými modely poskytujícími často zcela odlišné výsledky pro stejný vzorek.

Další nevýhodou titračních metod je, že jejich výsledky charakterizují disociační chování celých vzorků huminových kyselin a nerespektují jejich omezenou rozpustnost a výše popsané rozdělení na část rozpuštěnou, aktivně se podílející na jejich fungování, a část nerozpuštěnou, podílející se na interakcích pouze prostřednictvím povrchových funkčních skupin a adsorpčních

dějů. Mechanismus rozpouštění a disociace huminových kyselin ve vodných roztocích lze popsat schématem uvedeným na Obr. 2.

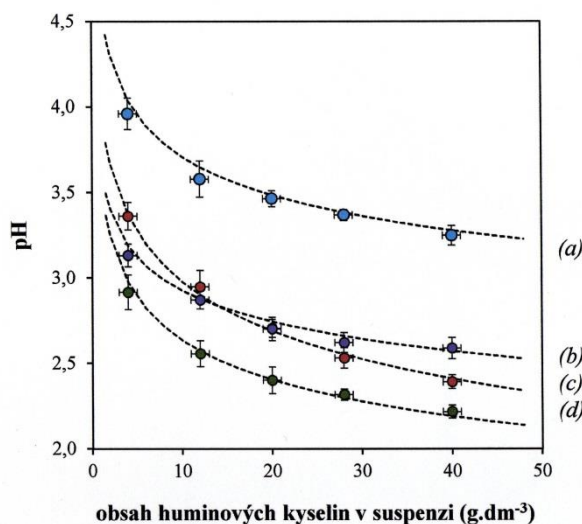


**Obr. 2** Schéma rozpouštění a disociace huminových kyselin ve vodných roztocích [9, 10, 12].

Uvedený mechanismus je složen ze tří kroků. Prvním krokem je rozpouštění pevných částic huminových kyselin a vznik rozpuštěných molekul huminových kyselin, které ve druhém (následném) kroku disociují. Třetí krok (probíhající paralelně s kroky 1 a 2) představuje disociaci funkčních skupin na povrchu nerozpuštěných částic huminových kyselin. Každý z těchto kroků má svou vlastní kinetiku i vlastní rovnovážnou konstantu. Navržený mechanismus respektuje fakt, že v přírodních systémech aktivně působí zejména část huminových kyselin přítomná v rozpuštěné formě [9–12].

**Tab. 2** Srovnání hodnot  $pK_a$  čtyř různých vzorků huminových kyselin stanovené přímou titrací s hodnotami  $pK_1$  a  $pK_2$  odpovídajícími krokům 1 a 2 mechanismu na Obr. 2 [9–12].

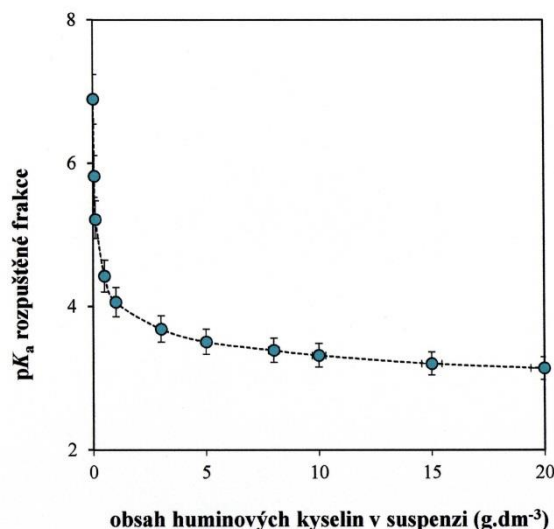
	$pK_a$	$pK_1$	$pK_2$
(a)	$7.99 \pm 0.12$	$2.71 \pm 0.11$	$3.61 \pm 0.09$
(b)	$6.19 \pm 0.16$	$1.09 \pm 0.13$	$3.41 \pm 0.11$
(c)	$9.33 \pm 0.10$	$2.48 \pm 0.12$	$1.78 \pm 0.14$
(d)	$6.63 \pm 0.15$	$1.46 \pm 0.08$	$2.44 \pm 0.16$



**Obr. 3** Hodnoty pH různě koncentrovaných suspenzí huminových kyselin [10, 12].

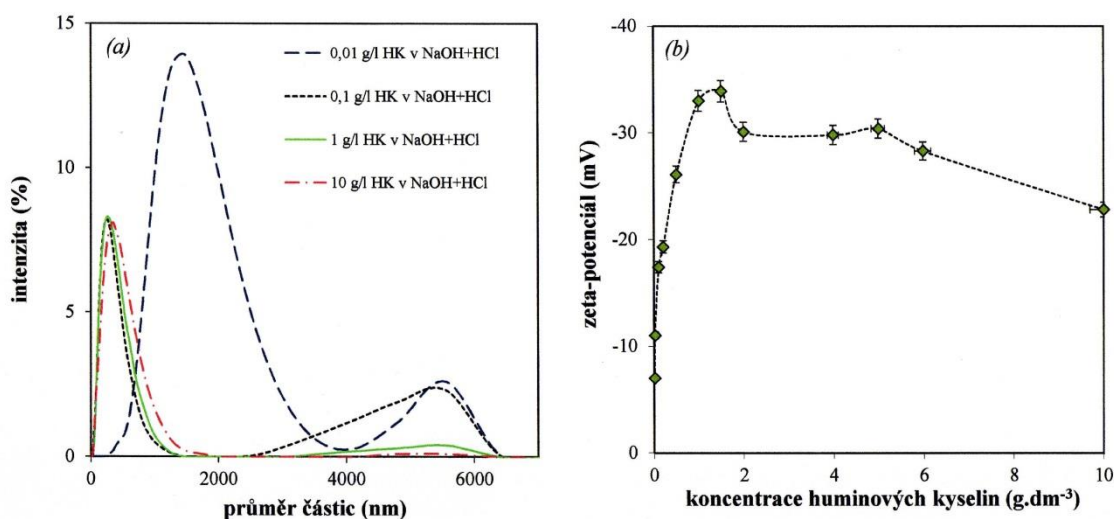
Na Obr. 3 jsou znázorněny závislosti experimentálně stanovených hodnot pH v různě koncentrovaných suspenzích čtyř různých huminových kyselin. Ze srovnání s titračně stanovenými hodnotami  $pK_a$  vyplývá v Tab. 2 vyplývá, že tyto hodnoty neodpovídají reálnému chování těchto vzorků ve vodném prostředí. Naopak experimentálně stanovené hodnoty  $pK_1$  a  $pK_2$

v Tab. 2 (odpovídající krokům 1 a 2 mechanismu uvedenému na Obr. 2) korespondují s výslednými vlastnostmi připravených suspenzí. [10, 12].



**Obr. 4** Závislost  $pK_a$  rozpuštěných huminových kyselin na jejich celkovém obsahu v suspenzi.

Specifikem huminových kyselin je, že se změnou koncentrace suspenzí se mění nejen disociační stupeň jejich funkčních skupin, ale i složení rozpuštěné frakce. Při nízkých koncentracích se rozpouští i frakce s mnohem slabšími kyselými skupinami, což způsobuje výrazné zvýšení hodnot  $pK_a$  v této oblasti. Naopak u koncentrovanějších suspenzí jsou rozpustnost i disociace těchto frakcí potlačeny a experimentálně stanovené hodnoty  $pK_a$  se již téměř nemění (Obr. 4). Huminové kyseliny se v přírodních systémech vyskytují v různých koncentračních rozmezech, jiný je jejich obsah ve vodách, jiný zase v půdě, takže se v praxi můžeme ocitnout jak v oblasti strmé koncentrační závislosti pak, tak v oblasti, kde disociační schopnosti huminových kyselin na jejich koncentraci závisí jen málo.



**Obr. 5** Distribuce velikosti částic (a) a zeta potenciál (b) huminových kyselin v závislosti na koncentraci jejich solu v 0,1 M NaCl.

Vnější projevy huminových kyselin v přírodních systémech však závisí nejen na obsahu a disociačních schopnostech funkčních skupin ale i na prostorovém rozložení řetězců a cyklů huminových kyselin ve vodném prostředí. Díky konformačním změnám může být za určitých podmínek jejich molekulární organizace taková, že některé relativně silné funkční skupiny mohou být skryté uvnitř klubek a nepřístupné pro interakce s ostatními látkami přítomnými v roztoku [41–49] Na Obr. 5 je uveden příklad změn ve velikosti částic a jejich náboje pro různě koncentrované soly. Soly byly v tomto případě připraveny tak, že po rozpuštění huminových kyselin v roztoku NaOH bylo přidáno odpovídající množství stejně koncentrovaného roztoku HCl. Částice huminových kyselin jsou tak v solu stabilizovány elektrickou dvojvrstvou. Částice ve zředěných solech mají výrazně větší velikost, než je tomu u solů koncentrovanějších, u silně koncentrovaných pak zcela zaniká frakce s průměrem částic mezi 5 a 6  $\mu\text{m}$ . Z měření zeta potenciálu vyplývá, že stabilní částice ( $< -30$  mV) se vyskytují pouze v určitém koncentračním rozmezí a zejména u zředěných solů jejich stabilita prudce klesá.

### 3.2 ADSORPCE NA HUMINOVÝCH KYSELINÁCH

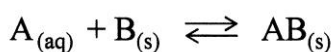
Adsorpce huminových kyselin na různých pevných površích [50–58] a adsorpce z roztoků na povrchu pevných částic huminových kyselin [59–69] jsou, pravděpodobně díky experimentální nenáročnosti, nejčastěji studovanými interakcemi těchto látek [14, 15, 17–19]. Většina prací je zaměřena na studium systémů po dosažení rovnováhy a adsorpce je popisována pomocí tzv. adsorpčních izoterm – závislosti rovnovážného adsorbovaného množství  $a_{\text{eq}}$  na rovnovážné koncentraci adsorptivu  $c_{\text{eq}}$  [70, 71]. Obecně se předpokládá především chemická adsorpce prostřednictvím povrchových funkčních skupin [1–5]. Experimentální data ovšem ukazují, že některé látky, např. kovové ionty, jsou schopny se za určitých podmínek vázat i na jiná povrchová aktivní centra [66, 72–74]. Všeobecně jsou nejčastěji používanými izotermami známé modely Freundlichův

$$a_{\text{eq}} = K \cdot c_{\text{eq}}^n, \quad (1)$$

kde  $K$  a  $n$  jsou empirické konstanty, a Langmuirův

$$a_{\text{eq}} = a_{\text{max}} \frac{bc_{\text{eq}}}{1+bc_{\text{eq}}}, \quad (2)$$

kde  $a_{\text{max}}$  je tzv. adsorpční kapacita (maximální množství, které lze na daný povrch naadsorbovat, pokud se tvoří pouze jedna vrstva adsorbátu) a  $b$  je adsorpční koeficient. Zatímco Freundlichův model je čistě empirický a používaný hlavně v souvislosti s fyzikální adsorpcí, Langmuirův model má kinetický základ a jeho použití předpokládá vznik chemické vazby mezi adsorbovanou látkou a povrchem adsorbentu [70, 71]. Tento model byl odvozen za předpokladu, že chemická reakce adsorpce je 2. řádu, tj. reakce jedné částice adsorptivu s jedním aktivním centrem na povrchu adsorbentu za vzniku jednoho adsorbátu, který se zpětně rozkládá reakcí prvního řádu desorpce podle schématu na Obr. 6. Adsorpční koeficient  $b$  v rovnici 2 představuje poměr rychlostních konstant adsorpce a desorpce.



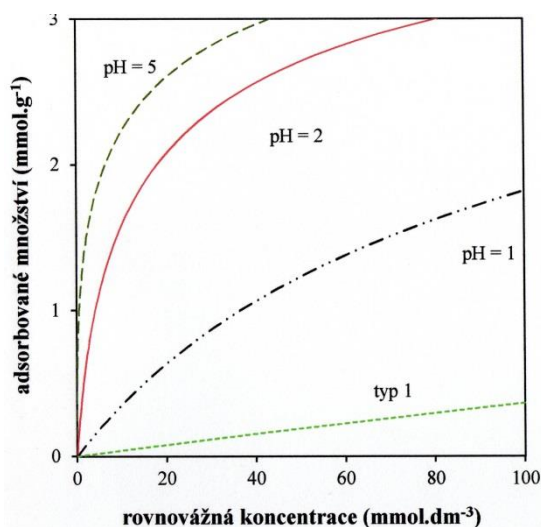
**Obr. 6** Schéma adsorpce odpovídající Langmuirově izotermě.

Jak již bylo uvedeno, obecně se předpokládá, že za reaktivitu huminových kyselin jsou zodpovědné zejména kyselé funkční skupiny. Potom se ale adsorpcí látek na tyto funkční skupiny uvolňují  $H^+$  ionty a jejich koncentrace v systému v průběhu adsorpce stoupá. Chemická reakce mezi adsorbovanými částicemi a povrchovými aktivními centry huminových kyselin tak často neodpovídá jednoduchému „Langmuirovskému“ schématu uvedenému na Obr. 6. Langmuirova izoterma nebere v úvahu vznik žádných dalších produktů. Některé látky se ale na povrch huminových kyselin adsorbují ve větším množství, než by odpovídalo obsahu kyselých funkčních skupin [66, 72–74]. Povrchová aktivní centra pak můžeme rozdělit do dvou základních skupin: 1) centra neodštěpující  $H^+$  ionty (Langmuirovského typu) a 2) kyselé funkční skupiny, které při povrchové reakci odštěpují  $H^+$  ionty. Podobně jako u Langmuirovy izotermy byla na základě kinetiky reakcí těchto dvou základních typů vazebných míst odvozena nová adsorpční izoterma lépe vystihující povrchové děje u huminových kyselin. Rovnice 3 je odvozena pro adsorpci bivalentních kovových iontů a může být modifikována i pro jiné typy iontů [66]

$$a_{eq} = a_{eq,1} + a_{eq,2} = a_{max,1} \frac{b_1 c_{eq}}{1 + b_1 c_{eq}} + a_{max,2} \frac{b_2 c_{eq}}{h^2 + b_2 c_{eq}}, \quad (3)$$

kde veličiny označené indexem 1 (2) přísluší vazebným místům typu 1 (2). Hodnoty  $a_{max}$  jsou opět maximální množství, která lze naadsorbovat v jedné vrstvě na daný typ vazebných míst a  $b$  jsou opět poměry rychlostních konstant adsorpce a desorpce. Vzhledem k tomu, že u výrazu pro adsorpci prostřednictvím kyselých funkčních skupin se navíc vyskytuje koncentrace  $H^+$  iontů  $h$ , mají adsorpční koeficienty  $b_1$  a  $b_2$  jiné rozměry. Vliv rovnovážného pH na adsorpční izotermu vazebných míst typu 2 ve srovnání s Langmuirovským typem 1 ukazuje Obr. 7. Zvýšení koncentrace  $H^+$  iontů posouvá rovnováhu ve prospěch výchozích látek. Experimentálně bylo potvrzeno, že využití rovnice 3 pro popis adsorpce bivalentních iontů na huminové kyseliny vede k hodnotám  $a_{max}$  i  $b$  nezávislým na pH [66].

Objevují se také snahy spojit do jednoho modelu Langmuirovu a Freundlichovu izotermu a mít tak univerzální matematický nástroj pro popis chemické i fyzikální adsorpce na huminových kyselinách [75–77].



**Obr. 7** Adsorpční izotermy pro vazebná místa typu 1 a typu 2 při různých rovnovážných hodnotách pH.

Pro popis kinetiky adsorpce se obvykle využívají integrované tvary odvozené pro reakce prvního a druhého řádu. Zpětná reakce (desorpce) se při popisu buď neuvažuje [78–81] nebo je řešena kinetika adsorpce a desorpce způsobem odpovídajícím Langmuirově izotermě [15, 17, 64–66]. Kinetika adsorpce a desorpce vícemocných iontů na kyselých funkčních skupinách zahrnující odštěpování  $H^+$  iontů není analyticky řešitelná [64–66] a jejich kombinaci s Langmuirovskými vazebnými místy lze též řešit pouze numericky. Zřejmě proto se poměrně hojně pro popis kinetiky adsorpce na huminových kyselinách využívají empirické tvary, které jsou formálně podobné známým adsorpčním izotermám [82–86]. Např. vztah Langmuir-Hinshelwoodův, který v sobě zahrnuje rychlostní konstantu prvního ( $k_1$ ) i nultého ( $k_0$ ) řádu ( $c$  je koncentrace adsorptivu v roztoku), byl takto pojmenován právě pro formální podobnost s Langmuirovou izotermou [82]:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k_1 c}{1 + k_0 c}. \quad (4)$$

Jiný model zase kombinuje kinetiku reakce 1. řádu s mocninným vztahem podobným Freundlichově izotermě, kde  $c$  je v tomto případě koncentrace adsorbátu:

$$\frac{dc}{dt} = k_1 c - Kc^n. \quad (5)$$

Z uvedených příkladů je zřejmé, že tento způsob popisu kinetiky adsorpce a desorpce nemá oporu v mechanismu povrchové reakce a všechny takto stanovené rychlostní konstanty jsou pouze zdánlivé a často závislé na celé řadě parametrů, které by tzv. pravé rychlostní konstanty, jak je chápe fyzikální chemie, neměly ovlivnit.

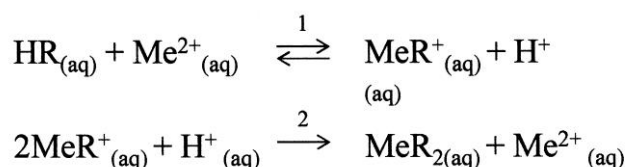
### 3.3 INTERAKCE V SOLECH HUMINOVÝCH KYSELIN

Interakce huminových kyselin v solech jsou nutně ovlivněny povahou disperzního prostředí a dalšími faktory. Vzhledem k jejich omezené rozpustnosti ve vodě a vodných roztocích je nezbytné tyto koloidní systémy připravovat rozpouštěním v silně zásaditých roztocích a rozptýlené částice stabilizovat elektrickou dvojrůstkou. Oproti vodným suspenzím tak do studovaných systémů zanášíme další látky a musíme pečlivě rozlišovat mezi vlastními interakcemi huminových látek s námi vybranými látkami a „přídavnými interakcemi“ interakcemi, vzniklými v důsledku přítomnosti látek dalších. Silně zásadité roztoky se v přírodě nevyskytují. Hodnoty pH v řekách a jezerech bohatých na huminové kyseliny se pohybují kolem 4–5 [87–89]. Optimální hodnoty pH úrodných půd leží mezi 5 a 7 a za těchto podmínek je většina živin rostlinám přístupa v maximální míře [90, 91]. V přírodě se ale nachází i půdy více kyselé či zásadité, než jsou tato optima. Při studiu interakcí silně zásaditých huminových roztoků s ionty těžkých kovů se s experimentálního hlediska navíc často setkáváme s problémem precipitace hydroxidů těchto kovů.

V návaznosti na text předchozího odstavce se jeví jako nejvýhodnější studovat reaktivitu kapalných huminových systémů při hodnotách pH ne příliš vzdálených od neutrálních roztoků. V praxi je postup takový, že alkalický roztok huminových kyselin se neutralizuje odpovídajícím množstvím stejně koncentrované kyseliny, takže nakonec můžeme pracovat v poměrně širokém rozmezí koncentrací, aniž bychom měnili složení rozpuštěné huminové frakce [41–43, 92–94], jako tomu bylo u suspenzí. Vždy ale musíme počítat se zvýšenou iontovou silou studovaných systémů.

Při komplexaci iontů přechodných kovů se soly huminových kyselin dochází opět k odštěpování  $H^+$  iontů z kyselých funkčních skupin. V prvním přiblížení by se dalo předpokládat,

že pH roztoků bude monotónně klesat, dokud se v systému neustaví rovnováha a časové závislosti dalších měřených veličin budou mít podobně monotónní průběh. Experimentální data získaná pro bivalentní však těmto předpokladům odpovídala jen zčásti. Zvláště při nadbytku kovových iontů s velkou afinitou k huminovým kyselinám naměřené časové závislosti pH po počátečním prudkém poklesu vykazují minimum, po němž následuje opětovný vzrůst a ustálení hodnot [92–94]. Zdá se tedy, že část  $H^+$  iontů se váže zpět na kyselé funkční skupiny, příp. jsou spotřebovány jinak. Podle konduktometrických měření po ustálení hodnot pH dále vzrůstá vodivost systému, a to až několik desítek minut. Musí tedy zákonitě docházet k produkci iontů. Ale jakých, když se pH roztoku nemění? Odpověď lze nalézt v mechanismu uvedeném na Obr. 8. Podle tohoto mechanismu kovové ionty s vysokou afinitou nejprve obsadí maximum kyselých funkčních skupin, což způsobí popisovaný prudký pokles pH systému. Protože však bivalentní kationty potřebují k vytvoření stabilního komplexu dvě kyselé skupiny, tento stav není stabilní a následuje reorganizace. Protože funkční skupiny tvořící spolu s kovovým iontem jeden komplex nemohou být daleko od sebe, část těchto skupin v nevýhodných pozicích se zpětně protonizuje, což po dosažení minima způsobí růst pH. Ostatní se podílí na vzniku stabilních komplexů za současného odštěpování přebytečných kovových iontů zvyšujících v kroku 2 vodivost systému. Tato reorganizace je v porovnání s prvním krokem mnohem pomalejší [92–94].



**Obr. 8** Mechanismus komplexace huminových kyselin s kovovými ionty s vysokou afinitou

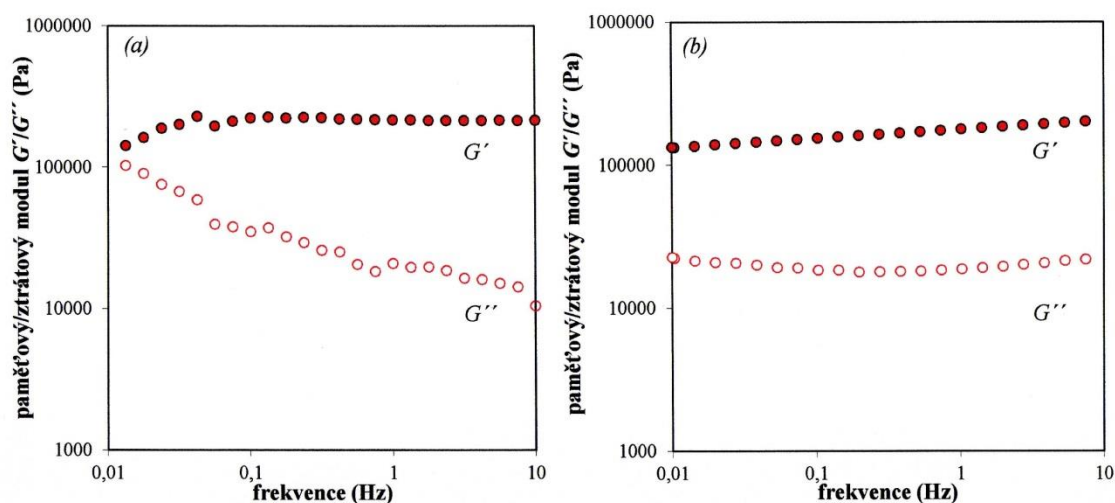
Pokud ale kovové ionty nejsou v přebytku, nemohou v prvním kroku obsadit maximum funkčních skupin a při reorganizaci struktury vznikajících komplexů už nedochází k uvolňování iontů nebo je toto uvolňování překryto výraznějším úbytkem iontů v systému. Celý proces je pravděpodobně více ovlivněn dalšími ději, jako je např. hydrolyza kovových iontů, disociace přítomných elektrolytů apod. V některých případech se vodivost systému ustálí na konstantní hodnotě v kratším čase než pH. Vznik  $H^+$  iontů a jeho příspěvek ke zvýšení vodivosti musí být v tomto případě vyvážen úbytkem jiného z přítomných iontů. U systémů, ve kterých jsou naopak ve větším přebytku funkční skupiny huminových kyselin, dokonce vodivost klesá po celou dobu komplexace [92–94].

Mechanismus uvedený na Obr. 8 je tedy platný pouze pro přebytek kovových iontů a jen pro ionty s vysokou afinitou k huminovým kyselinám. Oproti Obr. 8 může být modifikován i pro komplexaci iontů s vyšším nábojem. U méně reaktivních kovových iontů nebylo pozorováno minimum na časových závislostech pH a růst vodivosti po ustálení pH byl mnohem méně výrazný nebo nebyl zaznamenán vůbec.

Kromě afinity použitého iontu je komplexace v solech huminových kyselin silně ovlivněna přítomností dalších iontů (charakterizovanou tzv. iontovou silou). Její zvyšování má za následek postupné vymizení minima při měření pH i růstu vodivosti odpovídajícímu reorganizaci komplexu [84, 92–94]. Důvodů je několik. Předně samotné zvýšení iontové síly ovlivňuje kinetiku reakce díky tzv. primárnímu solnému efektu. Dále iontová síla sama o sobě zvyšuje vodivost, takže změny způsobené popsány reakcemi mají na celkovou vodivost menší vliv. Přítomnost dalších iontů se podílí na elektrické dvojvrstvě stabilizující huminové částice v roztoku. Iontová síla také ovlivňuje konformaci huminových částic, a tím přístupnost funkčních skupin pro interakce. Hodnoty pH jsou zase ovlivněny hydrolyzou kovových iontů v roztoku. Z uvedeného vyplývá, že průběh interakcí závisí na celé řadě parametrů a popsat jejich kinetiku a mechanismus s dostatečnou přesností lze jen v některých případech.

### 3.4 INTERAKCE V HYDROGELECH HUMINOVÝCH KYSELIN

Hydrogely huminových kyselin jsou připravovány precipitací z jejich alkalických roztoků kyselinami, roztoky solí vícemocných iontů ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) nebo kladně nabitých polyelektrolytů (chitosan). Přes vysoký obsah vody (až 90 % hm.) má výsledný hydrogel relativně kompaktní strukturu, jak ukazují reologické charakteristiky hydrogelů na Obr. 9. Jednoduše řečeno je paměťový modul veličina zodpovědná za elastické chování, ztrátový modul zase veličina charakterizující tečení materiálu. Vidíme, že u obou huminových hydrogelů převládá elastické chování, protože paměťový modul je vždy vyšší než ztrátový. Je také vidět, že oba tyto moduly se u fyzikálně vázaného gelu na Obr. 9a k sobě přibližují s poklesem frekvence oscilačního namáhání a naopak u chemicky vázaného gelu na Obr. 9b je rozdíl mezi oběma moduly pořád prakticky stejný. To ukazuje, že u slaběji vázaného gelu může být jeho rigidní struktura za určitých podmínek porušena a gel se může začít roztékat.



**Obr. 9** Frekvenční závislost paměťového a ztrátového modulu pro hydrogel připravený z roztoku huminových kyselin v NaOH pomocí HCl (a) chitosanu v HCl (b).

Oproti solům tak huminové kyseliny v hydrogelech nepodléhají konformačním změnám a jejich prostorové uspořádání je prakticky neměnné (podléhají ovšem synerezi, jak je u gelů obvyklé). Ve srovnání se suspenzemi jsou funkční skupiny v huminových hydrogelech mnohem přístupnější pro interakce [94–97]. Reaktivita i rychlost interakcí klesá v pořadí suspenze, hydrogely, soly [94, 95]. Díky omezené pohyblivosti řetězců ve struktuře hydrogelů a možnosti „vymytí“ cizích iontů ze struktury hydrogelů po jejich přípravě, je možné jejich interakce studovat bez „přídavné“ iontové síly a s ní související možnosti změn v molekulární organizaci a přístupnosti funkčních skupin. Na druhou stranu tato do jisté míry fixní struktura může zvyšovat podíl funkčních skupin v prostorově nevýhodných pozicích, takže se nemohou spolupodílet na vzniku stabilních komplexů.

Výhodou použití hydrogelů je možnost studia transportu interagujících částic v jejich struktuře. Pro popis difúze v hydrogelech se nejčastěji využívají známé Fickovy zákony [70, 71, 94, 95, 98–108]:

$$\bar{h} = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (6)$$

a

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (7)$$



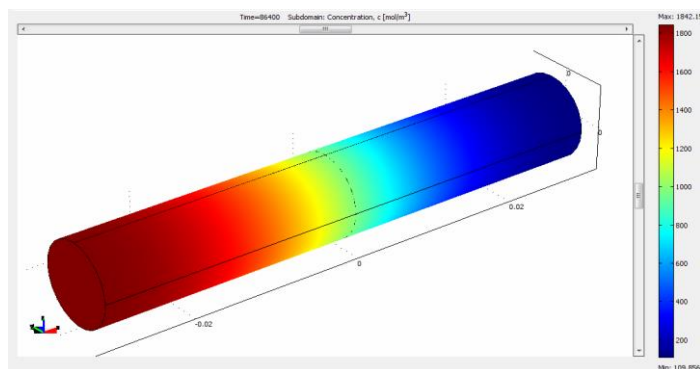
kteřé jsou platné v případě, že částice difundují pouze jedním směrem (zde konkrétně ve směru  $x$ ). Neznamená to ovšem, že by se částice pohybovaly pouze v jednom směru, ale že mají jeden výsledný směr svého pohybu. Částice migrují v systému tzv. Brownovým pohybem a jejich výsledný směr  $x$  je shodný se směrem gradientu koncentrace  $\partial c/\partial x$ . První Fickův zákon (6) platí pro tzv. ustálený stav, kdy se rozložení koncentrace  $c$  v systému s časem  $t$  nemění. Tok difundujících částic  $\vec{h}$  je pak úměrný difuznímu koeficientu  $D$  a gradientu koncentrace  $\partial c/\partial x$ . Druhý Fickův zákon (7) platí v případě, že prostorové rozložení koncentrace difundující látky (tzv. koncentrační profil) má svůj časový vývoj. Tento vývoj musí vždy nutně předcházet i výše zmíněnému ustálenému stavu [98, 99]. Záleží pak na podmínkách i experimentálním uspořádání, zda se studovaný systém do takového stavu dostane, tato situace však vždy nastane až po určitém čase.

Koncentrace  $c$  v rovnicích (6) a (7) představuje koncentraci volných pohyblivých částic. Při transportu částic v huminových hydrogelech však dochází k interakcím mezi funkčními skupinami huminových kyselin a difundujícími částicemi. Kombinuje se tu tak kinetika „chemická“ (reakce) s kinetikou „fyzikální“ (difúze). V hydrogelu jsou tedy přítomny částice volné, které mohou dále difundovat, a částice imobilizované ve struktuře hydrogelu reakcí s huminovými kyselinami [94, 95, 98–108]:

Jak víme z předchozích pasáží tohoto textu, specifíkem huminových kyselin je heterogenita a jakási variabilita v jejich struktuře, v důsledku čehož mají jejich interakce s ostatními látkami poněkud složitý průběh a jsou poměrně citlivé k okolním podmínkám. Tyto interakce i samotný pohyb částic hydrogelem se navenek projevují v časových změnách koncentrací těchto částic v různých místech. Využijeme tedy druhý Fickův zákon a rychlost reakce  $\dot{r}$  do něj poměrně jednoduše začleníme [98–108]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \dot{r}. \quad (8)$$

Další řešení už bohužel tak jednoduché není. V literatuře můžeme najít celou řadu „hotových“ rovnic pro výpočet prostorového rozložení koncentrace difundujících látek odvozených z 2. Fickova zákona (7) za různých počátečních a okrajových podmínek [98, 99]. Ale i okrajová podmínka jednoduché reakce prvního řádu způsobí, že z rovnice (8) žádný takovýto vztah nedokážeme odvodit a k výpočtu musíme použít některou z numerických metod. V dnešní době lze pro tyto účely využít různých SW, které jsou velmi užitečnými nástroji řešení složitějších problémů.



**Obr. 10** Model prostorového rozložení  $\text{Cu}^{2+}$  iontů při difúzi v hydrogelu tvaru trubky získaný pomocí programu COMSOL Multiphysics<sup>®</sup> (barevná škála znázorňuje rozsah koncentrací).

Pokud jsou ale interakce v huminovém hydrogelu velmi rychlé ve srovnání s difúzí, ustaví se v každém místě, kam se částice dostanou, rovnováha mezi částicemi dál schopnými difundovat a částicemi imobilizovanými reakcí (jejich koncentraci označíme  $c_{im}$ ) charakterizovaná rovnovážnou konstantou  $K$

$$K = \frac{c_{im}}{c}. \quad (9)$$

Rovnici (8) pak můžeme převést na jednoduchý tvar

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - K \frac{\partial c}{\partial t} \Rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{K+1} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D_{ef} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (10)$$

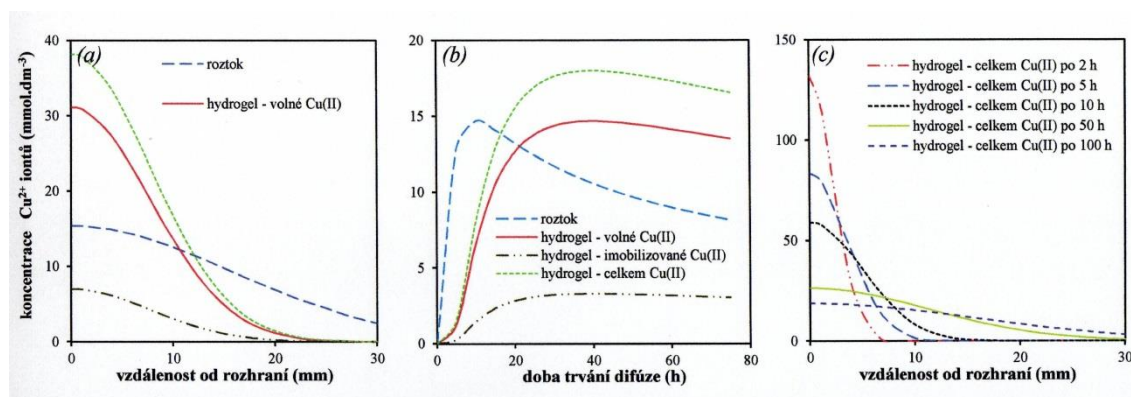
Vidíme, že rovnice (10) je formálně podobná 2. Fickovu zákonu (7) a vystupuje v ní jakási efektivní hodnota difuzního koeficientu  $D_{ef}$ , která v sobě zahrnuje i vliv chemické reakce. Ve skutečnosti v sobě tato hodnota oproti difúzi ve vodném roztoku kromě chemické reakce zahrnuje i vliv struktury hydrogelu – jeho „volný“ objem přístupný pro difundující částice, který je vždy menší než celkový objem hydrogelu (jde vlastně o „pórovitost“ – označme ji  $\varphi$ ) a tvar „pórů“ v tom smyslu, že difundující částice je omezena jejich „křivolakostí“ a pro přesun z bodu A do bodu B tak musí urazit mnohem delší trasu než by na stejný přesun potřebovala v roztoku. Tato křivolakost je charakterizována veličinou zvanou tortuozita (označme ji  $\tau$ ). Symbol  $D$  ve Fickových zákonech představuje difuzní koeficient bez obou těchto „komplikačních“ (reakčních i strukturních). Efektivní difuzní koeficient  $D_{ef}$  pro částice migrující v huminových hydrogelech (a obecně v reaktivních hydrogelech vůbec) můžeme vyjádřit jako [104–106]:

$$D_{ef} = D \frac{\varphi}{\tau(K+1)}. \quad (11)$$

V praxi pak můžeme využít všechny „hotové“ vztahy pro výpočty koncentračních profilů s vědomím, že stanovený difuzní koeficient v sobě zahrnuje zmíněné dva vlivy. Vždy však musíme pečlivě zvážit, jestli reálná situace, kterou potřebujeme řešit, odpovídá počátečním a okrajovým podmínkám, za kterých byly tyto hotové vztahy odvozeny.

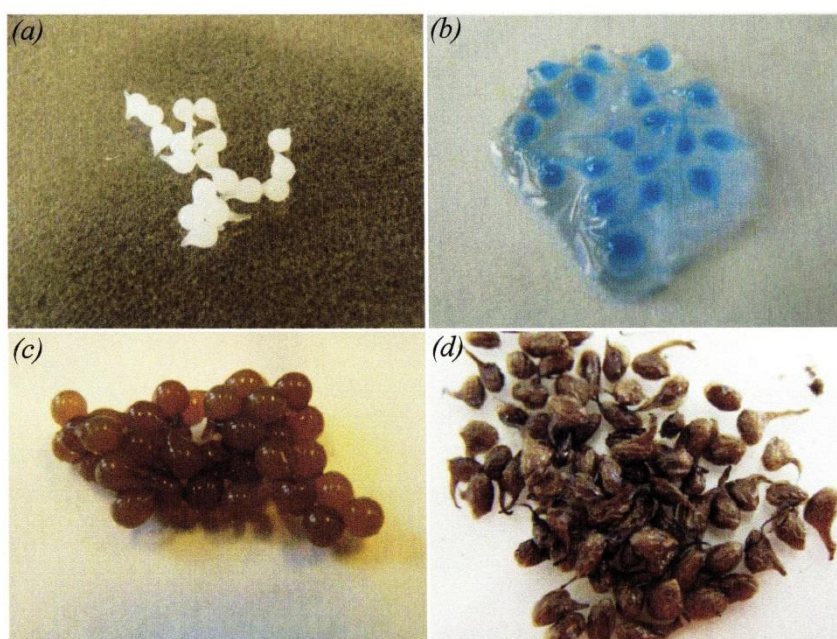
Z rovnice (11) vyplývá, že takto definovaný efektivní difuzní koeficient je nižší než hodnota  $D$  stejných částic ve vodném roztoku. Podíl objemu volného pro difúzi  $\varphi$  je vždy menší než jedna. Jmenovatel zlomku je naopak vždy větší než 1, protože křivolakost pórů dráhu difundujících částic prodlužuje a rovnovážná konstanta  $K$  je kladné číslo. Zdánilivě tedy složitá struktura gelu i probíhající interakce transport částic brzdí. Na druhou stranu částice imobilizované reakcí s huminovými kyselinami už nejsou součástí koncentračního gradientu, který je hnací silou difúze. Chemická reakce ale zvyšuje rozdíl koncentrace mezi zdrojem difundujících částic a daným místem v hydrogelu tím, že část částic v tomto místě je přeměněna reakcí a reálná koncentrace volných mobilních částic je tedy nižší oproti systému bez chemické reakce.

Na Obr. 11 jsou srovnány koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  iontů a jejich časový vývoj v huminovém hydrogelu a vodném roztoku. Výsledky byly vypočteny pro tzv. difúzi z okamžitého plošného zdroje, kdy je na okraj hydrogelu (hladinu roztoku) aplikováno malé množství (jakýsi impuls) difundující látky, takže jejich koncentrace na rozhraní (okraji) se s časem snižuje. Časový vývoj koncentrace 1 cm od okraje v roztoku i gelu své maximum, neboť celkové množství  $\text{Cu}^{2+}$  iontů v hydrogelu nebo roztoku se v čase nemění a jejich koncentrace se v celém objemu vzorku postupně vyrovnávají.



**Obr. 11** Koncentrační profily  $\text{Cu}^{2+}$  iontů po 72 hodinách (a), časový vývoj koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  iontů 1 cm od rozhraní (b) a časový vývoj koncentračních profilů v hydrogelu (c).

Huminové kyseliny lze kombinovat tak s jinými biokoloidními látkami přírodního původu a vytvářet tak směsné komplexy ve formě hydrogelů, které jsou dále schopny vázat např. kové ionty. Huminové kyseliny, které se v roztoku chovají jako polyanionty, dobře reagují např. s chitosanem, který má naopak polykationtový charakter [108–111]. Každý z těchto biopolymerů má výborné komplexační schopnosti, které mohou být synergicky využity přípravou kombinovaných materiálů (Obr. 12). Lze z nich připravit reverzibilní hydrogely, které jsou po vysušení schopny přijímat zpět vodu botnáním.



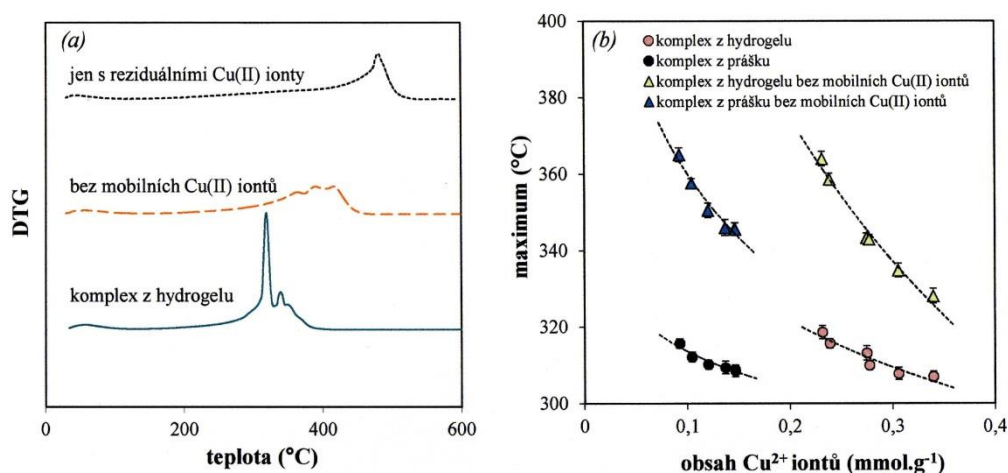
**Obr. 12** Perly hydrogelu čistého chitosanu před (a) a po sorpci  $\text{Cu}^{2+}$  iontů (b) a směsného humino-chitosanového hydrogelu (c) a xerogelu (d).

### 3.5 STABILITA HUMINOVÝCH KYSELIN A JEJICH KOMPLEXŮ

Pro huminové látky a jejich komplexy, ať už přírodní či uměle připravené, je klíčová jejich stabilita. Zdravá půda má dostatek organického uhlíku „uloženého“ v huminových látkách [1–5, 112]. Pokud mají tyto látky fungovat jako zdroj organického uhlíku nemůžou být zcela stabilní, ale uhlík musí být nějakým způsobem využitelný. Nemůže být ale lehce přístupný, jinak by mohl být

z půdy poměrně snadno vyplavován i jinak odstraňován. Stabilita huminových látek tak musí být „vyladěna“ na určitou úroveň, k čemuž významným způsobem pomáhá tvorba komplexů s minerálními složkami v půdě [1–5, 90, 91, 112]. Zdravá půda má také tzv. samočistící schopnosti, kdy je schopna zejména prostřednictvím huminových kyselin tvořit stabilní komplexy s některými polutanty, které tak přechází z volné mobilní formy na formu imobilizovanou, která dále v půdě neškodí, nedostane se do půdního roztoku, ke kořenům rostlin ani do podzemních vod [1–5, 7, 65, 67]. Vzhledem k různorodosti vazebných míst ve struktuře huminových kyselin není půda schopna takto pevně vázat veškeré polutanty, které se do ní dostanou, ale pokud množství polutantů, které se do půdy dostanou, není příliš velké, dokáže půda díky huminovým kyselinám významným způsobem snížit jejich toxicitu [7, 63–67, 72–74, 112]. Naopak jejich vazba s nutričními prvky by neměla být takto silná. Huminové kyseliny se podílí na transportu těchto prvků ke kořenům rostlin, jednak tím, že jejich rozpustné frakce s navázanými prvky jsou přímo přítomné v půdním roztoku a jednak tím, že v případě potřeby mohou být tyto prvky v přístupné formě uvolněny z organo-minerálních komplexů v půdě, které slouží jako jakási jejich zásobárna [1–5, 112]. Organická hmota v půdě se také musí neustále obnovovat, jinak by její využití vedlo poměrně rychle k vyčerpání.

Vznik i rozklad huminových kyselin a organické hmoty vůbec je dlouhodobý proces. K vyslovení relevantních závěrů o stavu půdní organické hmoty na určitém místě je tak nutno sledovat celá desetiletí. Protože rychlost degradace je stejně jako u ostatních chemických reakcí výrazně ovlivněna teplotou, je možné ke studiu stability huminových kyselin a jejich komplexů využít metod termické analýzy [113–115].



**Obr. 13** Termogravimetrické křivky huminových komplexů s  $\text{Cu}^{2+}$  ionty (a) a závislost teplotních maxim degradace v závislosti na obsahu mobilní frakce v komplexech (b).

Chemická stabilita komplexů se nejčastěji studuje extrakcí kovových iontů různými činidly. Tímto způsobem lze těžké kovy v huminových komplexech rozdělit do několika frakcí podle síly vazby [103, 113, 116–118]. Část kovových iontů (tzv. reziduální frakce) pak v komplexech zůstává i po extrakci velmi silnými činidly. S rostoucím obsahem těžkých kovů v huminových komplexech klesá jejich stabilita, protože kovové ionty jsou nuceny se vázat na „slabší“ aktivní centra. Problém je ale mnohem složitější než prosté vyčerpání silných vazebných míst a postupné obsazování stále slabších a slabších center, protože se v systému ustavují rovnováhy mezi volnými a různou silou vázanými kovovými ionty. Přesto obsah kovových iontů v huminových komplexech i jejich rozložení do frakcí podle síly vazby poměrně dobře koresponduje s termickou stabilitou komplexů (Obr. 13).

## 4 NĚKOLIK SLOV ZÁVĚREM

Humínové látky nejsou z pohledu chemického složení zdánlivě ničím výjimečným, neboť obsahují prvky typické pro všechny organické látky, tedy C, H, O, (N, S, P). Jejich unikátní vlastnosti jsou dány strukturou, tj. spojováním atomů do různých útvarů, funkčními skupinami a schopností reagovat na vnější podmínky změnou konformace, tedy jakousi reorganizací prostorového rozložení své struktury. Konformační změny spolu s vysokou reaktivitou těchto látek a schopnosti vyskytovat se v přírodě v různých formách od rozpuštěných frakcí přes nabobtnalé hydrogely až po pevné prášky jsou základem jejich rozmanitého fungování. Podílí se na výživě rostlin, transportu látek i samočisticích schopnostech půd. Je logické, že toto fungování huminových kyselin a celé organické hmoty je závislé na ostatních látkách vyskytujících se ve zkoumaných přírodních systémech. Nemáme zde na mysli jen látky kapalné povahy – vodu, resp. vodné roztoky. Jsou to zejména anorganické látky, např. hlinitokřemičitany, se kterými huminové kyseliny tvoří tzv. organo-minerální komplexy. Půda jako celek vlastně funguje na základě synergického působení těchto dvou složek – organické a anorganické. Zjednodušeně se organická část podílí na transportu výživových prvků ke kořenům rostlin z části anorganické. Je to tedy jakási zásobárna, která je schopna v případě zdravých půd citlivě reagovat na okolní podmínky a signály, které rostlina vysílá do půdy prostřednictvím kořenů.

Přestože struktura huminových kyselin není z chemického hlediska zcela jasná a její vnější projevy a funkce jsou až překvapivě rozmanité, fyzikálně-chemicky fungují všechny tyto látky na stejném principu. Humínové látky jsou složitou směsí se stále nejasným složením. Na druhou stranu je jejich prvkové složení vcelku konzistentní. Pohled fyzikální chemie je také takový všezahrnující, jak odpovídá této obecné disciplíně. Fyzikální chemie umí často bez hlubších znalostí reakčního mechanismu popsat kinetiku interakcí různých látek dostatečně přesnými matematickými rovnicemi. Podobně, aniž by potřebovala, aspoň v základu, detailní informace o chemickém složení huminových látek, poskytuje účinné prostředky pro charakterizaci chování této směsi, včetně jeho modelování či předvídaní. Fyzikální chemie se ve zkoumání huminových látek, jejich působení a fungování v přírodě jako takové či při zemědělských a environmentálních aplikacích uplatňuje jako velmi užitečný nástroj pro pochopení základních principů a mechanismů procesů, jichž se účastní. Bez jiných oborů by to ale samozřejmě nešlo. Je to jen o jeden z mnoha přístupů – mně blízký. Výzkum v oblasti huminových látek je nutně multidisciplinární a neobejde se bez odborníků z oblasti zemědělství, mikrobiologie, půdoznalství a dalších.

Co můžeme ze všeho, co je psáno v těchto tezí, vyvodit na úplný závěr? Zejména další otázky a motivace ke zkoumání a bádání. Jaká je skutečná struktura huminových kyselin? A jsme schopni současnými prostředky jejich strukturu do detailu poznat? Jaký je mechanismus jejich interakcí? Proč jsou huminové kyseliny schopny vázat mnohem větší množství látek, než odpovídá obsahu jejich funkčních skupin? A jsme schopni poznat všechny takovéto skupiny v jejich struktuře? A jak rozeznat huminové kyseliny od ostatních látek podobného vzhledu a prvkového složení? Hledání odpovědí nebude jednoduché, ale v tom je kouzlo vědy. A jaká je koncepce vědecké práce a výuky v tomto oboru? Snažit se hledat obecné zákonitosti a širší souvislosti fungování huminových látek nejen z hlediska fyzikálně-chemického, ale i ve vztahu k dalším oborům. Důsledně prověřovat a ověřovat všechny možnosti a nebát se vracet k zažitým a již zdánlivě hotovým řešením. Neboť skutečnou motivací vědců má být vzrušení z objevování nového, neprobádaného, nepoznaného. Skutečnou motivací pedagogů pak naučit studenty radosti z poznání i bádání.

## 5 POUŽITÁ LITERATURA

1. SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. *Humic Substances in the Environment*. New York : Marcel Dekker, Inc., 1972.
2. STEVENSON, F.J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. 2<sup>nd</sup> ed. Danvers : John Wiley & Sons, Inc., 1994.
3. KUMADA, K. *Chemistry of Soil Organic Matter*. Amsterdam : Japan Scientific Societies Press, Tokyo & Elsevier, 1987.
4. TIPPING, E. *Cation Binding by Humic Substances*. Cambridge : Cambridge University Press, 2002.
5. TAN, K.H. *Humic Matter in Soil and the Environment. Principles and Controversies*. New York : Marcel Dekker, Inc., 2003.
6. RICE, J.A.; MACCARTHY, P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Organic Geochemistry*, 1991, vol. 71, no. 5, pp. 635–648.
7. BARANČIKOVÁ, G.; KLUČÁKOVÁ, M.; MADARAS, M.; MAKOVNÍKOVÁ, J.; PEKAŘ, M. Chemical structure of humic acids isolated from various soil types and lignite. *Humic Substances in the Environment*, 2003, vol. 3, no. 1/2, pp. 3–8.
8. ENEV, V.; POSPÍŠILOVÁ, L.; KLUČÁKOVÁ, M.; LIPTAJ, T.; DOSKOČIL, L. Spectral characterization of selected natural humic substances. *Soil and Water Research*, 2014, vol. 9, no. 1, pp. 9–17.
9. KLUČÁKOVÁ, M.; PEKAŘ, M. Solubility and dissociation of lignitic humic acids in water suspensions. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, vol. 252, no. 2–3, pp. 157–164.
10. KLUČÁKOVÁ, M.; PEKAŘ, M. Behaviour of partially soluble humic acids in aqueous suspension. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, vol. 318, no. 1, pp. 106–110.
11. KLUČÁKOVÁ, M.; KOLAJOVÁ, R. Dissociation ability of humic acids: Spectroscopic determination of pKa and comparison with multi-step mechanism. *Reactive and Functional Polymers*, 2014, vol. 78, no. 1, pp. 1–6.
12. KLUČÁKOVÁ, M.; ČECHOVÁ, E.; BACHRATÁ, R.; PEKAŘ, M. Behaviour of humic acids in water and aqueous solutions. In *Solid Waste Management and Environmental Remediation. Environmental Remediation Technologies, Regulations and Safety*. Edit. by J. Herzog, T. Faerber. New York : Nova Science Publishers, Inc., 2010, p. 453–465.
13. SPARKS, D.L. *Soil Physical Chemistry*. 2<sup>nd</sup> ed. Boca Raton : CRC Press LLC, 1999.
14. YAMAMOTO, H.; LILJESTRAND, H.M.; SHIMIZU, Y.; MORITA, M. Effects of physical-chemical characteristics on the sorption of selected endocrine disruptors by dissolved organic matter surrogates. *Environmental Science & Technology*, 2003, vol. 37, no. 12, pp. 2646–2657.
15. LIN, J.W.; ZHAN, Y.H.; ZHU, Z.L. (2011). Adsorption characteristics of copper(II) ions from aqueous solution onto humic acid-immobilized surfactant-modified zeolite. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, vol. 384, no. 1, pp. 9–16.
16. HONG, S.; ELIMELECH, M. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 1997, vol. 132, no. 2, pp. 159–181.

17. ANIRUDHAN, T.S.; SUCHITHRA, P.S. Humic acid-immobilized polymer/bentonite composite as an adsorbent for the removal of copper(II) ions from aqueous solutions and electroplating industry wastewater. *Journal of Indian Engineering Chemistry*, 2010, vol. 16, no., pp.130–139.
18. GHABBOUR, E.A.; SHAKER, M.; EL-TOUKHY, A.; ABID, I.M.; DAVIES, G. Thermodynamics of metal cation binding by a solid soil-derived humic acid: binding of Fe(III), Pb(II), and Cu(II). *Chemosphere*, 2006, vol. 63, no. 3, pp. 477–483.
19. GHABBOUR, E.A.; SHAKER, M.; EL-TOUKHY, A.; ABID, I.M.; DAVIES, G. Thermodynamics of metal cation binding by a solid soil derived humic acid. 2. Binding of Mn(II), Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6(aq)</sub><sup>3+</sup> and Hg(II). *Chemosphere*, 2006, vol. 64, no. 5, pp. 826–833.
20. KLUČÁKOVÁ, M.; PELIKÁN, P.; LAPČÍK, L.; LAPČÍKOVÁ, B.; KUČERÍK, J.; KALÁB, M. Study of structure and properties of humic and fulvic acids. I. Properties and reactivity of humic and fulvic acids. *Journal of Polymer Materials*, 2000, vol. 17, no. 4, p. 337–356.
21. CREA, F.; DE STEFANO, C.; GIANGUZZA, A.; PETTIGNANO, A.; PIAZZESE, D.; SAMMARTANO, S. Acid-base properties of synthetic and natural polyelectrolytes: Experimental results and models for the dependence on different aqueous media. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2009, vol. 54, no. 2, pp. 589–605.
22. KHIL'KO, S. L.; KOVTUN, A. I.; RYBACHENKO, V. I. Potentiometric titration of humic acids. *Solid Fuel Chemistry*, 2011, vol. 45, no. 5, pp. 337–348.
23. MILNE, C.J.; KINNIBURGH, D.G.; TIPPING, E. Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances. *Environmental Science & Technology*, 2001, vol. 35, no. 10, pp. 2049–2059.
24. XIONG, J.; KOOPAL, L.K.; TAN, W.F.; FANG, L.C.; WANG, M.X.; ZHAO, W.; LIU, F.; ZHANG, J.; WENG, L.P. Lead binding to soil fulvic and humic acids: NICA-Donnan modeling and XAFS spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 2013, vol. 47, no. 20, pp. 11634–11642.
25. SALMA, I.; LÁNG, G.G. How many carboxyl groups does an average molecule of humic-like substances contain? *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 2008, vol. 8, pp. 5997–6002.
26. ATALAY, Y.B.; CARBONARO, R.F.; DI TORO, D.M. Distribution of proton dissociation constants for model humic and fulvic acid molecules. *Environmental Science & Technology*, 2009, vol. 43, no. 10, pp. 3626–3631.
27. RITCHIE, J.D.; PERDUE, M. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, vol. 67, no. 1, pp. 85–96.
28. FUKUSHIMA, M.; TANAKA, S.; HASEBE, K.; TAGA, M.; NAKAMURA, H. Interpretation of the acid-base equilibrium of humic acid by a continuous pK distribution and electrostatic model. *Analytica Chimica Acta*, 1995, vol. 302, no. 2–3, pp. 365–373.
29. TIPPING, E.; REDDY, M.M.; HURLEY, M.A. Modeling electrostatic and heterogeneity effects on proton dissociation from humic substances. *Environmental Science & Technology*, 1990, vol. 24, no. 11, pp. 1700–1705.
30. BADR, M.H.; EL-HALAFAWI, M.H.; ABD EL-AL ZEID, E.R. Comparison between the effect of ionic strength on acidity and dissociation constants of humic acids extracted from sewage sludge and Nile water hyacinth composts. *Global Journal of Environmental Research*, 2012, vol. 6, no. 1, pp. 36–43.

31. MASINI, J.C. Evaluation of neglecting electrostatic interactions on the determination and characterization of the ionizable sites in humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 1993, vol. 283, no. 2, pp. 803–810.
32. KURKOVÁ, M.; KLIKA, Z.; KLIKOVÁ, C.; HAVEL, J. Humic acids from oxidized coals. I. Elemental composition, titration curves, heavy metals in HA samples, nuclear magnetic resonance spectra of HAs and infrared spectroscopy. *Chemosphere*, 2004, vol. 54, no. 8, pp. 1237–1245.
33. FUKUSHIMA, M.; TANAKA, S.; NAKAMURA, H.; ITO, S. Acid-base characterization of molecular weight fractionated humic acid. *Talanta*, 1996, vol. 43, no. 3, pp. 383–390.
34. MASINI, J.C. ABATE, G.; LIMA, E.C.; HAHN, L.C.; NAKAMURA, M.S.; LICHTIG, J.; NAGATOMY, H.R. Comparison of methodologies for determination of carboxylic and phenolic groups in humic acids. *Analytica Chimica Acta*, 1998, vol. 364, no. 1-3, pp. 223–233.
35. MARSHALL, S.J.; YOUNG, S.D.; GREGSON, K. Humic acid proton equilibria: A comparison of two models and assessment of titration error. *European Journal of Soil Science*, 1995, vol. 46, no. 3, pp. 471–480.
36. FERNANDES, A.M.; GIACOMELLI, C.; GIOVANELA, M.; VAY, D.O.; SZPOGANIC, B.; SIERRA, M.M.D. Potentiometric acidity determination in humic substances influenced by different analytical procedures. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2009, vol. 20, no. 9, pp. 1715–1723.
37. ANDJELKOVIC, T.; PETROVIC, J.; PURENOVIC, M.; BLAGOJEVIC, S.; NIKOLIC, R.; ANDJELKOVIC, D.; BOJIC, A. A direct potentiometric titration study of the dissociation of humic acid with selectively blocked functional groups. *Eclética Química*, 2006, vol. 31, no. 3, pp. 39–46.
38. GARCIA-MINA, J.M. Advantages and limitations of the use of an extended polyelectrolyte model to describe the proton-binding process in macromolecular systems. Application to a poly(acrylic acid) and a humic acid. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, vol. 111, no. 17, pp. 4488–4494.
39. TIPPING, E.; LOFTS, S.; SONKE, J.E. Humic ion-binding model VII: a revised parameterisation of cation-binding by humic substances. *Environmental Chemistry*, 2011, vol. 8, no. 3, pp. 225–235.
40. MAHARABA, T.F.; PU, Y. Rapid delineation of humic and non-humic organic matter fractions in water. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, vol. 73, no. 3, pp. 221–234.
41. KLUČÁKOVÁ, M. Comparative study of binding behaviour of Cu(II) with humic acid and simple organic compounds by ultrasound spectrometry. *The Open Colloid Science Journal*, 2012, vol. 5, no. 1, pp. 5–12.
42. KLUČÁKOVÁ, M.; KARGEROVÁ, A.; NOVÁČKOVÁ, K. Conformational changes in aqueous solutions of humic acids. *Chemical Papers*, 2012, vol. 66, no. 9, pp. 875–880.
43. KLUČÁKOVÁ, M. Complexation of copper(II) with humic acids studied by ultrasound spectrometry. *Organic Chemistry International*, 2012, vol. 2012, pp. 1–6.
44. CONTE, P.; PICCOLO, A. Conformational arrangement of dissolved humic substances. Influence of solution composition on association of humic molecules. *Environmental Science & Technology*, 1999, vol. 33, no. 10, pp. 1682–1690.



45. HOOSE, M.; WILKINSON, K.J. Determination of electrophoretic mobilities and hydrodynamic radii of three humic substances as a function of pH and ionic strength. *Environmental Science & Technology*, 2001, vol. 35, no. 21, pp. 4301–4306.
46. PICCOLO, A.; NARDI, S.; CONCHERI, G. Micelle-like conformation of humic substances as revealed by size exclusion chromatography. *Chemosphere*, 1996, vol. 33, no. 4, pp. 595–602.
47. SIMPSON, A. Determining the molecular weight, aggregation, structures and interactions of natural organic matter using diffusion ordered spectroscopy. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2002, vol. 40, no. 13, pp. S72–S82.
48. SIMPSON, A. J.; KINGERY, W.L.; HAYES, M.H.B.; SPRAUL, M.; HUMPFER, E.; DVORTSAK, P.; KERSSEBAUM, R.; GODEJOHANN, M.; HOFMAN, M. Molecular structure and associations of humic substances in the terrestrial environment. *Naturwissenschaften*, 2002, vol. 89, no. 2, pp. 84–88.
49. SUTTON, R.; SPOSITO, G. Molecular structure in soil humic substances: The new view. *Environmental Science & Technology*, 2005, vol. 39, no. 23, pp. 9009–9015.
50. ZHAN, Y.H.; LIN, J.W.; LI, J. Preparation and characterization of surfactant-modified hydroxyapatite/zeolite composite and its adsorption behavior toward humic acid and copper(II). *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, vol. 20, no. 4, pp. 2512–2526.
51. WANG, S.; TERDKIATBURANA, T.; TADÉ, M.O. Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash. *Separation and Purification Technology*, 2008, vol. 58, no. 3, pp. 353–358.
52. SHAKER, A.M.; KOMY, Z.R.; HEGGY, S.E.M.; EL-SAYED, M.E.A. Kinetic study for adsorption humic acid on soil minerals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2012, vol. 116, no. 45, pp. 10889–10896.
53. WENG, L.; VAN RIEMSDIJK, W.H.; KOOPAL, L.K.; HIEMSTRA, T. Adsorption of humic substances on goethite: Comparison between humic acids and fulvic acids. *Environmental Science & Technology*, 2006, vol. 40, no. 24, pp. 7404–7500.
54. SALMAN, M.; EL-ESWEB, B.; KHALILI, F. Adsorption of humic acid on bentonite. *Applied Clay Science*, 2007, vol. 38, no. 1–2, pp. 51–56.
55. DOULIA, D.; LEODOPULOS, C.; GIMOUHOPOULOS, K.; RIGAS, F. Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, vol. 340, no. 2, pp. 131–141.
56. ILLÉS, E.; TOMBÁCZ, E. The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, vol. 295, no. 1, pp. 115–123.
57. SHUANG, C.; WANG, M.; LI, P.; LI, A.; ZHOU, Q.; PAN, F.; ZHOU, W. Adsorption of humic acid fractions with different molecular weight by magnetic polyacrylic anion Exchange resin. *Journal of Soils and Sediments*, 2014, vol. 14, no. 2, pp. 312–319.
58. EITA, M. In situ study of the adsorption of humic acid on the surface of aluminium oxide by QCM-D reveals novel features. *Soft Matter*, 2011, vol. 7, no. 2, pp. 709–715.
59. BARRIQUELLO, M.F.; CONSOLIN-FILHO, N.; CARVALHO, E.R.; KAMOGAWA, M.Y.; MARTIN-NETO, L. Copper (II) adsorption studies using models of synthetic humic acids. *Environmental Chemistry Letters*, 2010, vol. 8, no. 2, pp. 179–184.
60. BIGALKE, M.; WEYER, S.; WILCKE, W. Copper isotope fractionation during complexation with insolubilized humic acid. *Environmental Science & Technology*, 2010, vol. 44, no. 14, pp. 5496–5502.

61. HO, Y.S.; PORTER, J.F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water Air and Soil Pollution*, 2002, vol. 141, no. 1, pp. 1–33.
62. LI, Y.; YUE, Q.; GAO, B. Adsorption kinetics and desorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution onto humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 178, no. 1–3, pp. 455–461.
63. RATE, A. Sorption of cadmium(II) and copper(II) by soil humic acids: temperature effects and sorption heterogeneity. *Chemistry and Ecology*, 2010, vol. 26, no. 5, pp. 371–383.
64. KLUČÁKOVÁ, M.; PEKAŘ, M. Study of structure and properties of humic and fulvic acids. II. Complexation of Cu<sup>2+</sup> ions with humic acid extracted from lignite. *Journal of Polymer Materials*, 2002, vol. 19, no. 3, pp. 287–294.
65. KLUČÁKOVÁ, M.; OMELKA, L. Study of sorption of metal ions on lignite and humic acids. *Chemical Papers*, 2004, vol. 58, no. 3, pp.170–175.
66. KLUČÁKOVÁ, M.; PEKAŘ, M. New model for equilibrium sorption of metal ions on solid humic acids. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, vol. 286, no. 1–3, pp. 126–133.
67. PEKAŘ, M.; KLUČÁKOVÁ, M. Comparison of copper sorption on lignite and on soils of different types and their humic acids. *Environmental Engineering Science*, 2008, vol. 25, no. 8, pp. 1123–1128.
68. KLUČÁKOVÁ, M. Adsorption of nitrate on humic acids studied by flow-through coulometry. *Environmental Chemistry Letters*, 2010, vol. 8, no. 2, pp. 145–148.
69. PEKAŘ, M.; KLUČÁKOVÁ, M.; BARANČÍKOVÁ, G.; MADARAS, M.; MAKOVNÍKOVÁ, J. Comparison of the affinity of soil and lignitic humic acids for Cu(II) and Cd(II) ions. In *Humic Substances: Molecular Details and Applications in Land and Water Conservation*. Edit. by E.A. Ghabbour, G. Davies. Taylor & Francis : New York, 2005, p. 211–223.
70. ATKINS, P.; DE PAULA, J. *Physical Chemistry*. 9<sup>th</sup> ed. Oxford University Press : New York, 2009.
71. MOORE, W.J. *Physical Chemistry*. Prentice-Hall, Inc. : New Jersey, 1999.
72. BAKER, H.; KHALILI, F. Comparative study of binding strengths and thermodynamic aspects of Cu(II) and Ni(II) with humic acid by Schubert's ion-exchange method. *Analytica Chimica Acta*, 2003, vol. 497, no. 1–2, pp. 235–248.
73. FUENTES, M.; OLAETXEA, M.; BAIGORRI, R.; YAMARRENO, A.M.; ETIENNE, P.; LAINE, P.; OURRZ, A.; ZVIN, J.C.; GARCIA-MINA, J.M. (2013). Main binding sites involved in Fe(III) and Cu(II) complexation in humic-based structures. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, vol. 129, no. 1, pp. 14–17.
74. LISTHVAN, I.I.; DUDARCHIK, V.M.; KOVRIK, S.I.; SMYCHNIK, T.P.; STRIGUTSKII, V.P. Colloid model of copper superequivalent sorption by humic compounds. *Colloid Journal*, 2009, vol. 71, no. 2, pp. 219–222.
75. ZULFIKAR, M.A.; SETIYANTO, H. Adsorption of humic acid from peat water on pyrophyllite. *International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences*, 2013, vol. 1, no. 4, pp. 693–696.
76. JEPPU, G.P.; CLEMENT, T.P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2012, vol. 129–130, no. 1, pp. 46–53.
77. XING, W.; NGO, H.H.; KIM, S.H.; GUO, W.S.; HAGARE, P. Adsorption and bioadsorption of granular activated carbon (GAC) for dissolved organic carbon (DOC) removal in wastewater. *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, no. 18, pp. 8674–8678.

78. HO, Y.S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 2004, vol. 59, no. 1, pp. 171–177.
79. JONGLERTJUNYA, W.; LERTCHUTIMAKUL, T. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of humic acid by activated sludge and *Bacillus subtilis*. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 2012, vol. 34, no. 6, pp. 669–677.
80. QIN, X.; LIU, F.; WANG, G. Fractionation and kinetic processes of humic acid upon adsorption on colloidal hematite in aqueous solution with phosphate. *Chemical Engineering Journal*, 2012, vol. 209, pp. 458–463.
81. APEA, O.B.; EPHRAIN, J.H. Effect of humic acid on the kinetics and mechanism of copper adsorption in soil-solution system. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 2012, vol. 7, no. 2, pp. 137–146.
82. JIN, X.; BAILEY, G.W.; YU, Y.S.; LYNCH, A.T. Kinetics of single and multiple metal ion sorption proces on humic substances. *Soil Science*, 1996, vol. 161, no. 8, pp. 509–520.
83. VINOD, V.P.; VARGHESE, S.; ANIRUDHAN, T.S. Adsorption performance of Zr-pollared montmorillonite for the removal of organic pollutants from aqueous phase. *Indian Journal of Chemical Technology*, 2003, vol. 10, no. 2, pp. 201–210.
84. MARINSKY, J.A.; GUPTA, S.; SCHINDLER, P. The interaction of Cu(II) ion with humic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1982, vol. 89, no. 2, pp. 401–411.
85. ALVAREZ-PUEBLA, R.A.; VALENZUELA-CALAHORRO, C.; GARRIDO, J.J. Cu(II) retention on a humic substance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, vol. 270, no. 1, pp. 47–55.
86. ALVAREZ-PUEBLA, R.A.; VALENZUELA-CALAHORRO, C.; GARRIDO, J.J. Retention of Co(II), Ni(II), and Cu(II) on a purified brown humic acid. Modeling and characterization of the sorption proces. *Langmuir*, 2004, vol. 20, no. 9, pp. 3657–3664.
87. DE OLIVEIRA, L.C.; SARGENTINI, E.; ROSA, A.H.; ROCHA, J.C.; SIMOES, M.L.; MARTIN-NETO, L.; DA SILVA, W.T.; SERUDO, R.L. The influence of seasonalness on the structural characteristics of aquatic humic substances extracted from Negro River (Amazon State) waters: interactions with Hg(II). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2007, vol. 18, no. 4, pp. 860–868.
88. HOLLAND, A.; DUIVENVOORDEN, L.J.; KINNEAR, S.H.W. Humic substances increase the survivorship rates of freshwater shrimp exposed to acidified waters of varying hardness. *Annals of Environmental Science*, 2013, vol. 7, no. 1, pp. 49–58.
89. KLAVINS, M.; RODINOV, V.; DRUVIETIS, I. Aquatic chemistry and humic substances in bog lakes in Latvia. *Boreal Environment Research*, 2003, vol. 8, pp. 113 –123.
90. ACOSTA-MARTINEZ, V.; TABATABAI, M.A. Enzyme activities in a limed agricultural soil. *Biology and Fertility of Soils*, 2000, vol. 31, no. 1, pp. 85–91.
91. ROUSK, J.; BAATH, J.; BROOKES, P.C.; LAUBER, C.L.; LOZUPONE, C.; CAPORASO, G.; KNIGHT, R.; FIERER, N. Soil bacterial and fungal communities across a pH gradient in an arable soil. *The ISME Journal*, 2010, vol. 4, no. 10, p. 1340–1351.
92. KLUČÁKOVÁ, M.; PEKAŘ, M. Study of structure and properties of humic and fulvic acids. III. Study of complexation of Cu<sup>2+</sup> ions with humic acid in sols. *Journal of Polymer Materials*, 2003, vol. 20, no. 2, p.145–154.
93. KLUČÁKOVÁ, M.; BACHRATÁ, R.; KARGEROVÁ, A. Comparison of complexation properties of humic acids and simple organic ligands. *Journal of Biochemical Technology*, 2011, vol. 2, no. 5, pp. S104–S105.
94. KLUČÁKOVÁ, M.; PEKAŘ, M. Physical and chemical kinetics in humic dispersions. In *Humic Substances: Molecular Details and Applications in Land and Water Conservation*. Edit. by E.A. Ghabbour, G. Davies. New York : Taylor & Francis, 2005, p.167–188.

95. KLUČÁKOVÁ, M.; PEKAŘ, M. Study of structure and properties of humic and fulvic acids. IV. Study of complexation of Cu<sup>2+</sup> ions with humic gels and final comparison, *Journal of Polymer Materials*, 2003, vol. 20, no. 2, pp. 155-162.
96. MARTYNIUK, H. WIECKOWSKA, J. Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals. *Fuel Processing Technology*, 2003, vol. 84, no. 1–3, pp. 23–36.
97. ÖSTENBERG, R.; MORTENSEN, K. The growth of fractal humic acids: Cluster correlation and gel formation. *Radiation and Environmental Biophysics*, 1994, vol. 33, no. 3, pp. 269–276.
98. CRANK J. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford : Clarendon Press, 1956.
99. CUSSLER, E. *Diffusion mass transfer in fluid systems*. 2<sup>nd</sup> Ed. Cambridge : Cambridge University Press, 2000.
100. SEDLÁČEK, P.; KLUČÁKOVÁ, M. Simple diffusion method applied in evaluation of metal transport in model humic matrices. *Geoderma* 2009, vol. 153, no.1–2, pp. 286–292.
101. SEDLÁČEK, P.; KLUČÁKOVÁ, M. Diffusion experiments as a new approach to the evaluation of copper transport in humics-containing systems. *Collection of Czechoslovak Chemical Communication*, 2009, vol. 74, no. 9, pp. 1323–1340.
102. KLUČÁKOVÁ, M.; PEKAŘ, M. Transport of copper(II) ions in humic gel – new results from diffusion couple. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, vol. 349, no. 1–3, p. 96–101.
103. KALINA, M.; KLUČÁKOVÁ, M.; SEDLÁČEK, P. Utilization of fractional extraction for characterization of the interactions between humic acids and metals. *Geoderma*, 2013, vol. 207-208, pp. 92–98.
104. KLUČÁKOVÁ, M.; KALINA, M.; SEDLÁČEK, P., GRASSET, L. Reactivity and transport mapping of Cu(II) ions in humic hydrogels. *Journal of Soil and Sediments*, 2014, vol. 14, no. 2, pp. 368–376.
105. SEDLÁČEK, P.; SMILEK, J.; KLUČÁKOVÁ, M. How interactions with polyelectrolytes affect mobility of low molecular ions - results from diffusion cells. *Reactive and Functional Polymers*, 2013, vol. 73, no. 11, pp. 1500–1509.
106. SEDLÁČEK, P.; SMILEK, J.; KLUČÁKOVÁ, M. How the interactions with humic acids affect the mobility of ionic dyes in hydrogels - 2. Non-stationary diffusion experiments. *Reactive and Functional Polymers*, 2014, vol. 75, no. 1, p. 41–50.
107. KLUČÁKOVÁ, M.; PEKAŘ, M. Study of diffusion of metal cations in humic gels. In *Humic Substances: Nature`s Most Versatile Materials*. Edit. by E.A. Ghabbour, G. Davies. New York : Taylor & Francis, 2004, p. 263–273.
108. KLUČÁKOVÁ, M.; SEDLÁČEK, P.; ONDRUCH, P. Preparation and characterization of new application forms of humic acids. In *Recent Research Developments in Materials Science 8*. Kerala : Research Signpost, 2009, p. 59–80.
109. TEIXEIRA, M.A.; PATERSON, W.J.; DUNN, E.J.; LI, Q.; HUNTER, B.K.; GOOSEN, M.F.A. Assessment of chitosan gels for the controlled release of agrochemicals. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1990, vol. 29, no. 7, pp. 1205 – 1209.
110. KOFUJI, K.; QIAN, C.J.; NISHIMURA, M.; SEGIYAMA, I.; MURATA, Y.; KAWASHIMA, S. Relationship between physicochemical characteristics and functional properties of chitosan. *European Polymer Journal*, 2005, vol. 41, no. 11, pp. 2784 – 2791.
111. YAN, W.L.; BAI, R. Adsorption of lead and humic acid on chitosan hydrogel beads. *Water Research*, 2005, vol. 39, no. 4, pp. 688–698.
112. SCHNITZER, M.; MONREAL, C.M. Quo vadis soil organic matter research? A biological link to the chemistry of humification. *Advances in Agronomy*, 2011, vol. 113, pp. 139-213.

113. KLUČÁKOVÁ, M.; NOVÁČKOVÁ, K. Comparison of thermal and chemical stability of Cu-humic complexes. *Journal of Soil and Sediments*, 2014, vol. 14, no. 2, pp. 360–367.
114. KOLOKASSIDOU, C.; PASHALIDIS, I.; COSTA, C.N.; EFSTATHIOU, A.M.; BUCKAU, G. Thermal stability of solid and aqueous solutions of humic acid. *Thermochimica Acta*, 2007, vol. 454, no. 2, pp. 78–83.
115. MARTYNIUK, H. WIECKOWSKA, J.; LIPMAN, J. The Study of Influence of Metal Ions on Thermal Decomposition of Humic Acids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, vol. 65, no. 3, pp. 711–721.
116. TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 1979, vol. 51, no. 7, pp. 844–851.
117. RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 1998 vol. 46, no. 3, pp. 449–455.
118. ZIMMERMAN, A.J.; WIENDORF, D.C. Heavy metal and trace metal analysis in soil by sequential extraction: A review of procedures. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2010, vol. 2, pp. 74–80.

## **ABSTRACT**

This work deals with physico-chemical principles and methods in the field of humic substances. Knowledge of their properties and behaviour are important for understanding the complex behaviour of natural systems and the role of their constituents. Humic substances form a substantial pool of natural organic matter. The functions of soil are impossible without organic matter. The major constituents of soil organic matter are humic acids. They are a kind of reservoir of organic carbon and play the key role in plant nutrition, immobilization of pollutants and transport of various substances in soil. Their function in nature is based on interactions with other substances present in nature and their sensitivity on surrounding conditions. Humic acids can be found as solids, colloidal solutions and as swollen hydrogels in the nature. The molecular organization, interactions and transport properties of these three different humic dispersion forms are described and discussed from point of view of physical chemistry.