



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

VÝZKUM UVOLŇOVÁNÍ SLOUČENIN DUSÍKU Z HNOJIV

RESEARCH ON THE RELEASE OF NITROGEN COMPOUNDS FROM FERTILIZERS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Viola Cápková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1863/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Studentka: **Viola Cápková**
Studijní program: Aplikovaná analytická,
environmentální a forenzní chemie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Výzkum uvolňování sloučenin dusíku z hnojiv

Zadání bakalářské práce:

1. Vypracování aktuální literární rešerše o problematice hnojiv, se zaměřením na přípravky s pomalým uvolňováním živin.
2. Zjištění kinetiky uvolňování živin do vybraných médií za různých experimentálních podmínek.
3. Charakteristika vybraných extrakčních médií a analýza extraktů.
4. Zhodnocení dosažených výsledků.

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2023:

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

Viola Cápková
studentka

doc. Mgr. Renata Komendová,
Ph.D.
vedoucí práce

vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá sledováním kinetiky uvolňování amonných, dusičnanových a fosforečných iontů z hnojiv s pomalým uvolňováním na bázi polyakrylátu draselného. Vzorky hnojiv byly dány do různých extrakčních činidel a vystaveny různým experimentálním podmínkám. Byl sledován vliv dynamických a tlakových podmínek oproti stacionárním a vliv na uvolňování živin z hnojiv za použití destilované, pitné a atmosférické vody. V pravidelných intervalech byla měřena změna koncentrace jednotlivých analytů pomocí molekulové spektrofotometrie. Jako nejlepší extrakční činidlo se ukázala být destilovaná voda, mezi jednotlivými experimentálními podmínkami nebyl zaznamenán markantní rozdíl. Pomalé uvolňování živin bylo prokázáno u dvou vzorků hnojiv, a to u hnojiva na bázi močoviny a u jeho upravené varianty.

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the monitoring of the release kinetics of ammonium, nitrate and phosphate ions from slow release fertilizers covered in potassium polyacrylate. Fertilizer samples were subjected to different extraction reagents and experimental conditions. The effect of dynamic and pressure conditions in comparison to the static conditions was investigated, same as exposition to distilled, drinking and atmospheric water. The change in concentration of each analyte was measured at regular intervals using molecular spectrophotometry. Distilled water was found to be the best extraction reagent, with no significant difference between the experimental conditions. Slow release of nutrients was proved for two fertilizer samples, the urea fertilizer and its modified form.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hnojiva, hnojiva s pomalým uvolňováním, polyakrylát draselný, kukuřičný škrob, amonné ionty, dusičnany, fosforečnany, kinetika uvolňování živin.

KEYWORDS

Fertilizers, slow release fertilizers, potassium polyacrylate, corn starch, ammonium, nitrate and phosphate ions, nutrient release kinetics.

CITACE

CÁPKOVÁ, Viola. *Výzkum uvolňování sloučenin dusíku z hnojiv*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/146153>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Renata Komendová.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. 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

Na tomto místě bych ráda poděkovala své vedoucí doc. Mgr. Renatě Komendové, Ph.D. za trpělivost, vstřícnost, cenné rady a čas, který mi věnovala při psaní této bakalářské práce. Dále bych chtěla poděkovat svojí rodině, za poskytnutí zázemí a podmínek pro studium a v neposlední řadě svým přátelům, kteří mě v mém studiu podporují.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Hnojiva	8
2.1.1	Mimokořenová výživa rostlin	8
2.2	Dusík.....	8
2.2.1	Dusíkatá hnojiva.....	9
2.2.2	Amonifikace, nitrifikace a denitrifikace.....	9
2.2.3	Amoniakální dusík	10
2.2.4	Dusičnany.....	11
2.3	Fosfor.....	11
2.3.1	Fosforečná hnojiva	12
2.3.2	Fosforečnany	12
2.4	Chytrá hnojiva	13
2.4.1	Hnojiva s pomalým uvolňováním	13
2.4.2	Hnojiva s řízeným uvolňováním	15
2.4.3	Biohnojiva	16
2.4.4	Nanohnojiva	16
2.5	Vliv používání klasických hnojiv na životní prostředí	16
2.5.1	Znečištění povrchové a podzemní vody.....	17
2.5.2	Znečištění ovzduší.....	17
2.5.3	Znečištění půdy	18
2.6	Druhy vod používané k závlaze.....	18
2.7	Legislativa v problematice hnojiv	19
2.7.1	Zákon č. 156/1998 Sb.....	19
2.7.2	Vyhláška č. 474/2000 Sb.....	20
2.7.3	Vyhláška č. 377/2013 Sb.....	20
2.7.4	Zákon č. 334/1992 Sb.....	20
2.7.5	Nitrátová směrnice 91/676/EHS.....	20
2.7.6	Jakost vody pro závlahu ČSN 75 7143	21
3	CÍL PRÁCE	22
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
4.1	Seznam použitých testovacích setů	23
4.2	Seznam použitých přístrojů	23
4.3	Vzorky	23
4.3.1	Popis složení vzorků.....	27

4.4	Příprava experimentu.....	27
4.5	Postupy stanovení.....	30
4.6	Kinetika uvolňování živin	32
4.6.1	Popis podmínek.....	32
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	33
5.1	Chování vzorků při experimentu	33
5.2	Výsledky měření.....	34
5.2.1	Experiment za statických podmínek	34
5.2.2	Experiment za dynamických podmínek	35
5.2.3	Experiment za tlakových podmínek.....	37
5.2.4	Porovnání druhů použitých extrahovadel.....	39
5.2.5	Porovnání různých experimentálních podmínek.....	48
5.2.6	Koncentrace dusičnanových iontů	50
6	ZÁVĚR	51
7	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	54
8	SEZNAM ZKRATEK	59
9	PŘÍLOHY	60

1 ÚVOD

Produkty zemědělské výroby zásobují stále se zvyšující lidskou populaci, pro jejíž další vývoj je produkce potravin stěžejním problémem. Pro uspokojení tak velké poptávky je nutné zvyšovat úrodnost a produkci půd, a to zejména doplňováním živin, které z ní byly rostlinami odebrány. Hnojení bylo nejprve zajišťováno pomocí organických hnojiv, jako například odpady ze zemědělství. Na počátku 20. století ale započal rozmach výroby dusíkatých hnojiv, a to objevením Haberovy-Boschovy syntézy amoniaku. Tento objev položil základy výroby průmyslových hnojiv, která se začala velmi rychle celosvětově vyrábět a používat.

Tato mnohaletá masová produkce hnojiv s sebou přinesla kromě kýženého zvýšení úrodnosti půd i řadu environmentálních problémů. Prvním z nich je například nadměrné hnojení, při němž je do půdy vpravováno více živin, než jsou schopny rostliny pojmout. To má za následek vymývání těchto živin do spodních vod nebo splachy z polí do vod povrchových. Zde poté nastává eutrofizace, kterou je narušen přirozený řád těchto vod a v mnoha případech také dochází k narušení zdrojů pitné vody. Mezi další problémy se řadí například emise oxidů dusíku do ovzduší, nebo používání takových forem hnojiv, jejichž účinnost klesá jejich těkavostí nebo rychlým vyluhováním živin.

V této souvislosti bylo vynaloženo velké úsilí k vývoji hnojiv s pomalým uvolňováním, která by živiny v nich obsažené rostlinám poskytovala v menších dávkách a v delším časovém intervalu, přičemž by byla redukována ztráta živin do okolí.

Jedním z dalších celosvětových problémů je zadržování vody v půdě. Možným řešením tohoto problému by mohly být například superabsorpční polymery, které dokáží vázat vodu a poskytnout ji kořenovým systémům rostlin v případě potřeby. Snižují tak stres rostlin vyvolaný nedostatkem vody při vývoji rostliny. Tyto polymery mohou být také využity jako povlak pro klasická hnojiva a zajistit tak pomalé uvolňování potřebných živin. Zkoumáním kinetiky uvolňování vybraných živin z takto upravených hnojiv se zabývá tato práce.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Hnojiva

Hnojiva jsou látky přidávané do půdy pro zvýšení jejího obsahu živin. Nahrazují tak živiny odebrané rostlinami, zvyšují výnosy, zadržování vody a aeraci půdy. Jako živiny se označují ty prvky, které rostliny vyžadují pro svůj růst a správný vývoj. Je to celkem 17 prvků, jimiž jsou N, P, K, Ca, Mg, S, C, O, H jako makrobiogenní a Zn, Cl, Mn, Fe, Cu, B, Mo, Ni jako mikrobiogenní prvky. První trojice makrobiogenních prvků, tedy dusík, fosfor a draslík má pro rostliny největší význam. Z hlediska spotřeby těchto prvků rostlinami je dusík na prvním, fosfor na druhém a draslík na třetím místě [1]. Hnojiva mohou být buď průmyslová nebo organická. Mezi průmyslová hnojiva řadíme především výrobky chemického průmyslu, mohou vznikat také jako odpady chemických výroby. Mezi organická (statková) hnojiva patří hnůj, sláma, obilniny, kompost, močůvka, kejda nebo například digestát, což je organické hnojivo vznikající jako vedlejší produkt produkce bioplynu. Dále se hnojiva dělí na pevná a kapalná, jednosložková či vícenosložková, dle jejich reakce v půdě na kyselá, zásaditá a neutrální a podle účinnosti na přímá, která obsahují přímo základní živiny a nepřímá, která sice základní živiny v zásadním množství neobsahují, ale svým vlivem na životní prostředí umožňují jejich zvýšený příjem rostlinami. Patří mezi ně například půdní kondicionéry, regulátory růstu, bakteriální hnojiva, inhibitory mikrobiálních procesů a podobně [2], [3], [4].

2.1.1 Mimokořenová výživa rostlin

Kromě klasického hnojení půdy se hnojiva mohou také přidávat na listy plodin jako mimokořenová výživa [4]. Přijem živin listy je ale ovlivněn více podmínkami jako například velikost a náboj přijímaných iontů, teplota, vlhkost vzduchu, srážky, koncentrace živin v roztoku a metabolická aktivita rostliny. Ovlivňuje jej také stáří, tloušťka listové kutikuly a šířka pórů povrchu rostliny. Rychlost a množství přijímání živin je v porovnání s kořenovou výživou velmi malý. Mimokořenové hnojení se tak stává doplňkovou formou výživy, kde se na základě rozboru rostlin a zjištění deficitních živin může aplikovat rostlině potřebné hnojivo. Mohou se tak zmírnit stresové situace, které deficit některých živin u rostlin způsobuje. Hnojení ale musí být naplánováno tak, aby byly všechny popsány podmínky pro rostliny co nejideálnější, jinak ztrácí efektivitu [5].

2.2 Dusík

Dusík patří k nejvýznamnějším živinám nejen pro rostliny, ale pro všechny živé organismy. Patří mezi základní stavební prvky, tvoří významnou složku bílkovin, aminokyselin, nukleotidů, enzymů, nukleových kyselin a dalších. Je také důležitou součástí chlorofylu, společně s hořčíkem tvoří centrální část jeho molekuly [2], [6]. Rostliny dusík přijímají v iontové formě, převážně amonné a dusičnanové ionty. V půdě se dusík vyskytuje v těchto formách: jako dusitanový (NO_2^-), dusičnanový (NO_3^-) nebo amonný (NH_4^+) ion v půdním roztoku, nebo jako součást půdního vzduchu, a to ve formě samotné molekuly dusíku (N_2), nebo jejích oxidů: oxid dusný (N_2O), nebo oxid dusičitý (NO_2), podobně jako jsou tyto plyny obsaženy v atmosféře [2], [7], [8]. Přijatý dusík je rostlinou využíván k tvorbě dusíkatých organických sloučenin. V půdním komplexu je z velké části (98-99 %) zastoupen dusík

v organické formě, ve které je rostlinám nedostupný. Dochází ale k jeho rozkladu, a tím k mineralizaci přítomného dusíku, který poté mohou rostliny přijímat [2]. Vedou se ale také diskuze, zda jsou rostliny schopny přijímat i organicky vázaný dusík, především pak z molekul s nízkou molekulovou hmotností [9].

Nedostatek dusíku u rostlin způsobuje například zpomalení jejich růstu, změny ve zbarvení ze světle zelené až po žlutou, rychlejší dozrávání, které má za následek nižší kvalitu a výnosy. Naopak nadbytek dusíku má za následek prodlouženou dobu zrání, horší nutriční hodnoty zeleniny a krmiv, náchylnost k podléhání chorobám a velkou produkci vegetativní hmoty [6].

Tabulka č. 1: Základní vlastnosti jednotlivých forem dusíku [10].

vlastnost	forma dusíku	
	dusičnanová (NO_3^-)	amonná (NH_4^+)
pohyblivost v půdě	velmi dobrá	omezená
příjem rostlinou	ano	ano
prvotní vliv na rostlinu	růst nadzemní hmoty	růst kořene
rozplavení půdních agregátů	nezpůsobuje	způsobuje

2.2.1 Dusíkatá hnojiva

Ačkoliv je plynný dusík zastoupen v atmosféře zhruba ze 78 % [11], jeho zpracování rostlinami přímo z plynné formy je příliš energeticky náročné [12]. Přírozená fixace dusíku v půdě je tak zprostředkovávána pomocí půdních mikroorganismů. Jsou jimi symbiotické bakterie jako například *Rhizobium*, které žijí v symbiotickém vztahu s kořeny bobovitých rostlin a nesymbiotické volně žijící bakterie rodů jako *Azotobacter* nebo *Clostridium* [13]. První syntetické dusíkaté hnojivo v podobě amoniaku bylo vyrobeno na počátku 20. století Haberovou-Boschovou syntézou. Tato syntéza položila základy mnohým jiným chemickým výrobám a procesům nejen v oblasti dusíkatých hnojiv [14]. Od počátku výroby syntetických hnojiv se z antropogenních zdrojů dostává do půdy dvakrát více dusíku. Je to především kvůli užívání dusíkatých hnojiv, ať už průmyslového nebo organického původu. Přičemž zhruba polovina z aplikovaných hnojiv je z půdy vyplavována a kontaminuje tak jak povrchové, tak podzemní vody [15]. Mezi nejčastěji používaná dusíkatá hnojiva patří amoniak, močovina, dusičnan amonný, síran amonný, dusičnan sodný a další dusíkaté soli [14], [16].

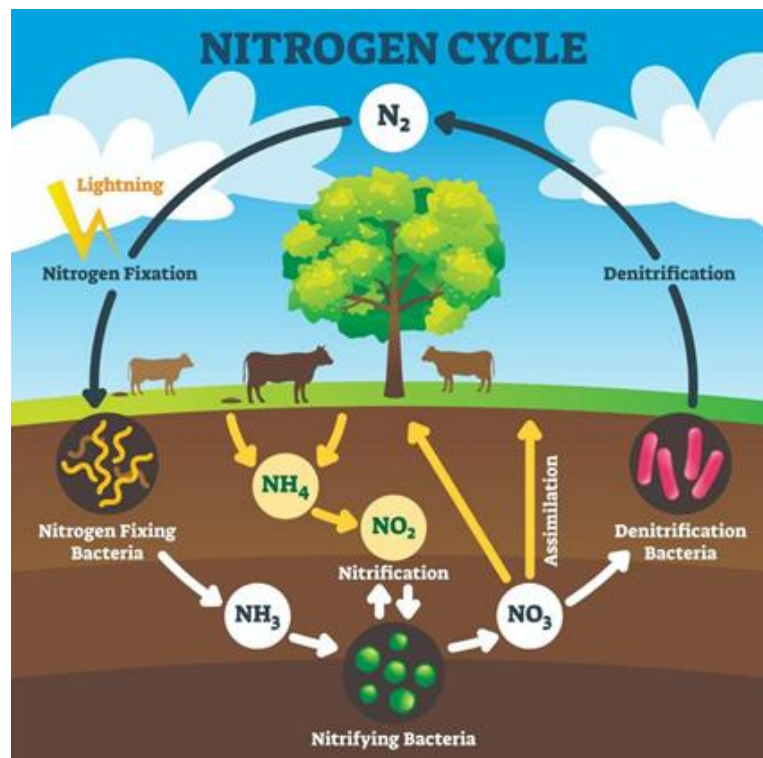
2.2.2 Amonifikace, nitrifikace a denitrifikace

Ačkoliv je dusík vázaný v organické a anorganické podobě pouze zlomkem z jeho celkové zásoby na planetě, je v této podobě nepostradatelný pro biochemické procesy a pro udržení života na Zemi. Tak jako další biogenní prvky, i dusík má svůj cyklus v přírodě, ve kterém přechází do různých oxidačních stavů.

Amonifikací se do půdy dusík dostává v podobě amoniaku, a to rozkladem organické odumřelé hmoty pomocí mikroorganismů [17]. Procesem předcházejícím amonifikaci je aminizace, při které mikroorganismy rozkládají organickou hmotu na aminokyseliny, amidy a aminy [18].

Nitrifikace je propojením nejvíce redukované a nejvíce oxidované formy dusíku. Dochází k ní převážně v aerobním prostředí a je rozdělena do dvou kroků, a to nitritace a nitratace. V prvním případě dochází k oxidaci amoniaku pomocí mikroorganismů na dusitany, při nitrataci dochází k oxidaci vzniklých dusitanů na dusičnany opět pomocí mikroorganismů.

Denitrifikace je procesem opačným, dochází zde k redukci dusičnanů přes dusitany až na plynné formy dusíku. Je především anaerobním procesem a má za následek úbytek vázaného dusíku v půdě, který je do ní často nákladně vkládán pomocí minerálních hnojiv. Přebytek minerálních hnojiv v půdě může mít negativní dopad na životní prostředí, denitrifikací je tento proces limitován. Nitrifikace a denitrifikace tak přirozeně kontroluje cyklus dusíku v přírodě [19]. Proces těchto přírodních dějů je znázorněn na Obr. 1.



Obrázek 1: Nitrifikace, denitrifikace a amonifikace [20].

2.2.3 Amoniakální dusík

Amoniakální dusík se vyskytuje téměř ve všech druzích vod. V přírodních vodách bývá koncentrace amoniakálního dusíku malá, v řádech desetin $mg \cdot l^{-1}$. Ve splaškových vodách bývají desítky $mg \cdot l^{-1}$ amoniakálního dusíku a v některých průmyslových vodách a vodách ze zemědělství se může amoniakální dusík nacházet až ve stovkách nebo tisících $mg \cdot l^{-1}$. Ve vodách se amoniakální dusík vyskytuje ve dvou formách, a to jako disociovaný iont NH_4^+ a nedisociovaný NH_3 (ve skutečnosti vázán jako $NH_3 \cdot H_2O$). Podíl těchto dvou forem jeho výskytu je dán teplotou a pH. Na iontové síle prakticky nezávisí. Stanovení amoniakálního dusíku je jedním z nejběžnějších stanovení vody, a to ve všech druzích vod. Například při vypouštění odpadních vod do povrchových patří amoniakální dusík k závazným stanoveným ukazatelům, a to k těm, které jsou zpoplatňovány [21].

Stanovená koncentrace amoniakálního dusíku ve vodě je vyjadřována hmotnostní koncentrací v $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Celková koncentrace amoniakálního dusíku se značí $\text{N} - (\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+)$ nebo N_{amon} . Ve většině používaných metod stanovení amoniakálního dusíku se nerozlišuje mezi těmito dvěma formami (Nesslerova metoda, odměrné stanovení). Samostatně lze formy amoniakálního dusíku stanovit při použití iontově selektivních metod (pro stanovení NH_4^+) a použitím plynové elektrody (stanovení NH_3) [21]. Dále se amonné ionty stanovují destilační metodou, formaldehydovou metodou, spektrofotometricky (indofenolovou metodou) nebo například dle Devardy [22].

2.2.4 Dusičnany

Dusičnany, tedy ionty NO_3^- , patří mezi hlavní čtyři anionty přítomné ve vodách. V atmosférické vodě se v průmyslových oblastech dusičnany nachází v koncentraci zhruba $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, v méně průmyslových oblastech jsou tyto koncentrace nižší. V povrchových vodách bývá jejich koncentrace poměrně nízká, a to $0\text{-}18 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Může však dosahovat i mnohem vyšších koncentrací, často kvůli znečištění. Limitní koncentrace dusičnanů pro pitnou vodu je stanovena na $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ [23]. Pro kojeneckou vodu je to pak $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ [24]. Tyto limity vychází z doporučení WHO, jelikož vyšší koncentrace dusičnanů jsou nebezpečné pro lidské zdraví, zejména pak pro zdraví malých dětí. V lidském těle dochází k redukci dusičnanů na dusitany, v jejichž přítomnosti se hemoglobin redukuje na methemoglobin a je tak blokován přenos kyslíku v krevním oběhu. Dusičnany mohou být problémem i pro jakost vod, s jejich zvyšujícím se obsahem se zvyšuje i eutrofizace vod, která vede ke snižování diverzity vodních organismů, poklesu obsahu přítomného kyslíku a podobně. Významným antropogenním zdrojem dusičnanů je nadměrné užívání hnojiv v zemědělství, jejichž častou složkou je právě dusík v podobě dusičnanu. Mezi další zdroje patří vypouštění odpadních vod do přirozených recipientů a spalování fosilních paliv [15], [25], [26].

Dusičnany je možno laboratorně stanovit například pomocí metody HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) se spektrofotometrickou a elektrochemickou detekcí, laboratorním stanovením s 3,4-xylenolem, potenciometricky s iontově selektivní elektrodou (ISE), nebo například fotometricky s použitím 1-naftylaminu. Záleží především na typu vzorku, ve kterém jsou stanovovány [27].

2.3 Fosfor

Fosfor je jeden ze tří nejdůležitějších nutrientů pro rostliny. Hraje významnou roli ve fotosyntéze, metabolismu cukrů, ukládání energie, růstu buněk a přepisování genetické informace. Zajišťuje zdravý růst kořenů a výhonků, zlepšuje kvalitu plodin, efektivitu využití vody rostlinou, pomáhá odolnosti vůči nemocem, pomáhá také rostlině překonávat stres ze sucha. Přístupný je pro rostliny jedině jako rozpuštěný v půdním roztoku. Rostliny ho potřebují mnoho, a tak je důležité jej pravidelně doplňovat. Fosfor přítomný v půdním organickém komplexu je do rostlinami zpracovatelné formy, tedy do formy fosforečnanu, převeden pomocí půdních mikroorganismů. Kořeny je fosfor přijímán ve své rozpuštěné formě jako HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , nebo PO_4^{3-} , v závislosti na pH půdy [28], [29]. Přístupnost fosforu rostlinám je ovlivněna více faktory, mezi které patří například typ půdy, obsah vody v půdě, teplota,

zásobení dalšími živinami a především pH. V přítomnosti vápenatých, železnatých nebo hlinitých iontů s nimi fosforečnany reagují za vzniku málo rozpustných sloučenin, jejichž rozpustnost závisí právě na hodnotě pH [28].

Nedostatek fosforu u rostlin je indikován především podle slabého a opožděného kvetení a nevyvinutých plodů, které předčasně opadávají. Naopak nadbytek fosforu urychluje vegetační růst a zrání plodů, způsobuje také předčasné stárnutí rostlin [30].

2.3.1 Fosforečná hnojiva

Jak již bylo zmíněno, rostliny jsou schopny fosfor přijímat pouze v jeho rozpuštěné iontové formě. Přirozená mobilizace prvku je součástí velkého geotektonického cyklu, je pomalá a vzniklé minerály mají obecně nízkou rozpustnost. Společně s jejich rychlou přeměnou na málo rozpustné formy to z tohoto prvku činí limitující živinu pro růst a vývoj zejména vodních ekosystémů. Matečnými horninami obsahujícími fosfor jsou primárně fosforečnany vápenaté, většinou fluorapatit $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$. Fluorapatit, v jehož struktuře může být fluor vyměněn za chloridovou nebo hydroxidovou skupinu, je častou surovinou využívanou pro výrobu fosforečných hnojiv [28]. Jako fosforečná hnojiva se využívají takzvané superfosfáty (fosforečnan vápenatý s kyselinou dusičnou), která jsou rozpustná ve vodě [31, 32], dikalciumfosfát, který je rozpustný v citranu amonném, nebo například Thomasova moučka, rozpustná ve 2% kyselině citronové [32]. Thomasova moučka je mimo jiné příkladem hnojiva, které vzniká jako odpad chemických výroby. Označuje se tak mletá odpadní struska vznikající při výrobě oceli z železa z hornin obsahujících fosfor. Dalším tentokrát vícesložkovým hnojivem je například amofos, který se získává neutralizací kyseliny fosforečné amoniakem [33].

Inkorporace fosforu do půdy se děje více způsoby, a to například rozpouštěním sloučenin fosforu v půdním roztoku (mineralizací), jeho rozpuštěním enzymy mikrobiálního nebo rostlinného původu, ale také rozkládáním odumřelé biomasy (organicky vázaného fosforu) mikroorganismy. Těmito mikroorganismy mohou být bakterie *Actinomyces*, *Pseudomonas*, a *Bacillus* a plísně jako *Aspergillus* a *Penicillium* [34, 35]. Důležité je také zmínit, že půdní mikroorganismy potřebují dvakrát více fosforu než rostliny, inkorporují tak jeho značnou část do své hmoty. Po jejich odumření se ale fosfor do půdy znovu navrácí [36].

2.3.2 Fosforečnany

Fosforečnany (PO_4^{3-}), tedy soli kyseliny fosforečné patří mezi často přítomné anionty ve vodách. Autotrofní organismy jsou schopny přijímat především rozpustné fosforečnany. Mezi organicky vázaný rozpuštěný fosfor řadíme například fosfolipidy, fosfoproteiny, koenzymy ADP a ATP, nukleové kyseliny nebo organofosforové pesticidy. Nerozpuštěný organický fosfor se vyskytuje v organismech a jejich zbytcích, volně ve vodě a v sedimentech. Do formy fosforečnanů jsou schopny tento organicky vázaný fosfor hydrolyzovat některé extracelulární enzymy bakterií a řas. Nejlépe využitelnou formou fosforu rostlinami jsou ionty $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$. Ve vodě je však jejich koncentrace obvykle nízká, jelikož jsou velmi nestálé.

Přírodním zdrojem fosforu ve vodách je rozpouštění některých minerálů a zvětralých hornin, jako například apatitu. Antropogenním zdrojem fosforečnanů je především aplikace fosforečných hnojiv a jejich používání v pracích prostředcích. Je tak obsažen v odpadních vodách z prádelen a dalších provozů. Stejně jako nadměrná koncentrace dusíku i vyšší koncentrace fosforečnanů způsobuje eutrofizaci vod [37].

Fosforečnany ve výluzích je možno stanovit například jako fosfomolybdenan chinolinu, spektrofotometricky jako molybdenanovou modř, stanovení volné kyseliny fosforečné, nebo pomocí OES ICP [22].

2.4 Chytrá hnojiva

S nadužíváním klasických průmyslových hnojiv se pojí i problém jejich efektivního využívání. Například dusík vpravený do půdy rostliny využijí zhruba jen z 50 % a dalších 20 % je uvolněno do atmosféry ve formě dusíku (N_2), nebo jeho oxidů (NO_x), popřípadě ve formě těžkého amoniaku. Dalším světovým problémem je zastavování orných půd, stále se zvyšující populace a s tím spojená poptávka po zdrojích obživy. „Smart fertilizers“, tedy v překladu chytrá hnojiva, mohou být alespoň částečným řešením tohoto problému. Jsou to moderní hnojiva využívající pomalé uvolňování živin – slow release fertilizers (SRFs), hnojiva s kontrolovaným uvolňováním – controlled release fertilizers (CRFs) nebo například hnojiva založená na hydrogelech nebo nanohnojiva [38].

2.4.1 Hnojiva s pomalým uvolňováním

Hnojiva s pomalým uvolňováním mají za cíl zamezit příliš rychlému rozpouštění klasických průmyslových hnojiv a s tím spojeným ekologickým problémům. Jsou definována jako hnojiva obsahující živiny ve formě, která prodlužuje schopnost rostlin toto hnojivo po jeho aplikaci využívat. Na rozdíl od klasických průmyslových hnojiv jsou tato hnojiva schopná živiny v nich obsažené dávkovat v pomalejším časovém intervalu. Tato schopnost je zajištěna částečnou imobilizací živin v netoxické, biodegradabilní matici. Hrají tak významnou roli v efektivitě příjmu živin rostlinami [39]. Od hnojiv s řízeným uvolňováním se liší zejména tím, že u nich není možné přesné ovlivnění dané dávky a celý průběh uvolňování živin. Nicméně velká část vědeckých publikací tyto dva termíny nerozlišuje.

2.4.1.1 Metody zpomaleného uvolňování živin

Zpomalení uvolňování živin může být dosaženo více způsoby. Často se využívá zapouzdření, tedy přidání fyzické nebo chemické bariéry na jednotlivé granule klasických průmyslových hnojiv. Hnojivo se pokryje pomalu se rozpouštějící vrstvou, která může být z velmi málo rozpustného, polopropustného nebo nepropustného materiálu s póry. Ty potom řídí pronikání vody, a tedy i rychlost rozpouštění hnojiva. SRFs mohou být vyrobeny z materiálů, které pomalu uvolňují živiny pomocí čistě mikrobiálního rozkladu, málo rozpustných anorganických solí, které jsou vlastními hnojivy, nebo mohou být snadno rozpustná minerální hnojiva potažena málo rozpustnou vrstvou organické sloučeniny. Jako příklad je možno uvést formaldehyd močoviny (UF), sírou pokrytou močovinu (SU), methylenmočovinu (MU), isobutyldien dimočovinu (IBDU), anorganické materiály jako síru nebo sírou potaženou močovinu,

organické polymery, organické materiály jako vysušené čistírenské kaly, komposty, masokostní moučku, řepkovou moučku, moučku z kopyt a rohů a mnoho dalších [40, 41].

2.4.1.2 Superabsorpční polymery (SAP)

Superabsorpční polymery tvoří sítě, skládající se z iontových monomerů, které jsou schopny velké absorpce kapalin (až 1000násobek jejich vlastní hmotnosti), přičemž jsou schopny je zadržet i pod tlakem. Je možné je použít jako povlak hnojiv s pomalým uvolňováním, jak je popsáno v kapitole 2.4.1.1. Po jejich aplikaci do půdy jsou schopny zadržovat vodu a poskytnout ji rostlinám v období sucha. Mezi superabsorpční polymery se řadí například kyselina akrylová, akrylamid, kyselina methakrylová nebo například polyakrylát sodný nebo draselný [42]. Jejich přínos pro výnosnost půdy je ale diskutabilní, některé studie říkají, že výnosnost půdy s použitím SAP vzrostla při zvýšené teplotě horní vrstvy půdy [43], jiné tvrdí, že se výnosnost po použití SAP nezvýšila nebo případně snížila při nadměrném zavlažování nebo nevhodných zavlažovacích podmínkách [44]. Ve studii [45] je uvedeno, že reakce výnosnosti na použití SAP se liší s použitou dávkou SAP (dá se kombinovat s různými polymery, například na bázi škrobu) a s rozdílným hospodařením plodin s vodou. Otázkou je i schopnost biodegradability těchto syntetických materiálů. Například studiem biodegradability polyakrylátu draselného v polních pokusech byl zjištěn 78% úbytek v sušině tohoto polymeru po devíti měsících, přičemž byly detekovány mikroorganismy schopné tento polymer rozkládat [46].

Uvolňování živin ze SRF na bázi polymeru má tři fáze. V první fázi dochází k průniku půdní vlhkosti zapouzdřením hnojiva, což je způsobeno gradientem vodní páry. Ve druhé fázi dochází k proniknutí větší části vody do vnitřního prostoru granule hnojiva a dojde k vytvoření nasyceného roztoku, který trhlinami v povlaku proniká zpět do půdy. Rychlost uvolňování je konstantní, díky difuzi nasyceného roztoku vevnitř granule hnojiva. Po zvýšení tlaku uvnitř granule nad určitou hodnotu dojde k jejímu prasknutí a hnojivo je okamžitě uvolněno. Třetí fází je fáze degradační, při níž se většina hnojiva uvolní a rozpustí, což vede ke snížení koncentračního gradientu a rychlosti uvolňování [47].

2.4.1.3 Škrob

Škrob je přírodním polysacharidem, který se nachází například v pšenici, bramborách, kukuřici, rýži, čočce a v mnoha dalších plodinách. Ukázal se být jako dobrým materiálem pro zapouzdření hnojiv a vytvoření bariéry inhibující uvolňování živin. Jeho molekulární struktura dovoluje změnu jeho aktivních skupin za účelem fixace hnojiv a také pronikání vody k jádru zapouzdřeného hnojiva. Upravení hnojiv škrobem se dá shrnout do tří kategorií, jimiž jsou fyzikální zapouzdření pomocí povlaku, využití škrobu jako suroviny pro formulaci hnojiva nebo přidání chelatačních činidel na bázi škrobu. Aby se zamezilo problémům pojících se s pevností a nerovnoměrným pokryvem granulí hnojiv, přistupuje se k modifikaci použitého škrobu. Ta může být zajištěna jeho oxidací, esterifikací, etherifikací, nebo například zesíťováním, které zajišťuje vyšší viskozitu, vyšší teplotní odolnost a hydrofobní vlastnosti. Jako síťovací činidlo se používá například kyselina akrylová, citronová nebo maleinová [47].

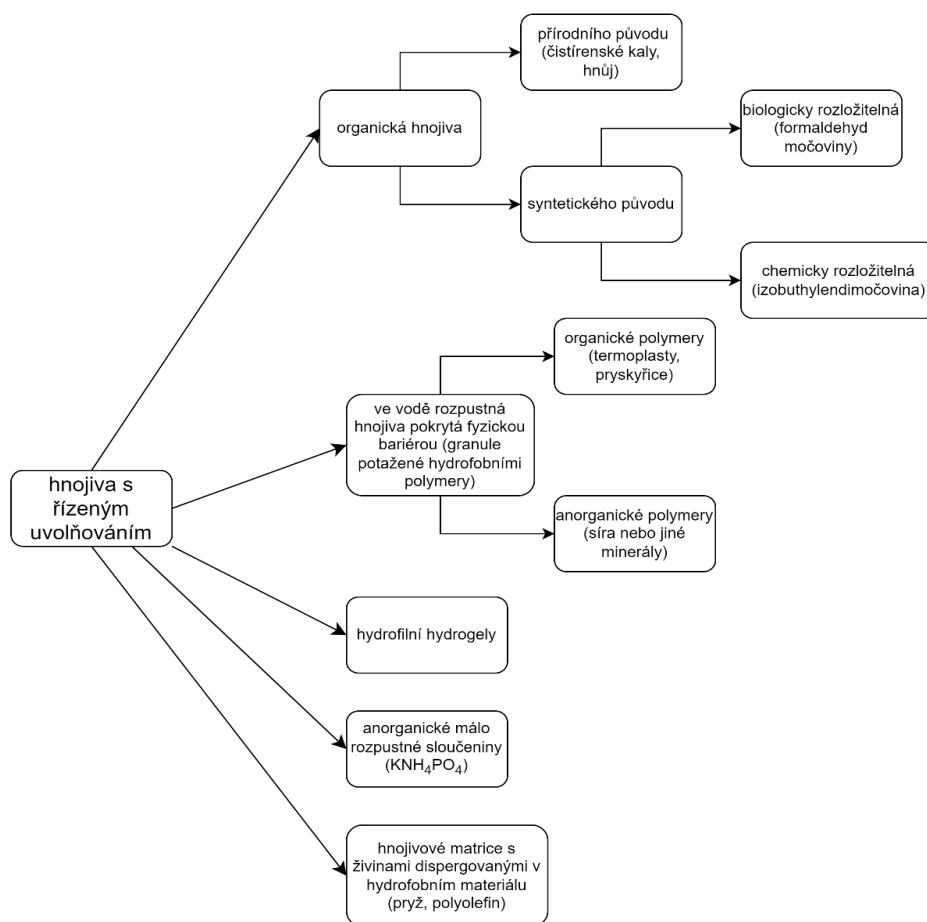
2.4.1.4 Inhibitory nitrifikace a ureázy

Dalšími metodami zajišťujícími pomalé uvolňování zejména dusíkatých živin může být přidavek inhibitorů nitrifikace nebo inhibitorů ureázy. Inhibitory nitrifikace v půdě zadržují dusík ve formě amonných iontů zpomalením biologické oxidace amoniaku na dusičnany. Inhibitory ureázy zase omezují hromadění amonných iontů pomocí zpomalení hydrolytického účinku enzymů ureázy na močovinu [40, 48].

Na rychlost rozpouštění daného hnojiva má vliv mnoho faktorů, mezi něž patří typ použitého média k zapouzdření, tvar a velikost jednotlivých granulí, tloušťka vrstvy použité k zapouzdření hnojiva, mikrobiální aktivita v půdě, různé druhy půd, vlhkost a teplota [49, 50]. Proto není zaručeno chování SRFs v různých klimatech a podnebních podmínkách [50].

2.4.2 Hnojiva s řízeným uvolňováním

Hnojiva s řízeným uvolňováním jsou hnojiva s pomalým uvolňováním designována tak, aby se živiny v nich obsažené uvolňovaly přímo podle potřeb dané rostliny. Dají se rozdělit do tří kategorií: nepotahovaná hnojiva na bázi dusíku, která většinou používají chemicky vázanou močovinu. Dále povlakovaná hnojiva na bázi močoviny potažená vrstvou síry a polymerem potahovaná vícesložková hnojiva. Sestávají z jádra obsahujícího požadované živiny a povlaku o různé tloušťce. Každá potahovaná částice je nazývána prill. Dále můžeme CRFs rozdělit dle následujících kritérií na Obr. 2 [50].



Obrázek 2: Diagram znázorňující rozdělení CRFs [41, 50].

2.4.3 Biohnojiva

Biohnojiva ke hnojení využívají mikroorganismy, které jsou nezbytné pro úrodnost půdy a růst rostlin. Tyto mikroorganismy poté kolonizují rhizosféru, živiny jsou tak rostlinám dodávány sekundárně, a to fixací dusíku, mineralizací fosforu a produkováním chemických látek podporujících růst rostlin. Jsou zde využívány bakterie, které fixují dusík v půdě, žijí v symbiotickém vztahu s hlízkami rostlin, nebo volně v půdě. Jejich druhy jsou popsány v kapitole 1.2.1. Složkami biohnojiv jsou například biokompost, který může být odpadem při výrobě cukru, vermikompost, který je schopen rychlého dodání živin do půdy, fosforečná hnojiva, která pomáhají rostlinám v přijímání dusíku a samozřejmě požadované mikroorganismy. Obecně biohnojiva zvyšují kvalitu půdy, chrání rostliny před patogeny a půdu před kontaminací. Aplikují se před nasazením plodin, nebo mohou být semena v tomto hnojivu namočena a po zaschnutí hnojiva nasazena do půdy. Mohou tak doplňovat klasická průmyslová hnojiva. Mezi jejich nevýhody patří například to, že nezvyšují produkci tolik jako klasická průmyslová hnojiva. Dále je potřeba vzít do úvahy potřebu specifických podmínek daných půd a také fakt, že jsou půdní mikroorganismy náchylné k delšímu vystavení slunečnímu záření [51].

2.4.4 Nanohnojiva

Nanohnojiva jsou hnojiva, která využívají nanotechnologie ke zvýšení dostupnosti živin rostlinám. Jsou to nanočástice vyrobené z organických a anorganických nanomateriálů. Organické materiály zahrnují uhlíkové „nanotubes“, lipidy, nebo širokou škálu polymerů. Dají se rozdělit do dvou druhů podle toho, jestli nesou makro nebo mikrobiogenní prvky potřebné pro rostliny. V poslední době se ale také objevuje třetí druh nanohnojiv, kterým jsou bionanohnojiva. Jsou jimi biologické materiály upravené do nanostruktur. Největším rozdílem oproti klasickým hnojivům je u nanohnojiv způsob jejich dopravy nutrientů k rostlinám. Díky malé velikosti částic mají velký povrch, stávají se tak reaktivnějšími a biologicky dostupnějšími. Jako každý nanomateriál, jsou i nanohnojiva kvůli své vysoké reaktivitě často diskutována v kontextu jejich bezpečnosti [52].

2.5 Vliv používání klasických hnojiv na životní prostředí

Klasická průmyslová hnojiva v podobě anorganických solí vpravovaná do půdy jsou velmi často snadno rozpustná ve vodě, což vede k jejich rychlému rozpouštění. Tak mohou být lehce vyplaveny do spodních vrstev půdy, kde jsou nedostupné pro kořenové systémy rostlin. Tato hnojiva jsou pro rostliny dostupná tedy jen krátce po jejich aplikaci. Jejich největší nevýhodou je tak potřeba opakovaného hnojení podle vegetativních potřeb jednotlivých druhů plodin. Rychlé rozpouštění těchto solí vede k unikání živin do spodních vod, soli se v půdě mohou i zadržovat a způsobovat zasolování. Tato hnojiva také urychlují rozklad organické hmoty, což vede k degradaci struktury půdy a snížení agregace půdy. Přispívají tak ke ztrátě živin vyluhováním a emisemi plynů, což značně ovlivňuje efektivnost hnojení. Všechny tyto faktory vedou k nadužívání hnojiv a s tím spojeným negativním vlivům na životní prostředí, ať už se jedná o emise oxidů dusíku (zejména oxidu dusného), které jsou řazeny mezi skleníkové plyny, nebo o eutrofizaci vod, která je způsobena splachem hnojiv z polí při deštích, nebo jejich pronikáním do spodních vod. Za únik oxidů dusíku z půdy může především denitrifikace.

Eutrofizace je v přírodních podmínkách dlouhodobý proces, vyluhování živin do vod tento proces výrazně urychluje, ovlivňuje kvalitu vody a narušuje fungování v ní obsažené fauny a flóry [38].

2.5.1 Znečištění povrchové a podzemní vody

Jak už bylo zmíněno výše, nadužívání hnojiv, respektive vpravování většího množství hnojiv, než je daná plodina schopna v dobu aplikace přijmout, má za následek jejich vsakování do spodních vrstev půdy (dále do spodních vod) a smývání hnojiv z polí do vod povrchových. Zejména splachy dusíkatých a fosforečných hnojiv napomáhají k takzvané eutrofizaci, tedy nadměrné úživnosti vod. Přítomnost těchto živin napomáhá k rychlému růstu vodní flóry, při kterém může v některých případech silnějšího znečištění dojít k přemnožení sinic. Ty poté mohou postupně zahltit vodní hladinu a tvořit takzvaný „vodní květ“. K vytvoření vodního květu postačuje již množství 10 µg fosforu na litr vody [53]. V důsledku se tak zamezí přístupu ostatních vodních organismů ke slunečnímu záření a je tak omezen průběh fotosyntézy. Následkem rychlého a nadměrného růstu vodních rostlin poté dochází k úbytku kyslíku, začátku hnilobných procesů a tím i ke značné ztrátě biodiverzity. Přežijí potom už jenom velmi odolné druhy, až poté nakonec převládají pouze hnilobné procesy. Tato voda poté není vhodná k pití ani koupání v důsledku jejího zamoření bakteriemi a sinicemi. V našich podmínkách je nejčastěji eutrofizace pozorovatelná v letních měsících, kdy se v důsledku zvyšujících se teplot povrchových vod a jejich teplotní stratifikace snižuje rozpustnost kyslíku ve vodním sloupci [54, 55].

Proti eutrofizaci lze bojovat více způsoby. Například srážením přítomného fosforu sloučeninami hliníku – vznik síranu hlinitého $Al_2(SO_4)_3$, nebo srážením železem – chloridem železitým ($FeCl_3$). Vznikají tak relativně stabilní sloučeniny, které ve formě vloček sedimentují. Dalším způsobem je například ošetření sedimentu dusičnanem vápenatým, aerace volné části vody, odstraňování sedimentu nebo například použitím algicidů, tj. přípravků na hubení řas [56].

Znečištění podzemní vody je zapříčiněno prosakováním a splachy ze zemědělských půd. Jedná se o kontaminaci hnojivy ale i pesticidy. V oblastech s vysokou mírou zemědělské produkce se stává kontaminace spodních vod vážným problémem. Je totiž často jedinou zásobárnou pitné vody v dané oblasti [57]. Tato voda je velmi často kontaminovaná především dusičnany a dusitany [58]. Vyšší koncentrace dusičnanů a dusitanů v přijímané vodě poté u kojenců mladších šesti měsíců může vyvolat akutní methemoglobinemii [59].

2.5.2 Znečištění ovzduší

Ačkoliv je znečištění vzduchu v mnohých případech spíše spojováno s automobilovou dopravou a spalováním fosilních paliv, značná část emisí zejména oxidů dusíku pochází právě ze zemědělství. Do půdy vpravovaná klasická hnojiva jsou povětšinou aplikována v rozpustných formách tak, aby je rostliny mohly rovnou přijímat. Problémem však je, jak již bylo zmíněno v kapitole 2.4, že zhruba polovina aplikovaných dusíkatých hnojiv není rostlinami využita, mohou tak nastat procesy nitrifikace a denitrifikace. Konečným produktem denitrifikace je jak samotný dusík, tak i jeho oxidy. Po jejich uvolnění do atmosféry mohou

napomáhat skleníkovému efektu. Jejich vznik je ovlivněn především vlhkostí půdy, teplotou a množstvím aplikovaného hnojiva. Ačkoliv je takto vznikající oxid dusičitý pouze zlomkem z celkových emisí skleníkových plynů, má v porovnání s oxidem uhličitým až třistanásobně horší dopad. Emise oxidů dusíku z hnojiv mohou být snižovány například přesnějším načasováním aplikace hnojiva, rozumným zavlažováním nebo používáním SRFs.

Dalším aspektem znečištění ovzduší je energetická náročnost výroby dusíkatých hnojiv, především pak amoniaku, ze kterého je velká část zejména dusíkatých hnojiv vyrobena. Energie používaná k jeho výrobě je často získávána z neobnovitelných zdrojů. Výroba amoniaku je zodpovědná zhruba za 1-2 % světových emisí oxidu uhličitého [60, 61].

2.5.3 Znečištění půdy

Kromě znečištění půdy těžkými kovy a ropnými látkami z techniky aplikující na pole hnojiva, je také často půda znečištěna mikroplasty. Jako mikroplasty jsou označovány malé úlomky plastů menší než 5 mm. Plasty jsou chemickým složením velmi různorodé látky. Jsou univerzální, mají nízkou hmotnost a nízké výrobní náklady. Nejčastějšími mikroplasty se kvůli jejich globální výrobě stali polyetylen a polypropylen. Plasty se do půdy dostávají především mulčováním čistírenských kalů, atmosférickou depozicí, z kompostu, ale taky z hnojiv s pomalým uvolňováním potažených polymery. Do hnojiv se mimo jiné přidávají jako barvivo nebo přísada zamezující spékavost [29]. V přírodě jsou tyto plasty lámány mechanicky a UV zářením na menší a menší části. Mikroplasty tak kvůli jejich globálnímu použití v hnojivech můžeme najít v půdě po celém světě. Tyto akumulované mikroplasty poté mohou být pohlceny rostlinami a putovat potravním řetězcem. Najdeme je tak v potravinách, pitné vodě, a dokonce v lidském těle [62]. Kvůli jejich velmi malým rozměrům mohou mít mikro a potažmo i nanoplasty dopady na lidské zdraví, tyto dopady jsou prozatím zkoumány [63].

2.6 Druhy vod používané k závlaze

Pro závlahu mohou být použity povrchové a podzemní vody, popřípadě jiné druhy vod odpovídající normě ČSN 75 7143 [64].

Pro optimální vlastnosti závlahové vody je vhodné věnovat pozornost především těm prvkům, které mohou působit na plodiny nepříznivě. Mezi tyto prvky patří zejména sodík a chlor. Sodík je rostlinami přijímán v nepatrném množství a jeho velká část zůstává v půdě, kde se podílí na jejím zasolování [65]. Obecně se k závlaze smí používat voda, která negativně neovlivní zdravotní stav lidí a zvířat, výši výnosů a kvalitu plodin, půdní vlastnosti, jakost povrchových a podzemních vod a jiných složek životního prostředí [64].

Druh používané vody pro závlahu má na pěstování plodin velký vliv. Ideální závlahová voda by měla být čistá, bez zákalu a zápachu, s nízkým obsahem solí, neutrální až kyselé reakce. Vliv na tyto vlastnosti má především zdroj dané vody. Dle tohoto kritéria můžeme vody rozdělit do čtyř skupin: voda dešťová, vodovodní, studniční a z vodních toků a nádrží.

Dešťová voda je považována za nejlepší závlahovou vodu. Má slabě kyselé pH pohybující se kolem hodnot 6-6,5. To je způsobeno především volnou kyselinou uhličitou. Je také měkká,

neobsahuje totiž vápník. Velkou výhodou oproti ostatním druhům vod je její vysoký obsah kyslíku, jehož hodnota až desetinásobně převyšuje vodu studniční. V dnešní době již tolik nehrozí kyselá dešť, tedy srážky o pH nižším než 5,6. Je to díky snížení obsahu oxidů síry v ovzduší. Obsah oxidů dusíku sice vlivem spalování fosilních paliv v atmosféře stoupá, jejich vliv na pH dešťové vody ale není tolik nebezpečný jako v případě síry.

Vodovodní voda je charakteristická svou vodárenskou úpravou. Je zbavena veškerých nečistot a polutantů tak, aby se stala hygienicky nezávadnou. Jejím největším negativem pro použití pro závlahu je možný obsah volného chloru, který se ale dá převést na chlorid vystavením světlu a provzdušněním. Mezi další negativa je také nutno počítat její vysokou cenu oproti jiným druhům závlahových vod.

Studniční voda se zpravidla vyznačuje vysokým obsahem minerálních látek. Jsou to zejména soli vápníku a hořčíku, které způsobují její tvrdost. Při prosakování dešťové vody půdou jsou v ní rozpouštěny chemické sloučeniny z půdy a vzniká tak roztok mnoha minerálních látek. Jejich obsah by neměl přesahovat hranici $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, taková voda už má charakter minerální vody a k závlaze je nevhodná. Ve studniční vodě se mohou vyskytovat i dusičnany, které však nevadí.

Povrchová voda z nádrží a z vodních toků je častým zdrojem pro závlahy, především na velkých plochách. Tato voda mívá nižší obsah solí, je proto měkčí. Může však být znečištěna různými látkami, jako například odpady z domácností, průmyslu a zemědělství nebo povrchovými smyvy znečištěné půdy. Kvalita povrchové vody se v posledních letech výrazně zlepšila a možné znečištění bývá spíše lokální [65].

2.7 Legislativa v problematice hnojiv

2.7.1 Zákon č. 156/1998 Sb.

O hnojivech, pomocných půdních látkách, rostlinných biostimulantech a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech).

Tento zákon nařizuje podmínky pro uvádění hnojiv do oběhu a jejich ohlašování a registraci, o označování a balení hnojiv, pomocných půdních látek, rostlinných biostimulantů, substrátů, upravených kalů a sedimentů. Upravuje používání hnojiv a jejich skladování. Odkazuje se například i na zákon o ochraně zemědělského půdního fondu. Říká například, že hnojiva musí být používána tak, aby nemohlo dojít ke znečištění vod, k jejich přímému vniknutí do povrchových vod nebo na sousední pozemek. Pro potřebu hnojení se vychází z koeficientů odběru živin rostlinami. Uvádí také za jakých podmínek nesmí být hnojiva, pomocné půdní látky, rostlinné biostimulanty a substráty používány na zemědělské půdě a lesních pozemcích. Nařizuje povinnost evidence používání hnojiv zemědělcům hospodařícím na ploše větší než 20 ha [66].

2.7.2 Vyhláška č. 474/2000 Sb.

Vyhláška Ministerstva zemědělství o stanovení požadavků na hnojiva.

Tato vyhláška udává rizikové prvky a jejich limitní hodnoty v hnojivech, pomocných půdních látkách, rostlinných biostimulantech a substrátech a přístupné odchylky. Upravuje pravidla pro označování hnojiv, uvádí typy hnojiv, pomocných půdních látek a substrátů [67].

2.7.3 Vyhláška č. 377/2013 Sb.

O skladování a způsobu používání hnojiv.

Nařizuje způsoby používání hnojiv, pomocných půdních látek, rostlinných biostimulantů a substrátů. Nařizuje diferencované hnojení, tedy rovnoměrné hnojení po ploše pole. Časy zpracování hnojiv do půdy od jejich aplikace. Pravidla aplikace močoviny jako hnojiva (nutnost přidání inhibitoru ureázy), zohledňuje příjem živin rostlinami a dostupnost živin rostlinami pro potřeby hnojení (pH, předplodiny, množství humusu v půdě, vliv klimatu...). A upravuje maximální aplikační dávky popele ze spalování biomasy a organických a statkových hnojiv. Zdůrazňuje potřebu vyhodnocení chemických rozborů daných půd a jejich stavu [68].

2.7.4 Zákon č. 334/1992 Sb.

Zákon České národní rady o ochraně zemědělského půdního fondu.

Upravuje zásady plošné ochrany zemědělského půdního fondu (ZPF), používání sedimentů na zemědělské půdě, zásady pro odnětí půdy ze ZPF například pro potřebu skladování hnojiv před jejich použitím [69].

2.7.5 Nitrátová směrnice 91/676/EHS

O ochraně vod před dusičnany ze zemědělských zdrojů.

Cílem této směrnice je snížení znečištění vod způsobované dusičnany ze zemědělských zdrojů a předcházení dalšímu takovému znečišťování. Členské státy EU v rámci této směrnice přijímají opatření a akční programy a implementují je do svých vlastních zákonů [70].

2.7.6 Jakost vody pro závlahu ČSN 75 7143

Tato norma platí pro hodnocení a použití vody k doplňkové závlaze.

Tabulka č. 2: Vybrané nejvýše přístupné hodnoty (NPH) ukazatelů jakosti pro jednotlivé třídy vod [64].

ukazatel	jednotka	třída		
		I	II	III
pH	(-)	5-8,5	4,5-9	<4,5 a >9
rozpuštěné látky	mg·l ⁻¹	800	1200	>1200
chloridy	mg·l ⁻¹	300	400	>400
sírany	mg·l ⁻¹	250	300	>300
hliník	mg·l ⁻¹	10	20	>20
kadmium	mg·l ⁻¹	0,01	0,02	>0,02
měď	mg·l ⁻¹	0,5	2	>2
olovo	mg·l ⁻¹	0,05	0,1	>0,1
rtuť	mg·l ⁻¹	0,005	0,01	>0,01
železo	mg·l ⁻¹	10	100	>100

3 CÍL PRÁCE

Tato bakalářská práce se zabývá měřením kinetiky uvolňování živin z hnojiv s pomalým uvolňováním na bázi polyakrylátu draselného. Zaměřuje se také na vliv různých podmínek, které toto uvolňování mohou ovlivnit. Cílem práce je ověření pomalého uvolňování vybraných živin v daných vzorcích hnojiv a sledování vlivu různých experimentálních podmínek a extrakčních činidel na pomalé uvolňování živin.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Seznam použitých testovacích setů

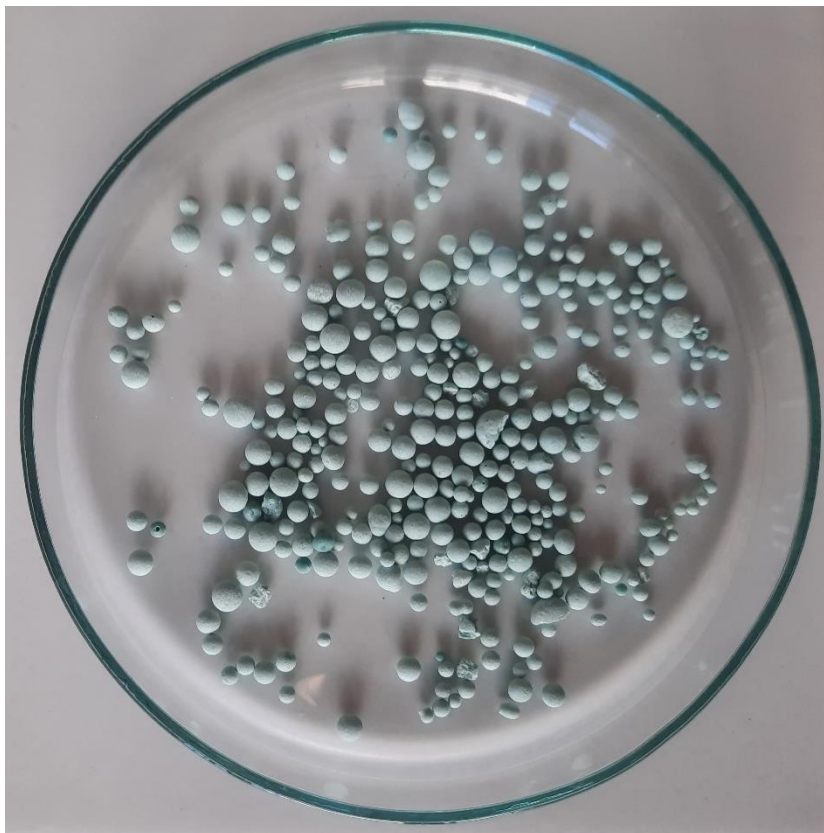
- Spectroquant® Ammonium test 1.14752.0002, Merck, rozsah koncentrací 0,010 - 3,00 mg/l NH₄-N.
- Spectroquant® Nitrate test 1.09713.0002, Merck, rozsah koncentrací 0,10 - 25,0 mg/l NO₃-N.
- Spectroquant® Phosphate test 1.14842.0001, Merck, rozsah koncentrací 0,5 – 30,0 mg/l PO₄-P.

4.2 Seznam použitých přístrojů

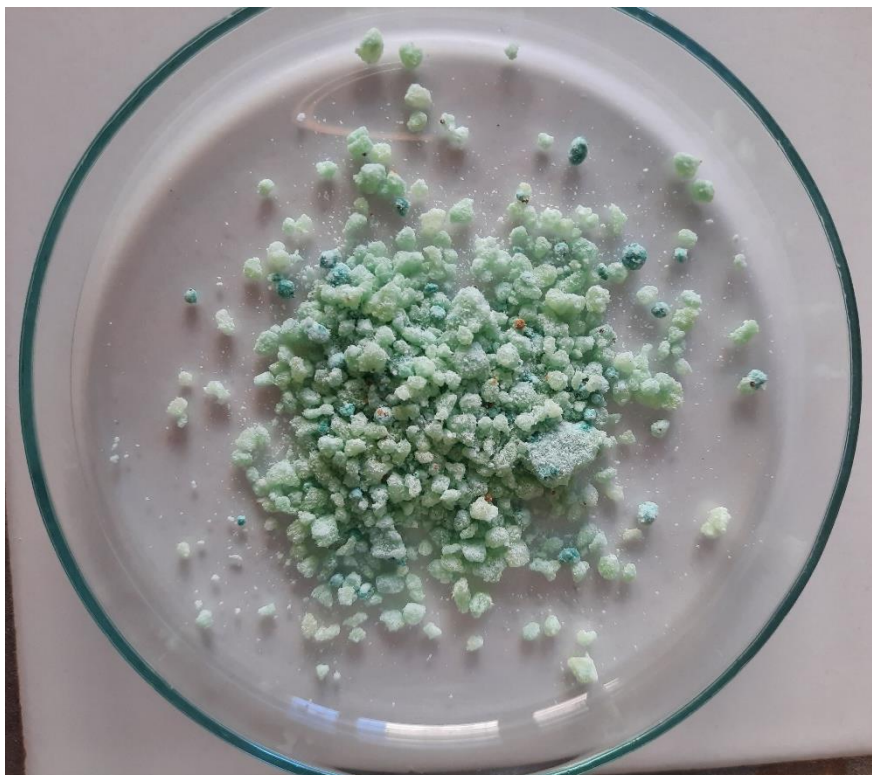
- UV-VIS spektrofotometr Spectroquant® Prove, Merck
- analytické váhy Scaltec
- třepačka orbitální 3005 GFL MERCI

4.3 Vzorky

Z důvodu potřeby přesnějšího navažování vzorků byl vzorek N 1 lehce rozdrcen ve třecí misce a poté bylo navaženo jeho potřebné množství.



Obrázek 3: Hnojivo NPK YARA.



Obrázek 4: Hnojivo NPK 1.



Obrázek 5: Hnojivo NPK 2.



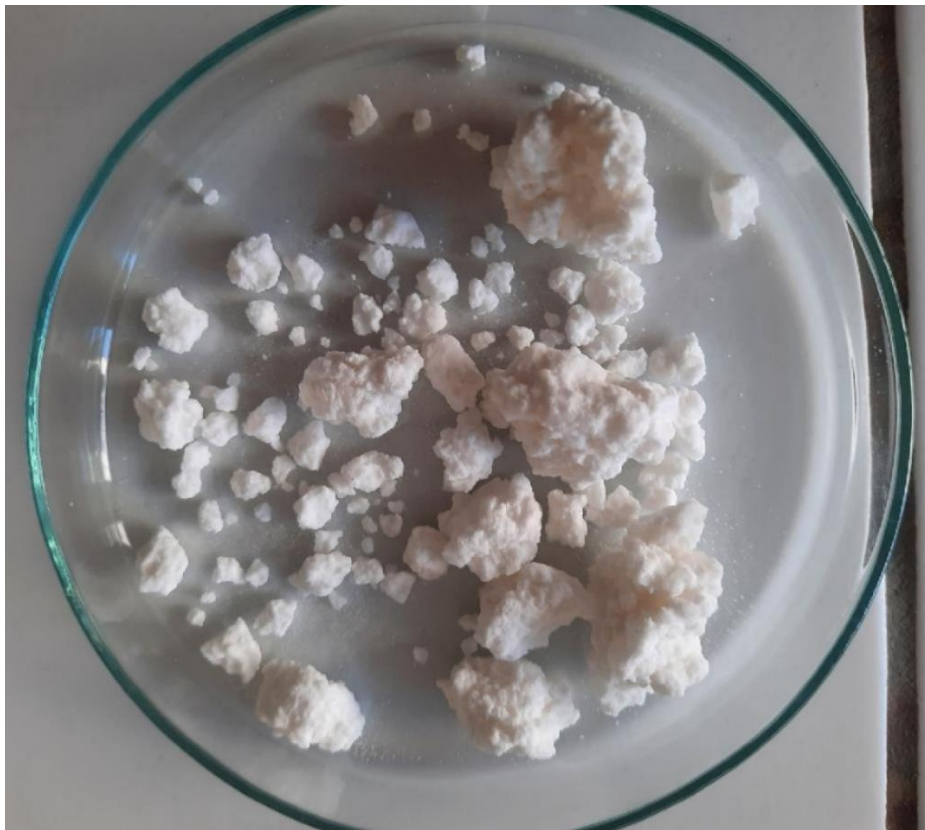
Obrázek 6: Hnojivo NP AMOFOS.



Obrázek 7: Hnojivo NP 1.



Obrázek 8: Hnojivo N (močovina).



Obrázek 9: Hnojivo N 1.

4.3.1 Popis složení vzorků

Vzorky NPK YARA, NP AMOFOS a N (močovina) jsou základními běžně dostupnými hnojivy s různým obsahem živin. Tato hnojiva byla zakoupena u firmy YARA Agri Czech Republic s.r.o.

NPK YARA v sobě obsahuje všechny tři pro rostliny důležité živiny, a to 16 % dusíku, z toho 6,7 % nitrátového dusíku a 9,3 % amonného dusíku, 16 % fosforu (P_2O_5) a 16 % draslíku (K_2O). Je to granulované hnojivo vhodné k základnímu hnojení na podzim i na jaře, zvláště u řepky, pšenice, jarního ječmene, kukuřice, máku a zeleniny.

NP AMOFOS je granulovaným kombinovaným hnojivem s obsahem 12 % amonného dusíku (N) a 52 % vodorozpustného fosforu (P_2O_5). Je používáno k základnímu hnojení ozimů a jařin.

N (močovina) je granulované dusíkaté hnojivo s obsahem dusíku ve formě močoviny a to z 46 %. Je vhodné například ke hnojení řepky a k základnímu hnojení kukuřice a brambor na jaře.

Vzorek NPK YARA byl upraven směsí přírodního absorberu kukuřičného škrobu z kukuřice voskové, síťovací činidlem kyselinou citronovou a polyakrylátem draselným, který tvořil jednu patnáctinu obsahu tohoto povlaku. Touto úpravou vznikl vzorek hnojiva NPK 1. Touto směsí byla upravena i hnojiva NP AMOFOS a N (močovina) a vznikly tak vzorky NP 1 a N 1. Vzorek hnojiva NPK 2 byl upraven jenom polyakrylátem draselným, který byl v hnojivu zastoupen ze 40 %.

4.4 Příprava experimentu

Jednotlivé vzorky byly naváženy, navážky pro jednotlivé sady vzorků jsou uvedeny v tabulkách 4-6. Poté byly navážky převedeny do uzavíratelných lahvíček dle druhu experimentu. Do každé sady vzorků byl poté přidán určitý druh extrakčního činidla, a to buď voda destilovaná, pitná nebo atmosférická (dešťová). Chemické složení těchto vod je uvedeno v tabulce č. 3.

Poměr množství materiálu a extrakčního činidla byl převzat z normy Hnojiva – Extrakce ve vodě rozpustných stopových živin v hnojivech a odstraňování organických látek z extraktů hnojiv (ČSN EN 16962) a upraven pro podmínky tohoto měření. Dle této normy se pro vzorky s obsahem stopové živiny >10 % naváží ($2 \pm 0,0002$) g upraveného vzorku a přidá se ($500 \pm 0,5$) ml vody [71].

Z normy pro pozvolně působící hnojiva (ČSN EN 13266) nebyla navážka přebrána kvůli nevhodnému poměru vzorku a vody. Koncentrace by dle této normy byla pro použitou metodu příliš vysoká. Po doplnění poměrným množstvím vody byly vzorky ponechány různým experimentálním podmínkám. Odběr vzorku byl oproti normě pro pozvolně působící hnojiva upraven kvůli riziku vyššího chybování. Po uplynutí daného časového intervalu bylo z horní části nádoby se vzorkem odebráno potřebné množství testované vody pro analýzu.

Tabulka č. 3: Chemická analýza jednotlivých extrakčních činidel.

parametr	destilovaná voda	pitná voda	atmosférická voda
pH	7,94	6,72	6,14
vodivost [μS]	2,50	537	35,50
Cl^- [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]		21,10	2,30
NO_2^- [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]		0,20	0,39
NO_3^- [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]		38,51	5,75
NH_4^+ [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]		0,26	0,79
Fe^{2+} [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]		0,19	0,05
Mn^{2+} [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]		LO	LO
tvrdost [$\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$]		3,68	0,38
alkalita [$\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$]		2,59	0,18

Experiment za dynamických podmínek

Pro podmínky tohoto měření byly zvoleny skleněné uzavíratelné lahvičky o objemu 100 ml, do nichž bylo naváženo 0,4 g vzorku. Poté byl do každé sady vzorků přidán jiný druh extrakčního činidla o objemu 100 ml a ponechán na třepačce. Poslední vzorek N 1 byl připraven v polovičním množství, poměr navážky a množství extrakčního činidla byl však zachován.

Tabulka č. 4: Navážky vzorků pro experiment za dynamických podmínek.

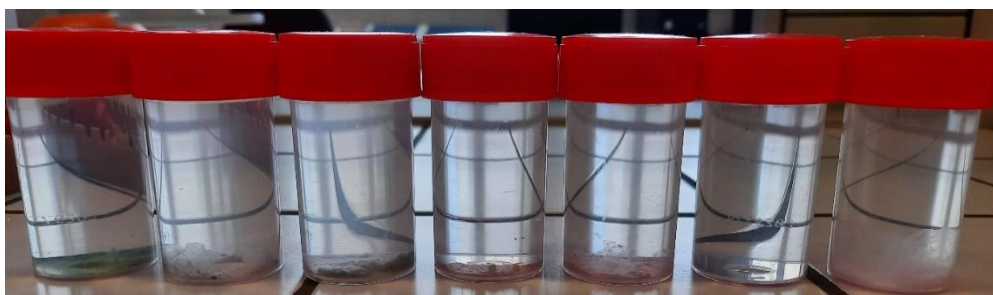
vzorek	destilovaná voda (g)	pitná voda (g)	atmosférická voda (g)
NPK YARA	0,4012	0,4020	0,4003
NPK 1	0,4008	0,4002	0,4023
NPK 2	0,4022	0,4007	0,4024
NP AMOFOS	0,4052	0,4067	0,4079
NP 1	0,4005	0,4077	0,4065
N (močovina)	0,4020	0,4023	0,4027
N 1	0,4023	0,4049	0,2016

Experiment za statických podmínek

Tato sada vzorků byla připravena obdobně jako předchozí s tím rozdílem, že bylo všechno provedeno v polovičním množství. Do plastových uzavíratelných lahviček bylo k 0,2 g vzorku přidáno 50 ml daného extrakčního činidla. Po uzavření se lahvičky nechaly stát na daném místě v laboratoři.

Tabulka č. 5: Navážky vzorků pro experiment za statických podmínek.

vzorek	destilovaná voda (g)	pitná voda (g)	atmosférická voda (g)
NPK YARA	0,2024	0,2038	0,2016
NPK 1	0,2032	0,2014	0,2020
NPK 2	0,2064	0,2028	0,2012
NP AMOFOS	0,2056	0,2032	0,2064
NP 1	0,2077	0,2065	0,2015
N (močovina)	0,2019	0,2043	0,2075
N 1	0,2045	0,2031	0,2036



Obrázek 10: Sada vzorků za stacionárních podmínek

Experiment za tlakových podmínek

Do této sady vzorků bylo opět naváženo 0,2 g vzorku hnojiva. Poté byla tato navážka zasypána zhruba 1 cm silnou vrstvou křemenného písku. Tento písek byl předem promyt destilovanou vodou a vysušen v sušárně. Dále bylo přidáno 50 ml určeného extrakčního činidla, lahvička uzavřena a vše bylo ponecháno stát.

Tabulka č. 6: Navážky vzorků pro sadu za tlakových podmínek.

vzorek	destilovaná voda (g)	pitná voda (g)	atmosférická voda (g)
NPK YARA	0,2012	0,2059	0,2039
NPK 1	0,2057	0,2046	0,2029
NPK 2	0,2009	0,2071	0,2043
NP AMOFOS	0,2037	0,2025	0,2033
NP 1	0,2001	0,2028	0,2002
N (močovina)	0,2041	0,201	0,2018
N 1	0,2017	0,2048	0,2021



Obrázek 11: Sada vzorků za tlakových podmínek

4.5 Postupy stanovení

Pro stanovení uvolňování jednotlivých živin v čase byl zvolen interval jednoho týdne od nasazení testu, přičemž první měření proběhlo u stacionárních podmínek po jednom dnu, u dynamických a tlakových po dvou dnech. Ke konci experimentu byly ponechány delší časové intervaly. Poté bylo měřeno po 7, 14, 21, 28, 35, 56 a 77 dnech od nasazení experimentů. Ke stanovení všech analytů byly použity testovací sady.

Stanovení amonných iontů

V silně alkalickém prostředí je amoniak přítomen v podobě NH_3 . V této podobě poté reaguje s chloračným činidlem za vzniku monochloraminu. Ten poté reaguje s thymolem a tvoří modrý indofenolový derivát, který je možno změřit fotometricky. Vzhledem k vlastnímu žlutému zbarvení blanku má výsledná směs žlutou až zelenožlutou barvu.

Stanovení amonných iontů probíhalo indofenolovou metodou. K 5 ml (v průběhu měření různě naředěnému vzorku) bylo přidáno 0,6 ml alkalického činidla hydroxidu sodného a jedna přiložená lžička chloračného činidla. Poté byla směs ponechána 5 minut reagovat. Po uplynutí reakčního času byly přidány 4 kapky vybarvovacího činidla. Mezi každým přidáním činidla byla zkumavka promíchána. Výsledné zbarvení, viz Obr. 12, bylo po pěti minutách proměřeno spektrofotometrem při vlnové délce 690 nm.



Obrázek 12: Vybarvená sada vzorků pro měření amonných iontů.

Stanovení dusičnanů

V kyselém prostředí kyseliny sírové a fosforečné reagují dusičnanové ionty s 2,6-dimethylfenolem (DMP) a formují 4-nitro-2,6-dimethylfenol, který je stanovitelný spektrofotometricky. Ke 4 ml kyseliny sírové bylo přidáno 0,5 ml různě naředěného vzorku, dále přidáno 0,5 ml kyseliny fosforečné a následně promícháno. Po 10 minutách byly vzorky za růžového zbarvení viz Obrázek 13, měřeny na spektrofotometru, při vlnové délce 340 nm.



Obrázek 13: Vybarvená sada dusičnanů

Stanovení fosforečnanů

V prostředí kyseliny sírové reagují ortofosforečné ionty s vanadičnanem amonným a molybdenanem amonným, tvoří tak žlutě zbarvenou kyselinu molybdovanadofosforečnou, která je detekovatelná fotometricky.

Do zkumavky bylo napipetováno 5 ml vzorku a přidáno 1,2 ml reakčního činidla. Po vybarvení, viz, bylo možno vzorek měřit spektrofotometricky při vlnové délce 410 nm.



Obrázek 14: Vybarvená sada fosforečnanů.

4.6 Kinetika uvolňování živin

4.6.1 Popis podmínek

4.6.1.1 Dynamické podmínky

Dynamické podmínky zajišťované třepačkou vychází převážně z normy ČSN EN 13266 o hnojivech s postupným uvolňováním. Navážka hnojiva byla ponechána s různými druhy vod při otáčkách, ve kterých byl vzorek hnojiva ve stavu vznosu. Proudění vody způsobované otáčkami bylo fyzikálním faktorem, který zajišťoval sledovaný vliv na rozpouštění hnojiv.

4.6.1.2 Stacionární podmínky

Pro simulaci přirozenějších podmínek a pro srovnání s ostatními podmínkami byly navážky vzorků hnojiv ponechány ve stejném poměru navážky a vody stát na laboratorním stole. Byl pozorován vliv difuze na rozpouštění hnojiv.

4.6.1.3 Tlakové podmínky

Pro nastolení podmínek, kdy je hnojivo pod vrstvou zeminy, byly navážky vzorků hnojiv zasypány vrstvou křemenného písku zhruba 1 cm vysokou, a poté byl opatrně přidáván daný objem různých typů vod tak, aby vrstva písku nebyla narušena. Byl sledován vliv na rozpouštění hnojiva pod určitým tlakem a při ztíženém přístupu vody k povrchu hnojiv.

4.6.1.4 Různé druhy extrakčních činidel

Pro experimenty byla vybrána destilovaná voda k porovnání rozpustnosti hnojiv ve vodě o velmi nízkém obsahu rozpuštěných iontů. Dále byla vybrána voda pitná (z vodovodního řádu) a atmosférická jako běžné vody používané pro závlahu půd s plošnou aplikací hnojiv. Všechny použité vody mají různé složení, ať už co se týká pH nebo výchozí koncentrace měřených živin, jak je uvedeno v tabulce č. 3.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

Při studiu kinetiky uvolňování živin ze sedmi druhů hnojiv byly testovány tři experimentální podmínky (statické, dynamické, za tlaku) a tři extrakční činidla (destilovaná voda, pitná voda, atmosférická voda), výsledkem čehož je velký soubor naměřených dat. Pro lepší přehlednost jsou výsledky vlivu extrakčního činidla prezentovány na jednom vybraném vzorku hnojiva (NPK YARA) a všechny ostatní závislosti jsou publikovány v kapitole Přílohy.

5.1 Chování vzorků při experimentu

Vzorek NPK YARA po celou dobu měření zachoval svoji granulovanou podobu, docházelo k jeho postupnému rozpouštění.

Vzorek NPK 1 po přidání extrakčního činidla u všech druhů činidel nabobtnal, při experimentu za tlakových podmínek část vzorku zůstala pod vrstvou písku, část byla uvolněna nad tuto vrstvu. Toto chování bylo pozorováno u všech nabobtnalých vzorků.

Vzorek NPK 2 nabobtnal, obdobně jako všechny upravované vzorky. Na povrchu destilované vody se po několika týdnech u všech experimentálních podmínek začala formovat plíseň a také bublinky plynu, viz Obr. 15. Zatímco se plíseň objevila pouze u vzorku s destilovanou vodou, bublinky plynu se objevily ve všech druzích přidaných vod.

Vzorek NP AMOFOS setrval ve formě granulí, které se postupně rozpouštěly.

Vzorek NP 1 nabobtnal ve všech experimentálních podmínkách.

Vzorek N (močovina) se po pár dnech úplně rozpustil.

Vzorek N 1 nabobtnal, a tak jako všechny nabobtnalé vzorky v tomto stavu setrval po celou dobu měření.

Po uplynutí doby měření se až na vzorek N (močovina) úplně nerozpustil žádný ze vzorků hnojiv.

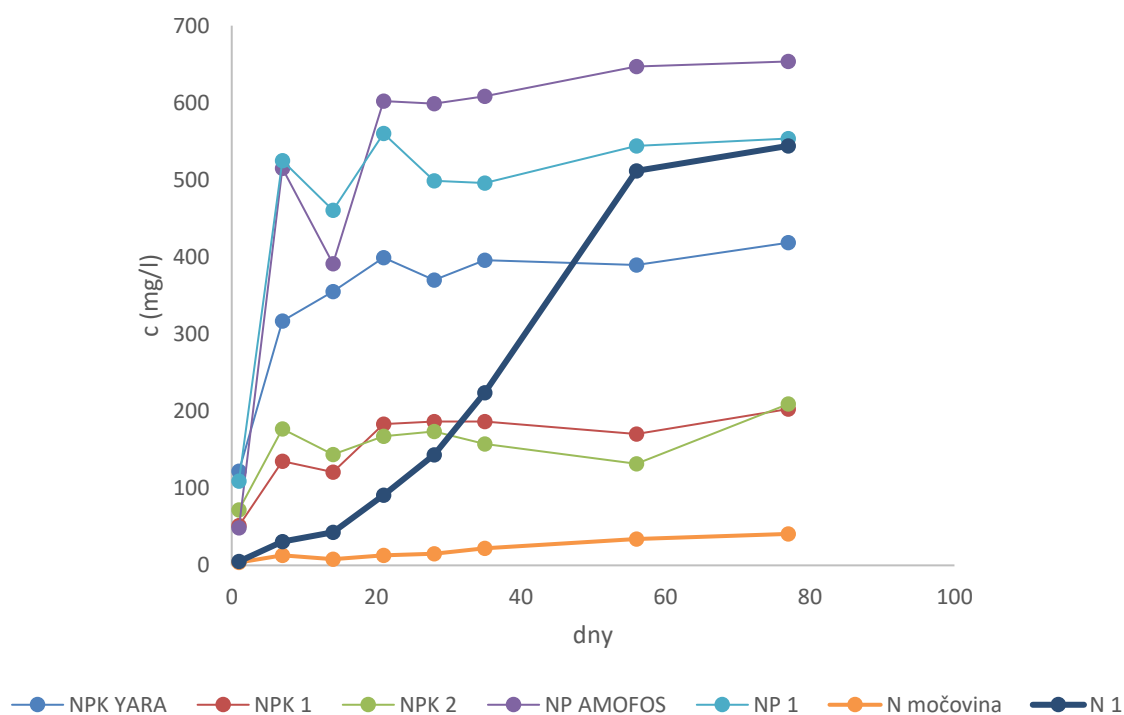


Obrázek 15: *Bublinky plynu a plíseň u vzorku NPK 2 v destilované vodě.*

5.2 Výsledky měření

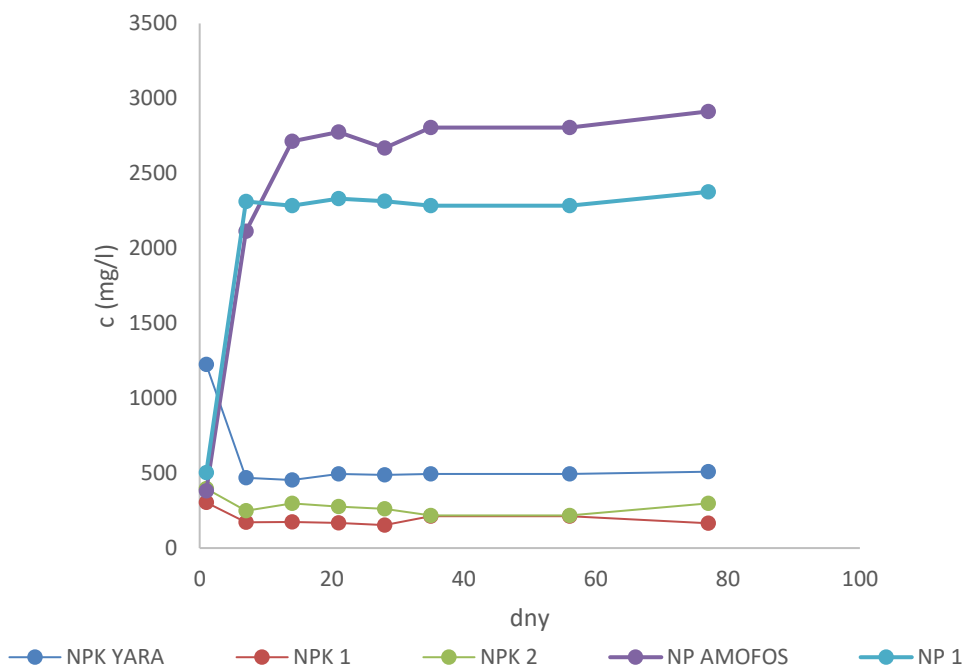
5.2.1 Experiment za statických podmínek

Uvolňování amonných iontů do destilované vody je znázorněno na Obr. 16. Grafy znázorňující uvolňování těchto iontů ve zbylých extrakčních činidlech jsou uvedeny jako příloha č. 1 a 2. Trend postupného uvolňování byl v tomto případě pozorován nejjasněji u vzorku N 1. U vzorku N (močovina) můžeme pozorovat pomalé uvolňování amonných iontů také, ale jen v malých koncentracích oproti ostatním vzorkům. Lépe je to znázorněno například na Obr. 26, který porovnává působení různých typů extrakčních činidel na tento vzorek hnojiva. U ostatních vzorků koncentrace amonných iontů vzrostla v prvních 21 dnech měření, poté docházelo jen k mírnému nárůstu. Nejvyšší koncentrace amoniaku byla uvolněna z hnojiv s pouze dvěma obsaženými živinami, a to z NP AMOFOS a z NP 1.



Obrázek 16: Uvolňování amonných iontů do destilované vody za statických podmínek

Uvolňování dusičnanových iontů do destilované vody je znázorněno na Obr. 17. Grafy znázorňující uvolňování těchto iontů ve zbylých extrakčních činidlech jsou uvedeny jako příloha č. 3 a 4. Jediným hnojivem s prokázaným uvolňováním dusičnanových iontů je zde NPK YARA. U všech ostatních vzorků došlo k prudkému poklesu uvolňování dusičnanových iontů hned po prvním týdnu měření, a to ve všech druzích extrakčních činidel.



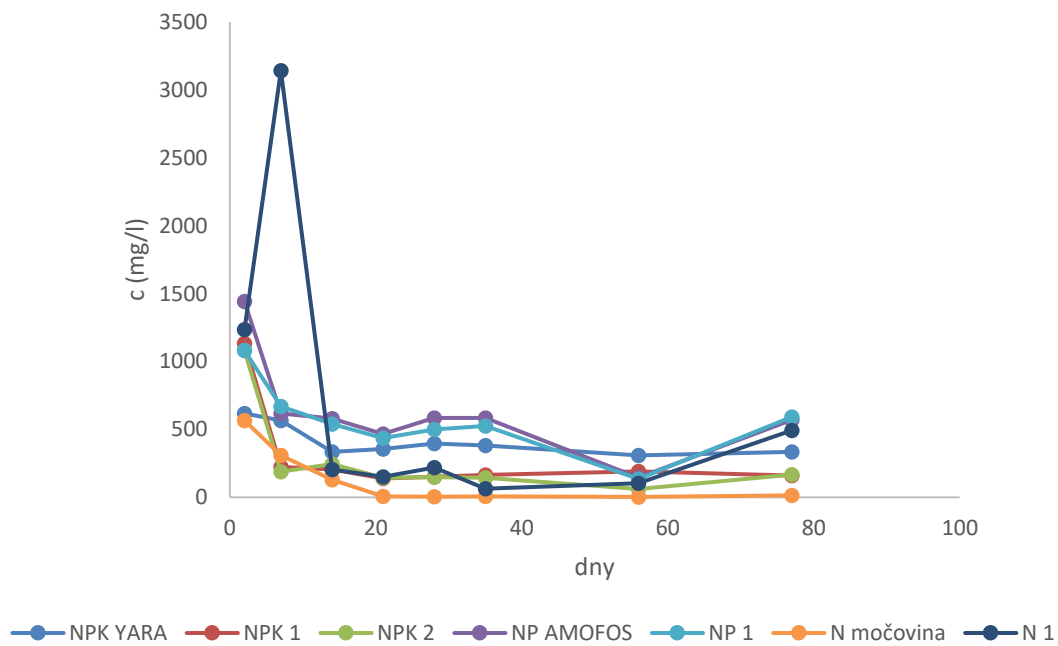
Obrázek 17: Uvolňování dusičnanů do destilované vody za statických podmínek.

Uvolňování fosforečnanů do destilované vody je znázorněno na Obr. 18. Grafy znázorňující uvolňování těchto iontů ve zbylých extrakčních činidlech jsou uvedeny jako příloha č. 5 a 6. Vyšších koncentrací uvolněných fosforečnanů dosáhly vzorky NP AMOFOS a NP 1. Postupné uvolňování fosforečnanů zde neprokázal žádný vzorek, po prvních čtrnácti dnech byla uvolněna většina přítomných fosforečnanů a jejich koncentrace se v průběhu měření zásadně neměnila, u vzorků NP AMOFOS a NP 1 lehce vzrostla.

5.2.2 Experiment za dynamických podmínek

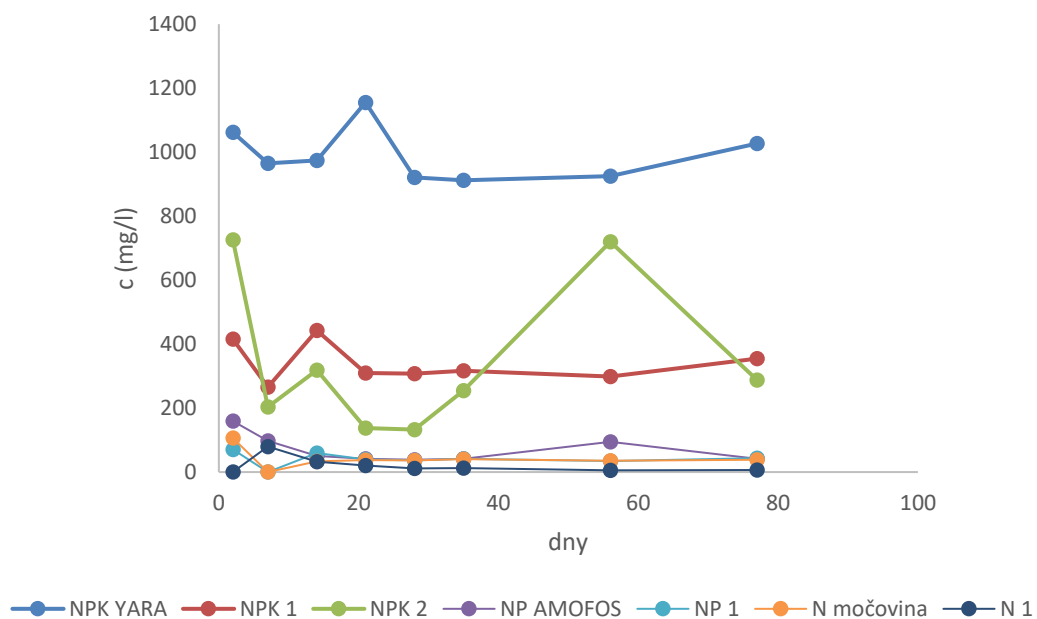
Uvolňování amonných iontů v pitné vodě za dynamických podmínek je znázorněno na Obr. 19. Grafy znázorňující uvolňování těchto iontů ve zbylých extrakčních činidlech jsou uvedeny jako příloha č. 7 a 8. Trend postupného uvolňování zde jasně není prokázán u žádného vzorku, převládá spíše pokles koncentrace amonných iontů, stejně tak jako v ostatních druzích vod. Prudký nárůst u vzorku N1 je způsoben pravděpodobně chybou měření.

Obrázek 18: Uvolňování fosforečnanů do destilované vody za statických podmínek.



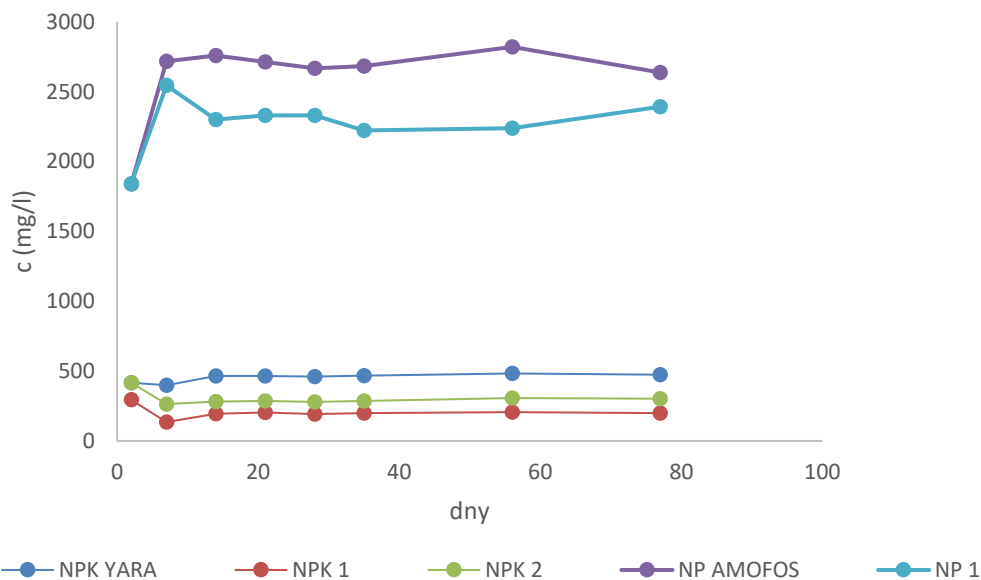
Obrázek 19: Uvolňování amonných iontů do pitné vody za dynamických podmínek.

Uvolňování dusičnanových iontů v pitné vodě je znázorněno na Obr. 20. Grafy znázorňující uvolňování těchto iontů ve zbylých extrakčních činidlech jsou uvedeny jako příloha č. 9 a 10. Nejvyšší koncentrace uvolněných dusičnanů dosáhl vzorek hnojiva NPK YARA. U vzorků NPK 1 a NPK 2 můžeme pozorovat uvolnění vyšších koncentrací oproti ostatním vzorkům hnojiv. U ostatních vzorků se koncentrace uvolněných dusičnanových iontů příliš nezvedala, spíše vykazovala klesající trend.



Obrázek 20: Uvolňování dusičnanových iontů do pitné vody za dynamických podmínek.

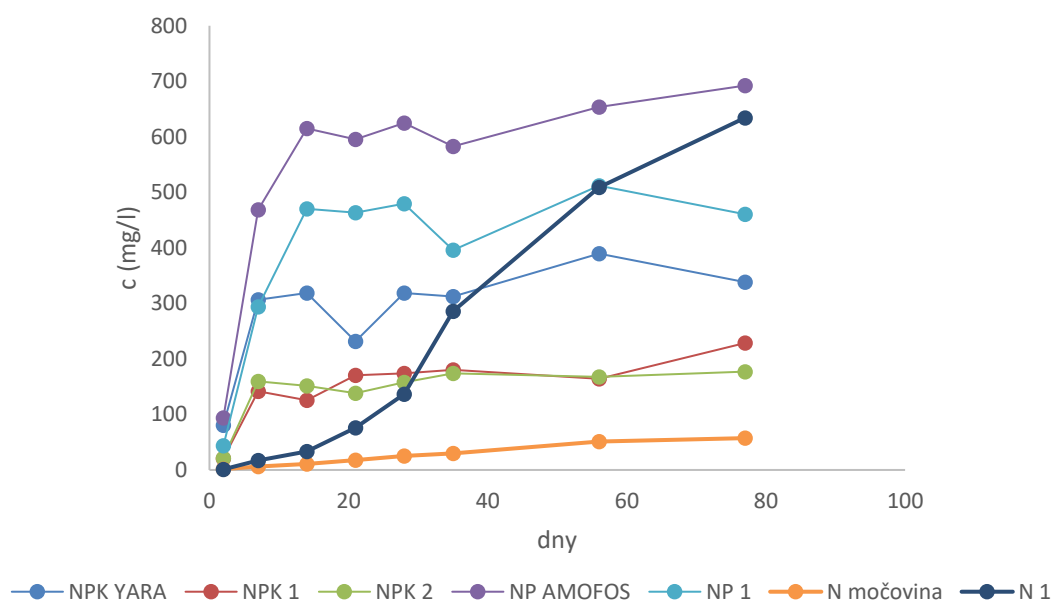
Uvolňování fosforečnanů v atmosférické vodě je znázorněno na Obr. 21. Grafy znázorňující uvolňování těchto iontů ve zbylých extrakčních činidlech jsou uvedeny jako příloha č. 11 a 12. Nejvyšší koncentraci fosforečnanů uvolnila hnojiva NP AMOFOS a NP 1. Koncentrace fosforečnanů u těchto vzorků vzrostla v prvním týdnu, poté už se významně neměnila. U ostatních vzorků byla koncentrace uvolněných fosforečnanů nižší, po dobu měření v podstatě konstantní.



Obrázek 21: Uvolňování fosforečnanů do atmosférické vody za dynamických podmínek

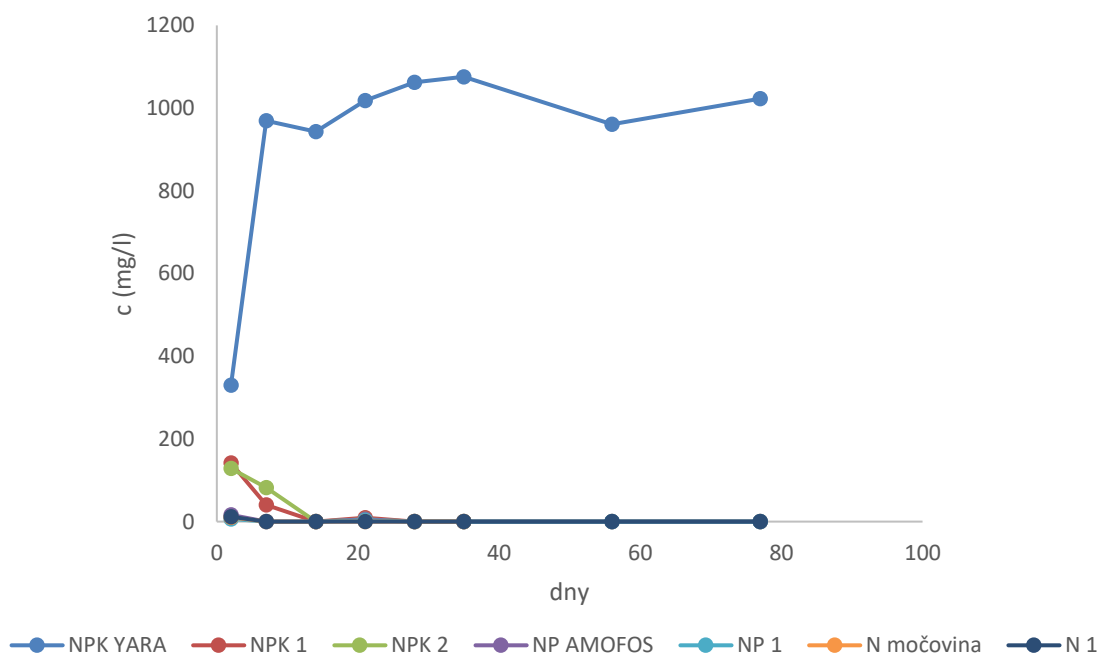
5.2.3 Experiment za tlakových podmínek

Uvolňování amonných iontů do destilované vody za tlakových podmínek je znázorněno na Obr. 22. Grafy znázorňující uvolňování těchto iontů ve zbylých extrakčních činidlech jsou uvedeny jako příloha č. 13 a 14. Zde byl podobně jako u stacionárních podmínek nejjasněji prokázán trend postupného uvolňování u vzorku N1, a to ve všech druhích extrakčních činidel. Postupně rostla koncentrace i u vzorku N (močovina). Nejvyšší koncentrace amonných iontů se uvolnila ze vzorku NP AMOFOS. U zbytku vzorků se většina uvolněných amonných iontů do extrakčního činidla uvolnila v prvních 21 dnech, poté už jejich koncentrace výrazně nestoupala.



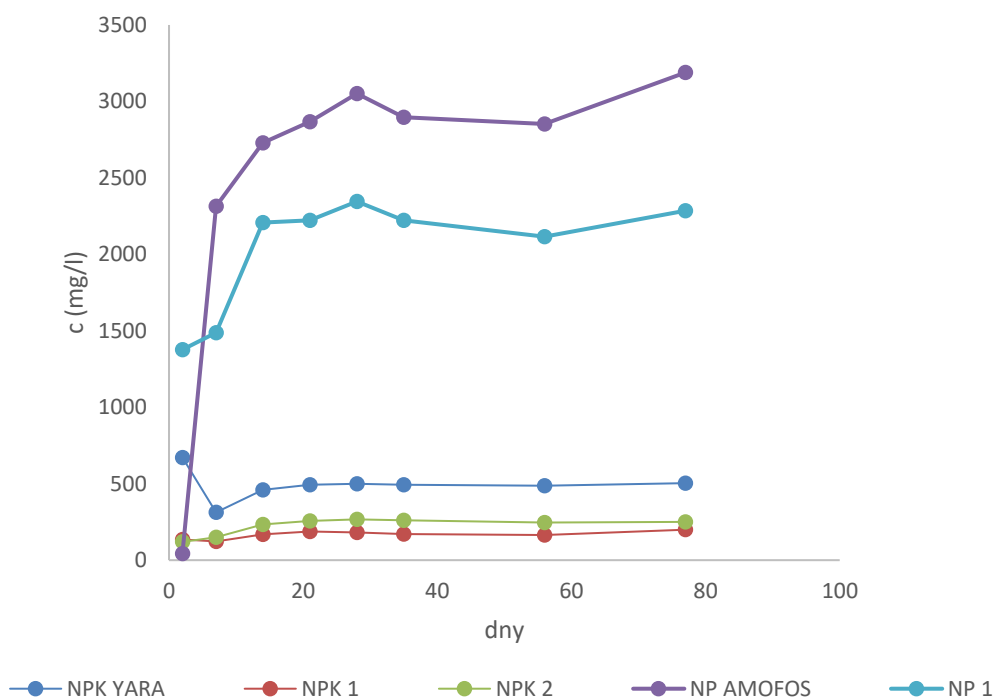
Obrázek 22: Uvolňování amonných iontů do destilované vody za tlakových podmínek

Uvolňování dusičnanových iontů v destilované vodě je znázorněno na Obr. 23. Grafy znázorňující uvolňování těchto iontů ve zbylých extrakčních činidlech jsou uvedeny jako příloha č. 15 a 16. Vyšší koncentrace uvolněných dusičnanových iontů vykazuje pouze vzorek NPK YARA. U ostatních vzorků je trend uvolňování dusičnanů klesající.



Obrázek 23: Uvolňování dusičnanů do destilované vody za tlakových podmínek.

Uvolňování fosforečnanů v destilované vodě je znázorněno na Obr. 24. Grafy znázorňující uvolňování těchto iontů ve zbylých extrakčních činidlech jsou uvedeny jako příloha č. 17 a 18. Nejvyšší koncentrace fosforečnanů se uvolnila ze vzorku NP AMOFOS a ze vzorku NP 1. Jejich koncentrace se ke konci měření ještě zvyšovala. U ostatních vzorků se koncentrace uvolněných fosforečnanů po 21. dnu měření příliš neměnila, byla spíše konstantní.



Obrázek 24: Uvolňování fosforečnanů do destilované vody za tlakových podmínek.

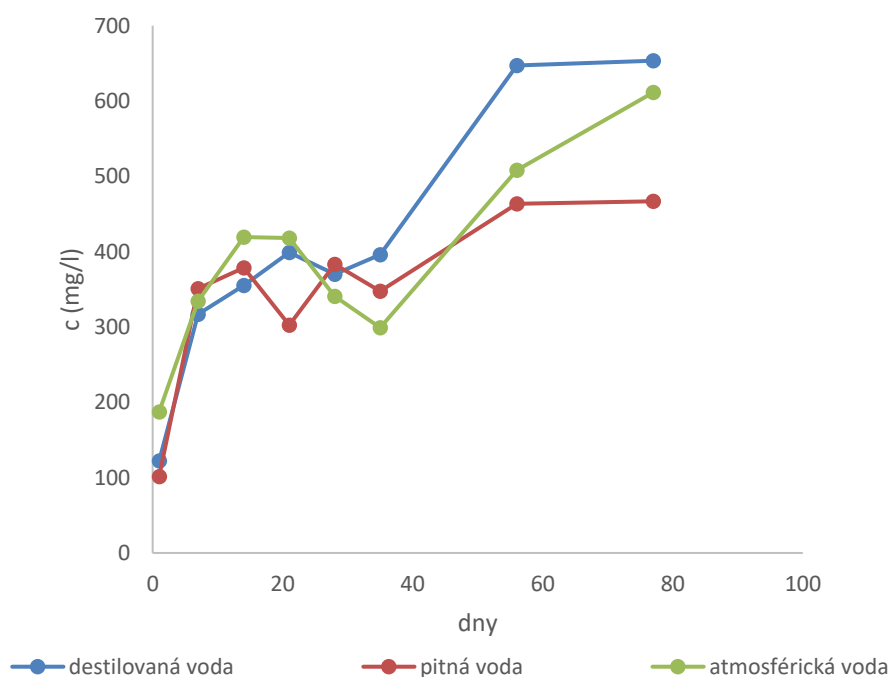
5.2.4 Porovnání druhů použitých extrahovadel

Pro porovnání extrahovadel byly do grafů vyneseny koncentrace jednotlivých vzorků hnojiv za působení tří různých extrahovadel v čase. Řazeny jsou zde opět dle různých experimentálních podmínek a dle měřené živiny. Pozornost byla věnována především vzorkům, jejichž koncentrace v průběhu měření neklesla pod hranici měřitelnosti metody a vzorkům, na kterých je přesněji znázorněn jejich postupný průběh uvolňování. Proto je vliv těchto extrahovadel prezentován na vzorcích NPK YARA, N (močovina) a N 1. Ostatní grafy jsou uvedeny v přílohách 19-46.

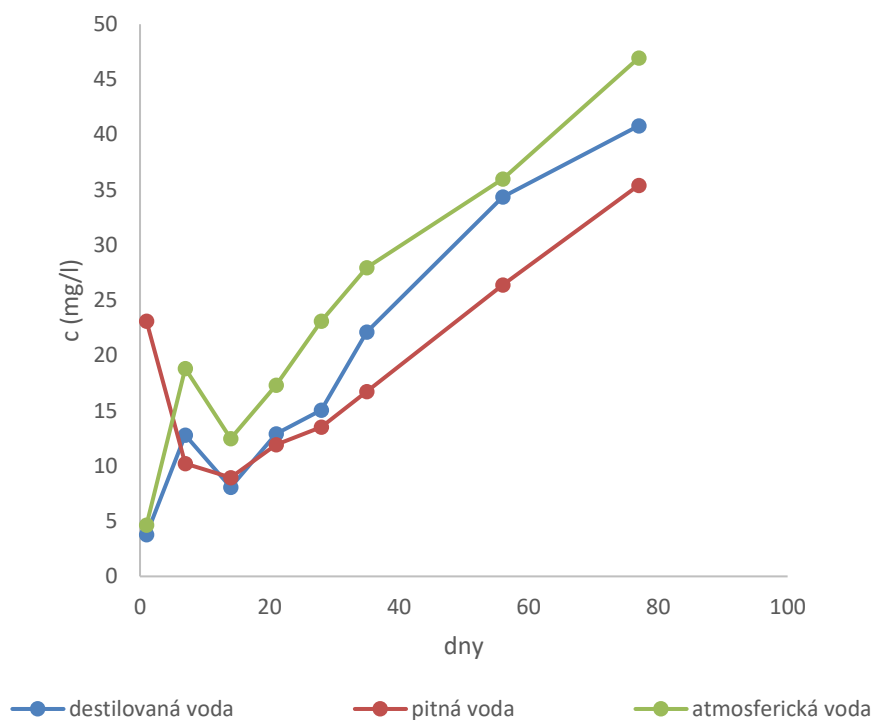
Stacionární podmínky

Při stacionárních podmínkách se amonné ionty uvolňovaly nejlépe do destilované vody a to ve třech vzorcích, ve dvou potom podobně jak do atmosférické tak i do destilované vody viz přílohy č. 19-22. V grafech na Obr. 26 a Obr. 27 je jasně viditelný trend postupného uvolňování amonných iontů vzorků N (močovina) a N 1. Dusičnany byly nejlépe uvolňovány do destilované vody, viz Obr. 28. Fosforečné ionty se obecně nejlépe uvolňovaly do vody atmosférické, ve většině případů byl ale rozdíl mezi extrakčními činidly velmi malý, viz přílohy 23-26.

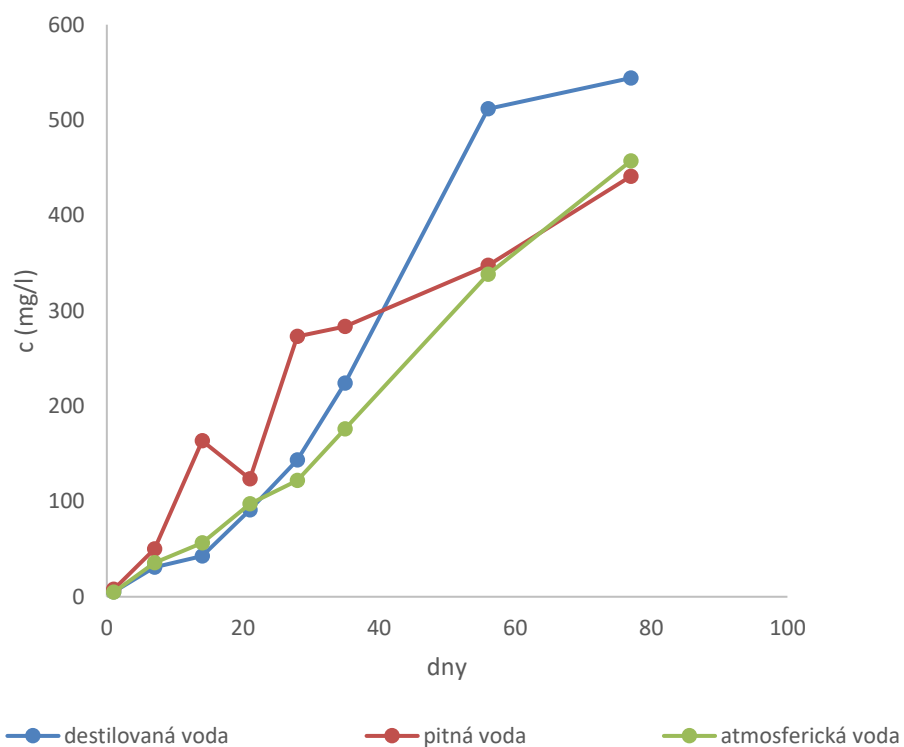
Amonné ionty



Obrázek 25: NPK YARA v různých extrahovadlech pro amonné ionty za statických podmínek

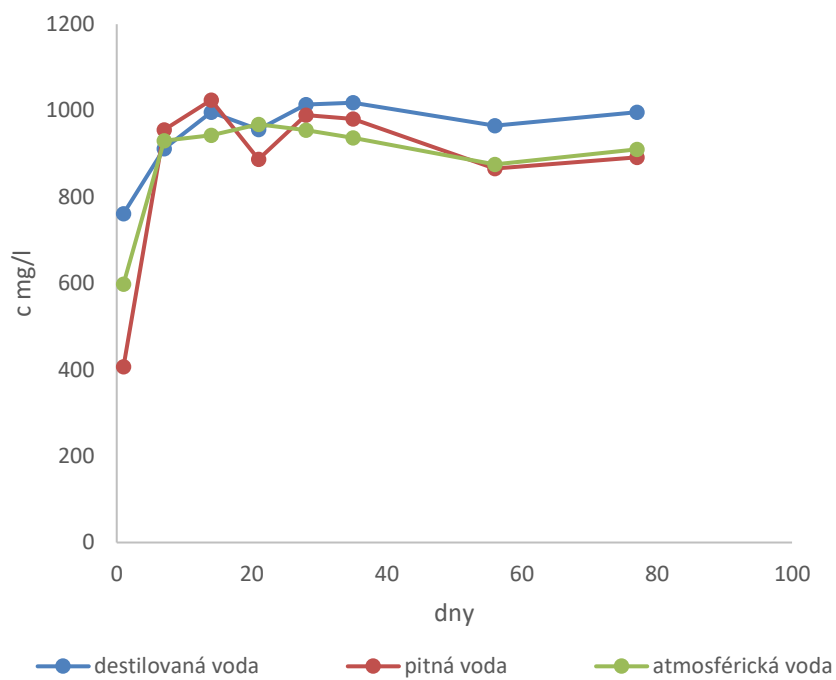


Obrázek 26: N (močovina) v různých extrahovadlech pro amonné ionty za statických podmínek.



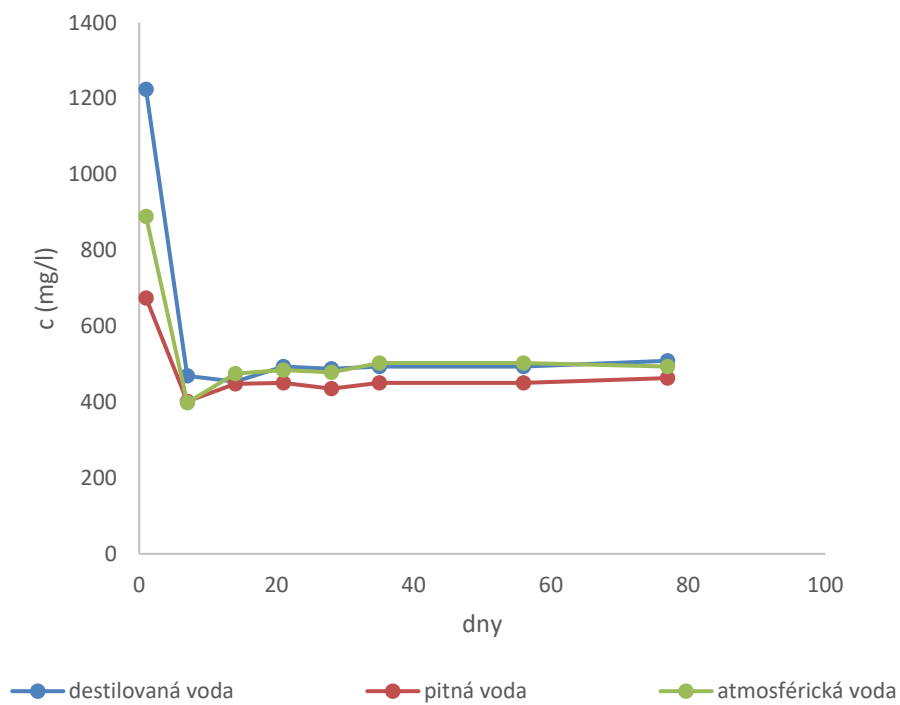
Obrázek 27: N I v různých extrahovadlech pro amonné ionty za statických podmínek.

Dusičnanové ionty



Obrázek 28: NPK YARA v různých extrahovadlech pro dusičnany za statických podmínek.

Fosforečné ionty

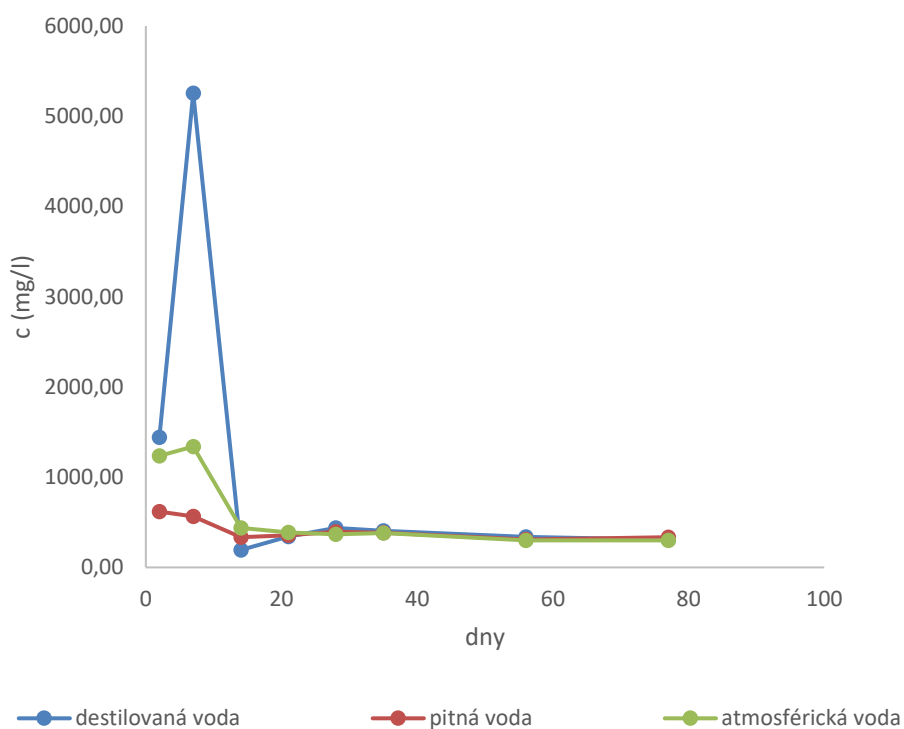


Obrázek 29: NPK YARA v různých vodách pro fosforečnany za statických podmínek.

Dynamické podmínky

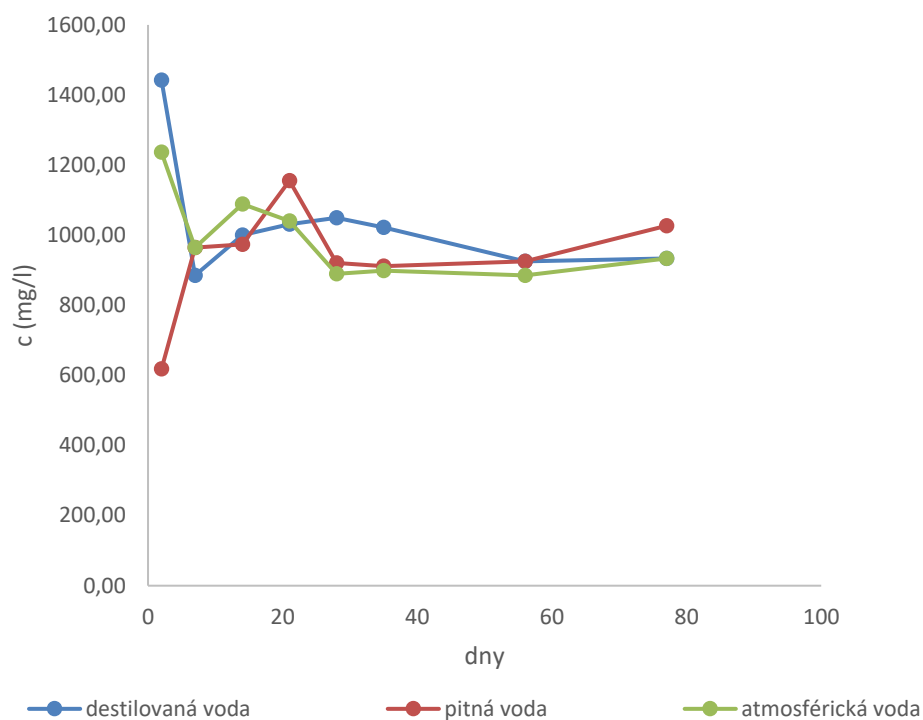
Při uvolňování amonných iontů v dynamických podmínkách nebyl mezi extrahovadly markantnější rozdíl, viz Obr. 30 a viz přílohy 27-32. U dusičnanů se ve vzorku NPK YARA uvolnily v průměru nejvyšší koncentrace do destilované vody, u vzorku NPK 1 do pitné a u vzorku NPK 2 do atmosférické vody, viz přílohy 33-34. Fosforečné ionty byly uvolňovány nejvíce do destilované vody, až na vzorek NP 1, kde se nejvíce uvolňovaly do vody atmosférické, viz a přílohy 35-38.

Amonné ionty



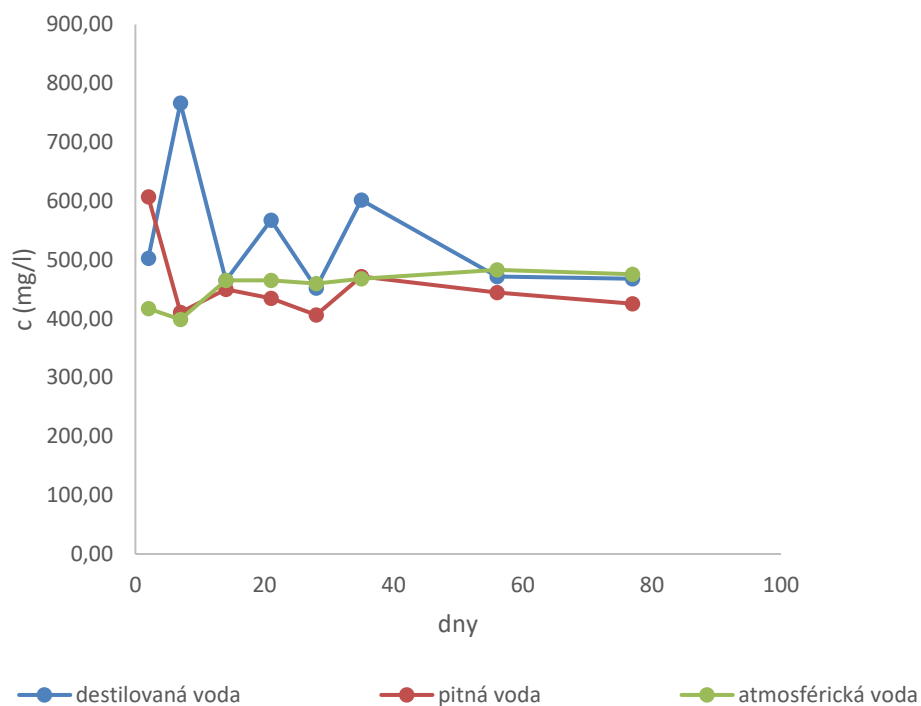
Obrázek 30: NPK YARA v různých vodách pro amonné ionty za dynamických podmínek.

Dusičnanové ionty



Obrázek 31: NPK YARA v různých vodách pro dusičnany za dynamických podmínek.

Fosforečné ionty

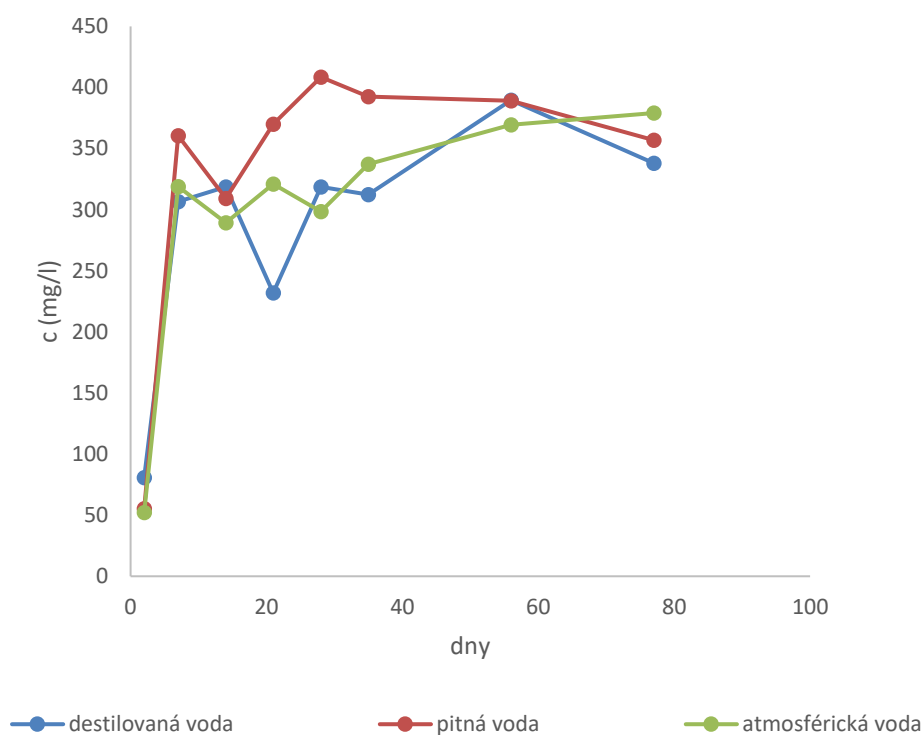


Obrázek 32: NPK YARA v různých vodách pro fosforečnany za dynamických podmínek.

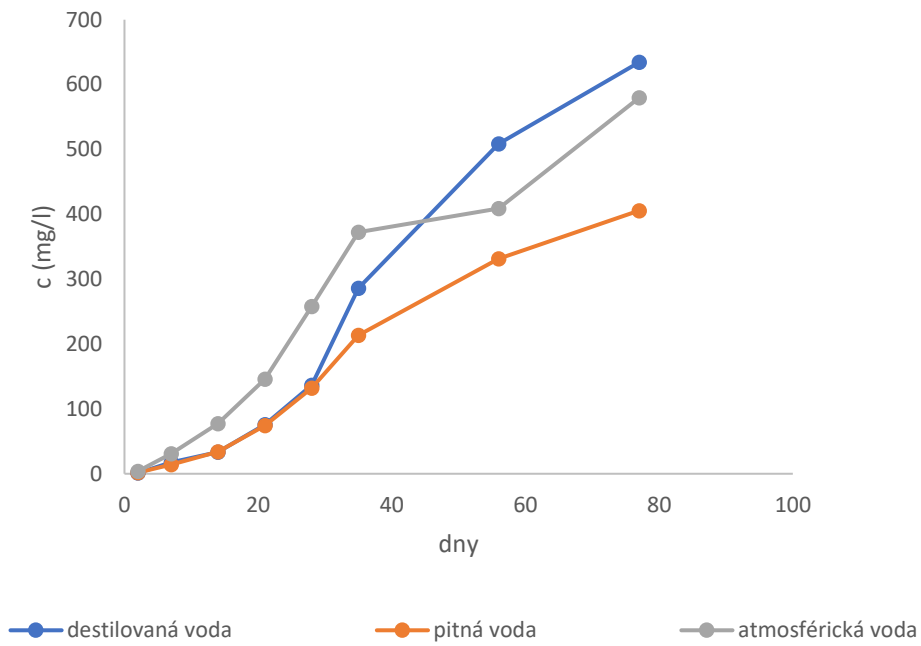
Tlakové podmínky

Za tlakových podmínek se amonné ionty uvolňovaly nejlépe do destilované vody, vzorek NPK YARA se uvolňoval nejlépe do pitné vody a vzorek N (močovina) se uvolňoval nejlépe do atmosférické vody, viz Obr. 33 a přílohy 39-42. U vzorku N (močovina) a N 1 může být opět pozorován trend postupného uvolňování amonných iontů, viz Obr. 34 a Obr. 35. Dusičnany se nejlépe uvolňovaly do destilované vody, viz Obr. 36. Fosforečnany se taktéž uvolňovaly nejlépe do destilované vody, vzorek NPK 1 se uvolňoval do atmosférické i destilované vody zhruba stejně, vzorek NPK 2 se nejlépe uvolňoval do vody atmosférické, viz přílohy 43-46.

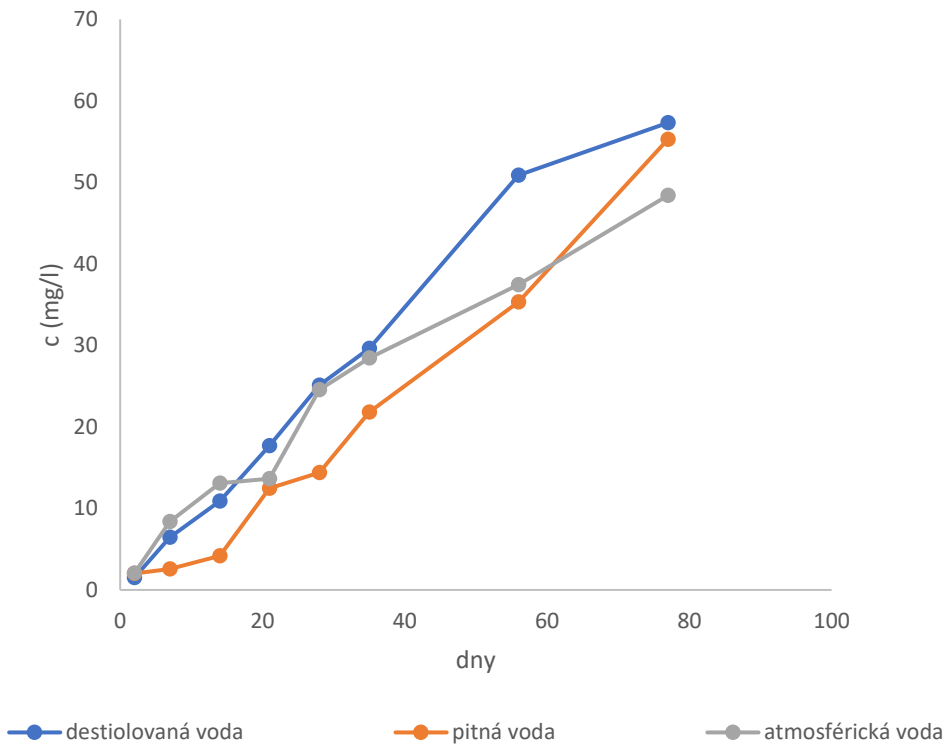
Amonné ionty



Obrázek 33: NPK YARA v různých vodách pro amonné ionty za tlakových podmínek.

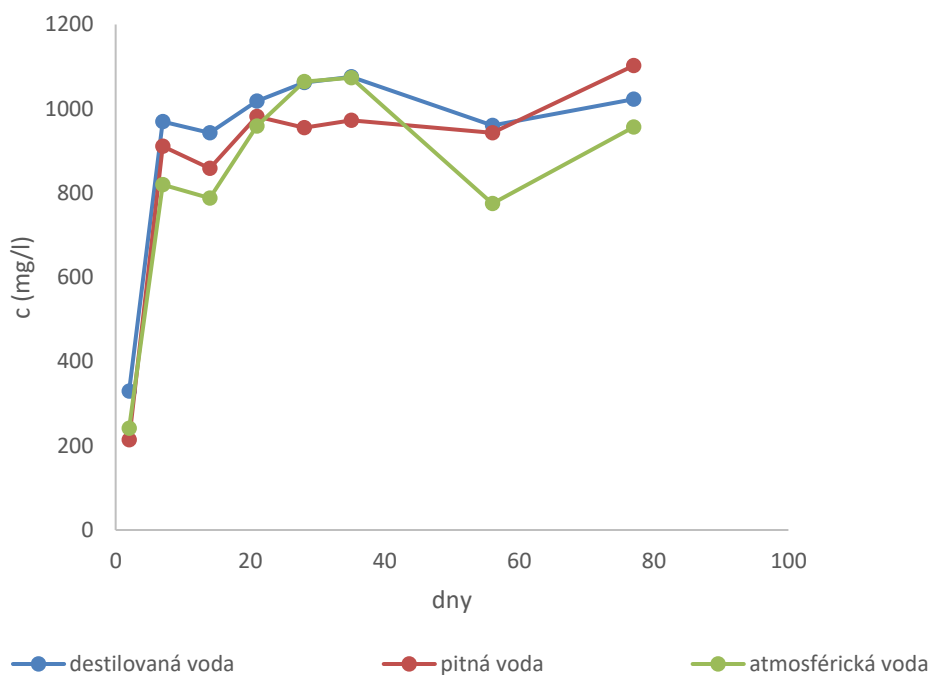


Obrázek 34: N (močovina) v různých podmínkách pro amonné ionty za tlakových podmínek.



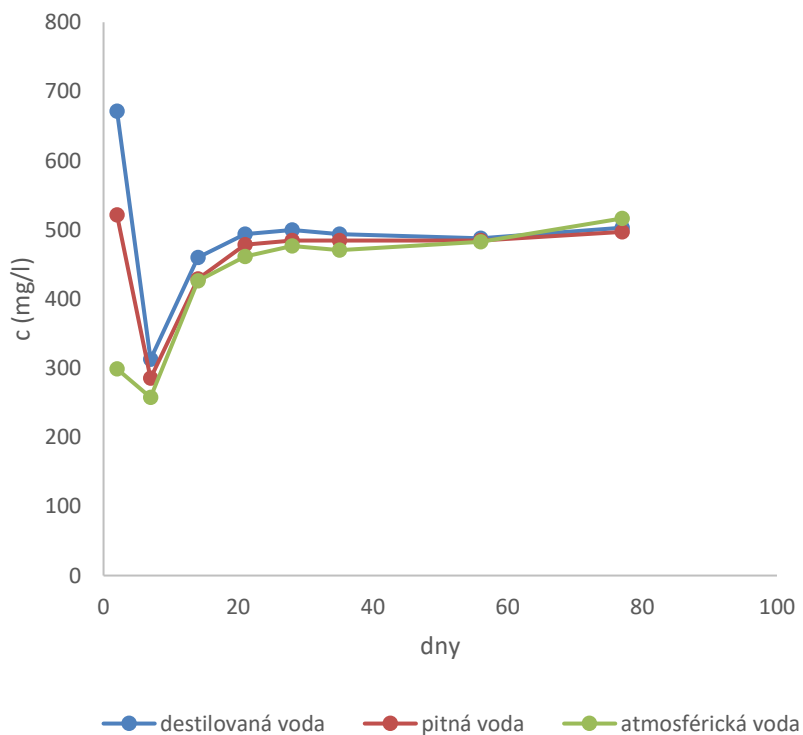
Obrázek 35: N I v různých vodách pro amonné ionty za tlakových podmínek.

Dusičnanové ionty



Obrázek 36: NPK YARA v různých podmínkách pro dusičnany za tlakových podmínek.

Fosforečné ionty

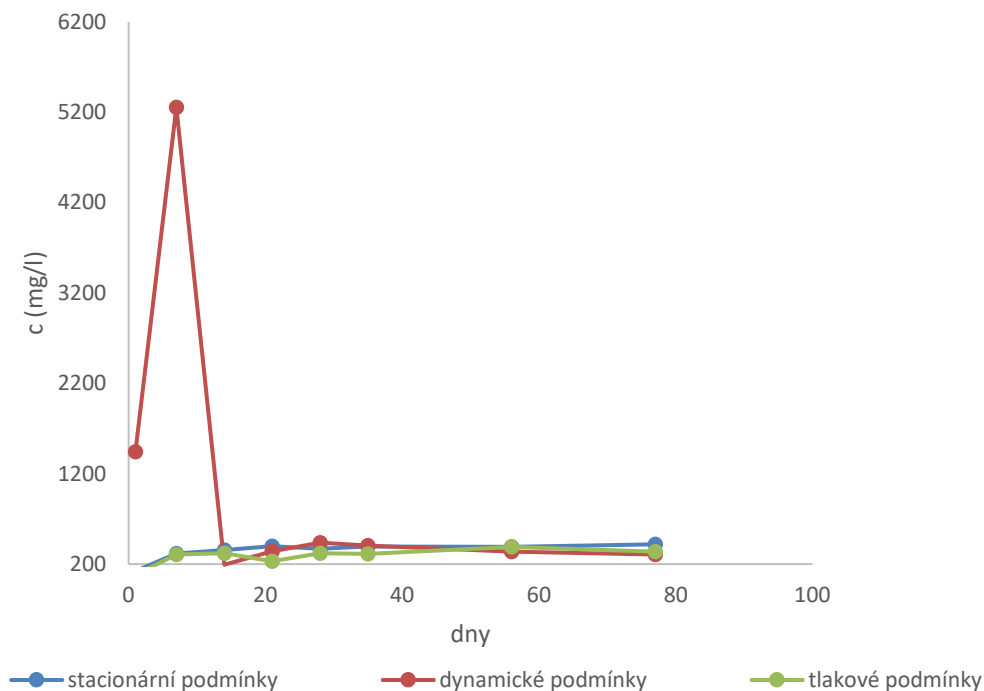


Obrázek 37: NPK YARA v různých vodách pro fosforečnany za tlakových podmínek.

5.2.5 Porovnání různých experimentálních podmínek

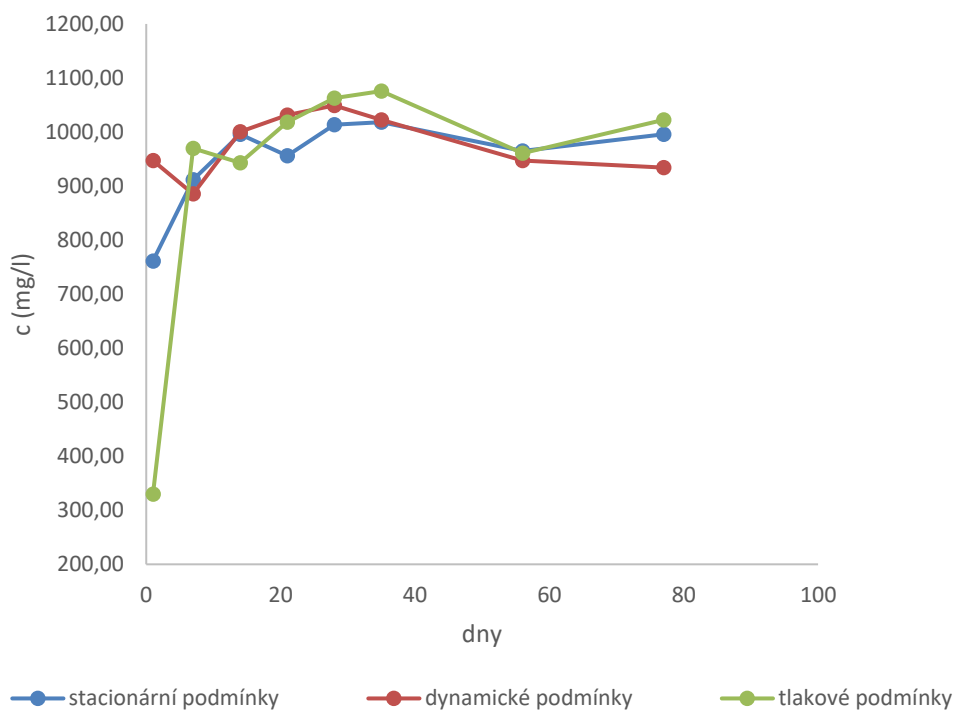
Pro porovnání různých experimentálních podmínek byly do grafů dány jednotlivé vzorky hnojiv a jejich koncentrace v destilované vodě za stacionárních, dynamických a tlakových podmínek. Rozdíl mezi těmito třemi experimentálními podmínkami nebyl patrný v žádném ze vzorků, k vyššímu uvolňování fosforečnanů do destilované vody docházelo pouze za dynamických podmínek, a to u tří vzorků NPK. viz Obr. 40 a přílohy 53-56.

Amonné ionty



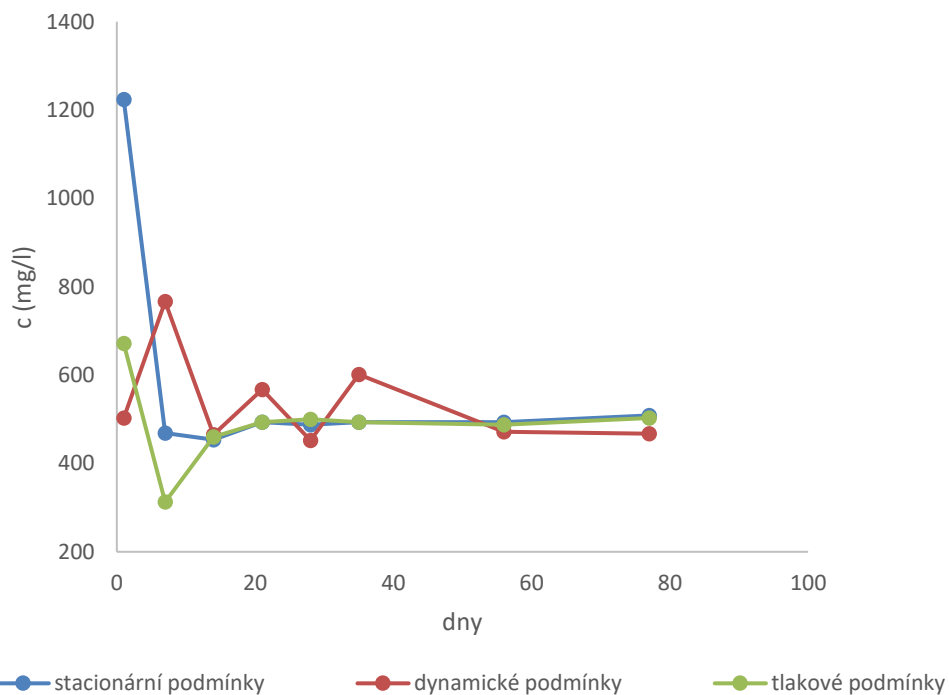
Obrázek 38: NPK YARA za různých experimentálních podmínek pro amonné ionty.

Dusičnanové ionty



Obrázek 39: NPK YARA za různých experimentálních podmínek pro dusičnany.

Fosforečné ionty



Obrázek 40: NPK YARA za různých experimentálních podmínek pro fosforečnany.

5.2.6 Koncentrace dusičnanových iontů

Koncentrace uvolňovaných dusičnanových iontů především za stacionárních a tlakových podmínek byla u všech vzorků s výjimkou vzorku NPK YARA velmi nízká. Toto chování bylo zaznamenáno u všech druhů extrakčních činidel a za všech experimentálních podmínek. Možným důvodem pro toto chování vzorků by mohlo být přecházení dusičnanových iontů na jiné formy dusíku. Přechod dusičnanů až na plynné formy dusíku je označován jako denitrifikace. Denitrifikaci ve vzorku NPK 2 nasvědčuje jak úbytek koncentrace dusičnanů, tak výskyt plísň (jako denitrifikačního mikroorganismu) a tvorba bublinek plynu. Zmiňovaná plíseň byla ovšem pozorovatelná pouze u vzorku s destilovanou vodou. Bublínky plynu byly u tohoto vzorku pozorované ve všech extrahovadlech.

U zbylých vzorků hnojiv je úbytek dusičnanů také pozorovatelný, ovšem tvorba plísň ani bublinek plynu pozorovaná nebyla. Rozdíl v uvolňování dusičnanů nastal při dynamických podmínkách, kdy u vzorků NPK 1 a NPK 2 neklesla jejich koncentrace až pod měřitelnost metody tak jako při zbylých podmínkách. Důvodem může být vyšší navážka vzorků hnojiv pro tento experiment.

6 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo stanovování uvolňování živin a to amonných, dusičnanových a fosforečných iontů, a tím i ověření pomalého uvolňování živin z upravených hnojiv. Vzorky sedmi hnojiv byly naváženy, poté k nim bylo přidáno dané množství extrahovadla (různých typů vod). Destilovaná voda byla použita jako srovnávací činidlo s vodami běžně používanými pro závlahu, jako je voda pitná a atmosférická. Takto připravené vzorky byly vystaveny různým podmínkám. Byly ponechány stát (stacionární experiment), dány na třepačku (dynamický experiment), a byly zasypány vrstvou křemenného písku (tlakový experiment). V pravidelných intervalech docházelo k odebrání vzorků a stanovování obsahu jednotlivých živin. Celková doba měření uvolňování živin byla 77 dnů, po uplynutí 35 dnů byly intervaly měření prodlouženy na tři týdny.

Nejprve bylo porovnáno uvolňování živin z jednotlivých hnojiv v různých extrakčních podmínkách. Dusičnany byly nejlépe uvolňovány z hnojiva NPK YARA, a to ve všech druzích extrahovadel a za všech podmínek měření. Jejich koncentrace se pohybovaly kolem 1000 mg/l. Za dynamických podmínek dosáhly vyšších koncentrací dusičnanů i hnojiva NPK 1 kolem 300 mg/l a NPK 2 kolem 480 mg/l.

U amonných iontů bylo prokázáno zpomalené uvolňování živin, a to u dvou hnojiv N (močovina) a N 1 a to při tlakových a stacionárních podmínkách. U hnojiva N (močovina) se maximální uvolněná koncentrace amonných iontů pohybovala v řádech 40 mg/l, u hnojiva N 1 to byla koncentrace 400-500 mg/l. Celkově nejvyšší koncentrace uvolněných amonných iontů dosáhlo hnojivo NP AMOFOS, jehož koncentrace se pohybovala kolem 500 mg/l.

Fosforečnany nejlépe uvolňovala hnojiva NP AMOFOS a NP 1, a to při všech podmínkách a všech použitých rozpouštědlech. Koncentrace hnojiva NP AMOFOS dosahovala 2,5 až 2,7 g/l fosforečnanů, hnojiva NP 1 kolem 2 g/l fosforečnanů.

Dále byl porovnán vliv na rozpouštění hnojiv v různých druzích činidel. Dusičnany se obecně nejlépe uvolňovaly do destilované vody, amonné ionty se v průměru také nejlépe uvolňovaly do destilované vody, ale často byl rozdíl mezi extrahovadly velmi malý a v pár případech destilovanou vodu předčila voda atmosférická. Uvolňování fosforečnanů bylo obdobné jako uvolňování amonných iontů. Nejlépe se uvolňovaly do vody destilované a atmosférické. Jako nejlepší extrahovadlo se tedy ukázala být destilovaná voda, ačkoliv byla použita pouze pro srovnání, dále voda atmosférická a na posledním místě voda pitná. Lze tak pozorovat, že na rozpouštění hnojiv měl mimo jiné vliv obsah již přítomných iontů v přidávaných vodách.

Mezi různými extrakčními podmínkami nebyl zaznamenán markantní rozdíl, u třech vzorků NPK bylo zaznamenáno nejlepší uvolňování za dynamických podmínek, ale pouze u fosforečnanů. Statické a tlakové podmínky měly tedy na rozpouštění hnojiv jenom velmi malý vliv, dynamické podmínky měly vliv pouze na vzorky NPK při uvolňování fosforečných iontů, což je pro objektivní hodnocení pouze velmi malý počet vzorků.

Hnojivo NPK YARA si vedlo nejlépe v uvolňování dusičnanů, jejichž koncentrace dosahovala 1000 mg/l. Koncentrace amonných iontů u tohoto hnojiva dosahovala 300-350 mg/l a koncentrace fosforečnanů se pohybovala kolem 500 mg/l.

Upravované hnojivo NPK 1 uvolňovalo dusičnany pouze za dynamických podmínek. Jejich koncentrace se pohybovala kolem 200-300 mg/l. Koncentrace amonných iontů se u tohoto hnojiva pohybovala kolem 150 mg/l a koncentrace fosforečnanů kolem 250 mg/l, za všech podmínek měření. Oproti své neupravené variantě tak uvolňovala poloviční až třetinové koncentrace jednotlivých živin.

Hnojivo s úpravou pouze za použití polyakrylátu draselného NPK 2 dusičnany uvolňovalo také jen za dynamických podmínek, a to v koncentracích zhruba 300 mg/l. Amonné ionty uvolňovalo podobně jako hnojivo NPK 1, jejich koncentrace se také pohybovala kolem 100 až 150 mg/l. Koncentrace fosforečnanů byla také podobná hnojivu NPK 1, pohybovala se kolem 250 mg/l. V tomto vzorku hnojiva se na povrchu přidané destilované vody objevila plíseň, v ostatních vodách včetně destilované se objevily bublinky plynu. Může to značit denitrifikační procesy, kterým nasvědčuje také prudký úbytek dusičnanových iontů ve stacionárních a dynamických podmínkách a vznikající bublinky plynu.

NP AMOFOS se ukázalo být nejlepším ze všech testovaných hnojiv co se týče uvolněné koncentrace amonných i fosforečných iontů. Koncentrace amonných iontů se pohybovala kolem 600 mg/l, a to především za stacionárních a tlakových podmínek. Koncentrace fosforečnanů se pohybovala v řádech 2,5-2,7 g/l. Koncentrace dusičnanů prudce klesla pod měřitelnost metody, tedy pod 0,5 mg/l.

NP 1, tedy upravené hnojivo NP AMOFOS, bylo v uvolňování svých živin hned za svou neupravenou variantou. Koncentrace amonných iontů u tohoto hnojiva dosahovala 450 mg/l, fosforečnanů 2 g/l. Koncentrace dusičnanů byla pozorována obdobně jako u neupravované verze hnojiva.

N (močovina) je vzorkem hnojiva, u kterého bylo prokázáno pomalé uvolňování amonných iontů, ačkoliv bylo jen v nízkých koncentracích, dosahujících maximálně 40 mg/l. V prvních pár dnech došlo k jeho úplnému rozpuštění, přesto se amonné ionty do extrakčních činidel uvolňovaly postupně. Při uvolňování dusičnanů si vedlo obdobně jako předchozí dvě hnojiva.

Hnojivo N 1 jako jediné z testovaných hnojiv uvolňovalo amonné ionty postupně a v koncentracích srovnatelných s jinými testovanými hnojivy. Maximální koncentrace uvolněných amonných iontů u tohoto hnojiva dosahovala 400-500 mg/l, což je zhruba desetinásobek jeho neupravované varianty. Pokrytí základního močovinného hnojiva N (močovina) vrstvou směsi polyakrylátu draselného s kyselinou citronovou a kukuřičným škrobem tak zabránila rychlému rozpuštění základního hnojiva a umožnila jeho postupné uvolňování do extrakčních činidel.

Pomalé uvolňování živin (amonných iontů) tedy bylo prokázáno u dvou vzorků hnojiv, a to u hnojiva s obsahem močoviny a jeho upravené varianty pomocí směsi kukuřičného škrobu, kyseliny citronové a polyakrylátu draselného. Byla tak prokázána účinnost tohoto typu úpravy u vzorku s obsahem močoviny.

Hnojiva s pomalým uvolňováním mohou mít velký přínos pro zemědělství a pro ochranu složek životního prostředí. Mohou zmírnit nadměrné hnojení a s tím spojené uvolňování živin nespotřebovaných rostlinami do okolního prostředí. Hnojiva spojená se superabsorpčními polymery mohou kromě postupného dávkování živin dodávat rostlinám i vodu zadržanou ve své struktuře, jejíž nedostatek je v mnoha částech planety velmi aktuálním problémem. Otázkou je také používání polyakrylátu draselného v hnojivech v kontextu jeho biodegradability. Polní studie polyakrylátů používaných pro zapouzdření SRFs [72] prováděná na rýžových a pšeničných polích neprokázala narušení půdních mikroorganismů a nezaznamenala negativní vliv testovaných polymerů na životní prostředí. Studie [46] zmíněná v kapitole 2.4.1.2 v polních pokusech prokázala rozklad polyakrylátu draselného pomocí mikroorganismů. Úspěšnou aplikací škrobového zapouzdření na hnojiva na bázi močoviny s prokázaným zadržováním živin se zabývají například studie [73, 74]. Tyto ale nepoužívají směsi škrobu a polymerů. Jiné studie se zabývají vlivem různých druhů škrobu použitých na zapouzdření hnojiv s pomalým uvolňováním na životní prostředí. Všechny se ale shodují na nutnosti dalších studií [47]. V každém případě je nutný další výzkum zaměřený na zdokonalení technologie výrob SRFs, na dopady používání SRFs a látek umožňujících zadržování živin na životní prostředí.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] YAHAYA, Sharhabil Musa, Aliyu Ahmad MAHMUD, Mustapha ABDULLAHI a Abdurrashid HARUNA. Recent advances in the chemistry of N, P, K as fertilizer in soil – A review. *Pedosphere* [online]. 2022. ISSN 1002-0160. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.pedsph.2022.07.012>
- [2] UHLÍŘ ZDENĚK a SOCHA JAROMÍR. *Agrochemie*. Pardubice: VŠCHT, 1992.
- [3] KLÍR JAN, KUNZOVÁ EVA a ČERMÁK PAVEL. Rámcová metodika výživy rostlin a hnojení. *Výzkumný ústav rostlinné výroby, v.v.i.* 2008.
- [4] VEČEŘA ZDENĚK. *Chemie pro všechny*. 1. vyd. B.m.: Státní nakladatelství technické literatury, 1990.
- [5] ING. ŠKARPA PETR, Prof. Ing. Richter Rostislav PH.D. a Doc. Ing. Ryant Pavel, Ph.D DRSC. Mimokořenová výživa je součástí systému hnojení rostlin. *Agromanual.cz*. 20. duben 2015.
- [6] www.mojehnojiva.cz.
- [7] HOWE, Julie A. a A. Peyton SMITH. The soil habitat. *Principles and Applications of Soil Microbiology, Third Edition* [online]. 2021, 23–55 [vid. 2023-03-17]. Dostupné z: doi:[10.1016/B978-0-12-820202-9.00002-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820202-9.00002-2)
- [8] PILEGAARD KIM. Processes regulating nitric oxide emissions from soils. *PubMed*. 2013.
- [9] TORGNY NÄSHOLM, KNUT KIELLAND a ULRIKA GANETEG. Uptake of organic nitrogen by plants. *New Phytologist*. 2009, 182(1), 31–48.
- [10] MRÁZ JAROSLAV. *Proč ne společně inhibitor ureázy a inhibitor nitrifikace*. 7. prosinec 2018.
- [11] SANDERSON THOMAS R. Nitrogen. *Britannica*.
- [12] MOHLOVÁ KRISTÝNA. *Biologická fixace molekulárního dusíku vybranými půdními sinicemi*. 2005.
- [13] THE EDITORS OF ENCYCLOPEDIA. *Nitrogen fixation*. 2023.
- [14] GINLEY, David S a David CAHEN. *Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability* [online]. Cambridge: Cambridge University Press, 2011. ISBN 9781107000230. Dostupné z: doi:[DOI: 10.1017/CBO9780511718786](https://doi.org/10.1017/CBO9780511718786)
- [15] SINGH, S., A. ANIL, V. KUMAR, D. KAPOOR a S. SUBRAMANIAN. Nitrates in the environment: A critical review of their distribution, sensing techniques, ecological effects and remediation. *Chemosphere* [online]. 2022 [vid. 2023-04-16]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131996>
- [16] FINCH, H J S, A M SAMUEL a G P F LANE. 4 - Fertilisers and manures. In: H J S FINCH, A M SAMUEL a G P F LANE, ed. *Lockhart & Wiseman's Crop Husbandry Including Grassland (Ninth Edition)* [online]. Ninth Edition. B.m.: Woodhead Publishing, 2014, Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, s. 63–91. ISBN 978-1-78242-371-3. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1533/9781782423928.1.63>
- [17] *Amonifikace*. 13. září 2021.
- [18] Forms of Nitrogen in the Soil. *Plant and Soil Sciences eLibrary*.
- [19] WARD, Bess B. Nitrification: An Introduction and Overview of the State of the Field.

- In: *Nitrification* [online]. B.m.: John Wiley & Sons, Ltd, 2011, s. 1–8. ISBN 9781683671169. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1128/9781555817145.ch1>
- [20] RALLS ERIC. *Why is Nitrogen Cycle so Important*.
- [21] HORÁKOVÁ MARTINA. *Analytika vody*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2003.
- [22] Vyhláška č. 309/2021 Sb. Vyhláška o odběrech a chemických a biologických rozborech vzorků hnojiv. 2021. Česká republika.
- [23] Vyhláška č. 70/2018 Sb. 70/2018 Sb. 2018. Česká republika.
- [24] Vyhláška č. 275/2004 Sb. 275/2004 Sb. 2004. Česká republika.
- [25] *Nitrate and Nitrite in Drinking-water*. Geneva: WHO. 2016
- [26] *Vyhláška č. 252/2004 Sb.* 2004
- [27] LISKOVÁ DAGMAR. *Dusičnany v zelenině*. Zlín, 2012. UTB Zlín.
- [28] MWENDE MUINDI ESTHER. Understanding Soil Phosphorus. *International Journal of Plant & Soil Science*. 2019.
- [29] HARMAN BRETT. *The Major Role of Phosphorus in Plant Growth and Productivity*. 2017.
- [30] *Projevy nedostatku a nadbytku živin v půdě*. 9. červen 2021.
- [31] *Dvojitý superfosfát: vzorec, vlastnosti, složení, návod k použití pro hnojení půdy*. 2. květen 2019.
- [32] HLUŠEK JAROSLAV. *Minerální hnojiva - fosforečná*. 23. leden 2004.
- [33] HAVLÍK MAREK RUDOLF. *Fosforečná hnojiva na bázi obnovitelných zdrojů*. Pardubice, 2011. Univerzita Pardubice.
- [34] RICHARDSON, Alan E a Richard J SIMPSON. Soil Microorganisms Mediating Phosphorus Availability Update on Microbial Phosphorus. *Plant Physiology* [online]. 2011, 156(3), 989–996. ISSN 0032-0889. Dostupné z: doi:10.1104/pp.111.175448
- [35] MOLLA, M A Z, A A CHOWDHURY, A ISLAM a S HOQUE. Microbial mineralization of organic phosphate in soil. *Plant and Soil* [online]. 1984, 78(3), 393–399. ISSN 1573-5036. Dostupné z: doi:10.1007/BF02450372
- [36] BAJEROVÁ EVA. Fosfor v půdě. *Agromanual.cz*. 20. listopad 2020.
- [37] Fosfor. *Vysoká škola báňská*.
- [38] MIKULA K, IZYDORCZYK G, SKRZYPCZAK D, MIRONIUK M, MOUSTAKAS K, WITEK-KROWIAK A a CHOJNACKA K. *Controlled release micronutrient fertilizers for precision agriculture - A review*. 2019.
- [39] SINGH, Rana Pratap, Sanjeev KUMAR, Manish SAINGER, Poonam A SAINGER a Deepti BARNAWAL. Eco-friendly Nitrogen Fertilizers for Sustainable Agriculture. In: Amitava RAKSHIT, Purushothaman Chirakuzhyil ABHILASH, Harikesh Bahadur SINGH a Subhadip GHOSH, ed. *Adaptive Soil Management : From Theory to Practices* [online]. Singapore: Springer Singapore, 2017, s. 227–246. ISBN 978-981-10-3638-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-10-3638-5_11
- [40] TRENKEL M.E. *Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Efficiency in Agriculture*. 2. vyd. Paříž: IFA, 2010.
- [41] KAMALDEEP BURRA. Slow release fertilizers. *ABC of Agri*. 19. leden 2018.
- [42] MIGNON, Arn, Nele DE BELIE, Peter DUBRUEL a Sandra VAN VLIERBERGHE. Superabsorbent polymers: A review on the characteristics and applications of synthetic,

- polysaccharide-based, semi-synthetic and ‘smart’ derivatives. *European Polymer Journal* [online]. 2019, 117, 165–178. ISSN 0014-3057. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.054>
- [43] YANG FANG, CEN RUI a FENG WEIYING. Effects of Super-Absorbent Polymer on Soil Remediation and Crop Growth in Arid and Semi-Arid Areas. *MDPI*. 2020.
- [44] WANG CHUNYAN, LI MAOSONG a HE SHUANG. Effect of super absorbent polymers on cotton growth and yield in Xinjiang. *CABI*. 2012.
- [45] FALLAHI ET AL. Effect of Super Absorbent Polymer and Irrigation Deficit on Water Use Efficiency, Growth and Yield of Cotton. *Notulae Scientia Biologicae*. 2015.
- [46] OKSIŃSKA, Małgorzata P, Elżbieta G MAGNUCKA, Krzysztof LEJCUŚ, Anna JAKUBIAK-MARCINKOWSKA, Sylwia RONKA, Andrzej W TROCHIMCZUK a Stanisław J PIETR. Colonization and biodegradation of the cross-linked potassium polyacrylate component of water absorbing geocomposite by soil microorganisms. *Applied Soil Ecology* [online]. 2019, 133, 114–123. ISSN 0929-1393. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2018.09.014>
- [47] CHANNAB, Badr-Eddine, Ayoub EL IDRISSI, Mohamed ZAHOUILY, Younes ESSAMLALI a Jason C WHITE. Starch-based controlled release fertilizers: A review. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2023, 238, 124075. ISSN 0141-8130. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124075>
- [48] Inhibitory dusíku. *Moje hnojiva*.
- [49] GANETRI, Ikram, Youness ESSAMLALI, Othmane AMADINE, Karim DANOUN, Soumia ABOULHROUZ a Mohamed ZAHOUILY. Chapter 7 - Controlling factors of slow or controlled-release fertilizers. In: F B LEWU, Tatiana VOLOVA, Sabu THOMAS a Rakhimol K.R., ed. *Controlled Release Fertilizers for Sustainable Agriculture* [online]. B.m.: Academic Press, 2021, s. 111–129. ISBN 978-0-12-819555-0. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819555-0.00007-8>
- [50] SHARMA NALINI a SINGH AJAY. A REVIEW ON CHANGES IN FERTILIZERS: FROM COATED CONTROLLED RELEASE FERTILIZERS (CRFS) TO NANOCOMPOSITES OF CRFS . *International Journal of Agricultural Science and Research (IJASR)* . 2019, 9(2).
- [51] Biofertilizers. *Vedantu*. 15. březen 2023.
- [52] SKRZYPCZAK, Dawid, Katarzyna MIKULA, Grzegorz IZYDORCZYK, Rafał TAF, Aleksandra GERSZ, Anna WITEK-KROWIAK a Katarzyna CHOJNACKA. Chapter 4 - Smart fertilizers—toward implementation in practice. In: Katarzyna CHOJNACKA a Agnieszka SAEID, ed. *Smart Agrochemicals for Sustainable Agriculture* [online]. B.m.: Academic Press, 2022, s. 81–102. ISBN 978-0-12-817036-6. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817036-6.00010-8>
- [53] ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ J. *Encyklopedie hydrobiologie: výkladový slovník*. Praha: VŠCHT Praha, 2007.
- [54] TIWARI, Amit K a Dan B PAL. Chapter 11 - Nutrients contamination and eutrophication in the river ecosystem. In: Sughosh MADHAV, Shyam KANHAIYA, Arun SRIVASTAV, Virendra SINGH a Pardeep SINGH, ed. *Ecological Significance of River Ecosystems* [online]. B.m.: Elsevier, 2022, s. 203–216. ISBN 978-0-323-85045-2. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85045-2.00001-7>

- [55] What Is Eutrophication? Causes, Effects, and More. *The Earth Project*. 20. červen 2018.
- [56] *Metody obnovy eutrofizovaných nádrží*.
- [57] LANGRIDGE, Ruth a Amanda FENCL. Implications of Climate Change to Groundwater. In: Michael I GOLDSTEIN a Dominick A DELLASALA, ed. *Encyclopedia of the World's Biomes* [online]. Oxford: Elsevier, 2020, s. 438–453. ISBN 978-0-12-816097-8. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.12021-4>
- [58] PACE BELLA. *What is Groundwater Pollution, and How Can it be Prevented?* 20. únor 2023.
- [59] BUENGER JW a MAURO VF. Organic nitrate-induced methemoglobinemia. *PubMed*. 23. duben 1989.
- [60] *Nitrogen Fertilizer Found To Be a Significant Source of Air Pollution*. 2. únor 2018.
- [61] MANTHIRAM KARTHISH a GRIBKOFF ELIZABETH. Fertilizer and Climate Change. *Climate Portal*. 5. červenec 2021.
- [62] MICROPLASTICS IN FERTILISER: COMMON PRACTICE, UNKNOWN PROBLEM. *Plastic Soup Foundation*. 1. únor 2022.
- [63] YANG, Ling, Yulan ZHANG, Shichang KANG, Zhaoqing WANG a Chenxi WU. Microplastics in soil: A review on methods, occurrence, sources, and potential risk. *Science of The Total Environment* [online]. 2021, 780, 146546. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146546>
- [64] *Jakost vody pro závlahu, ČSN 75 7143*. Praha: Vydavatelství norem
- [65] KALINA MIROSLAV. *Hnojení půdy a kompostování v zahradě*. 2016.
- [66] Zákon o hnojivech, pomocných půdních látkách, rostlinných biostimulantech a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech). 156/1998 Sb. 1998. Česká republika.
- [67] Vyhláška Ministerstva zemědělství o stanovení požadavků na hnojiva. 474/2000 Sb. Česká republika.
- [68] Vyhláška o skladování a způsobu používání hnojiv. 377/2013. 2013. Česká republika.
- [69] Zákon České národní rady o ochraně zemědělského půdního fondu. 334/1992. 1992. Česká republika.
- [70] *Směrnice Rady o ochraně vod před znečištěním dusičnany ze zemědělských zdrojů*. 12. prosinec 1991
- [71] Hnojiva - Extrakce ve vodě rozpustných stopových živin v hnojivech a odstraňování organických látek z extraktů hnojiv. ČSN EN 16962. 2020. Česká republika.
- [72] DONG LIANG, CHANGWEN DU, FEI MA, YAZHEN SHEN, KE WU a JIANMIN ZHOU. *Interaction between polyacrylate coatings used in controlled-release fertilizers and soils in wheat-rice rotation fields*. 2019.
- [73] XIAO, Xiaoming, Long YU, Fengwei XIE, Xianyang BAO, Hongsheng LIU, Zhili JI a Ling CHEN. One-step method to prepare starch-based superabsorbent polymer for slow release of fertilizer. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2017, 309, 607–616. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.101>
- [74] QIAO, Dongling, Hongsheng LIU, Long YU, Xianyang BAO, George P SIMON, Eustathios PETINAKIS a Ling CHEN. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer. *Carbohydrate Polymers*

[online]. 2016, 147, 146–154. ISSN 0144-8617. Dostupné
z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.010](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.010)

8 SEZNAM ZKRATEK

CRFs – Controlled Release Fertilizers (hnojiva s kontrolovaným uvolňováním)

ČSN – chráněné označení českých technických norem

EHS – Evropské hospodářské společenství

EU – Evropská unie

NPH – nejvyšší přípustná hodnota

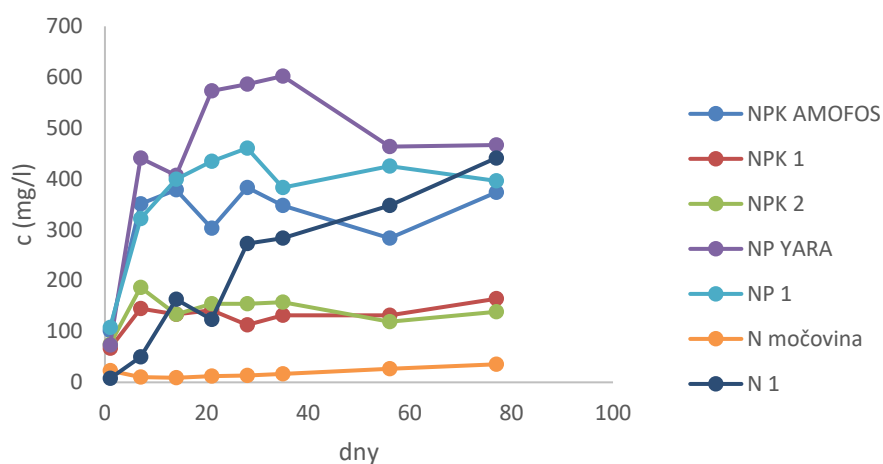
SAP – superabsorpční polymery

SRFs – Slow Release Fertilizers (hnojiva s pomalým uvolňováním)

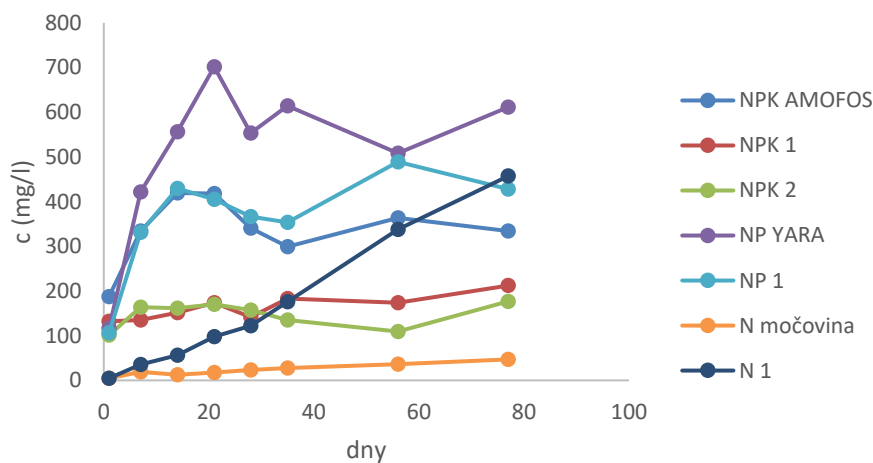
ZPF – Zemědělský půdní fond

9 PŘÍLOHY

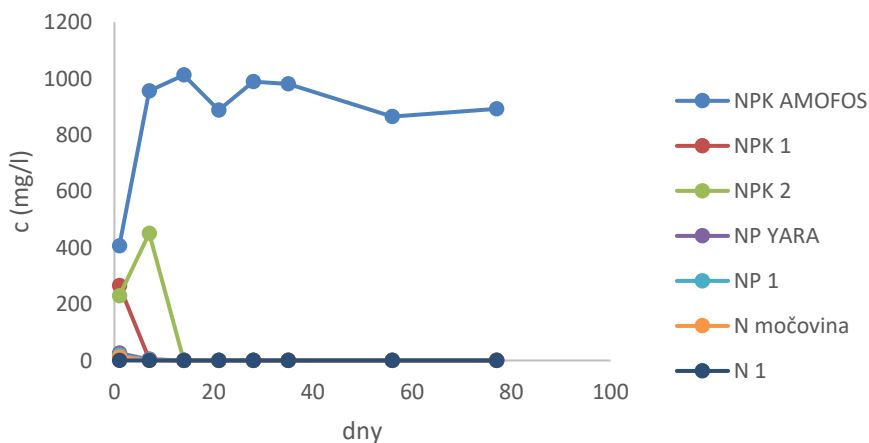
Příloha č. 1: Uvolňování amonných iontů do pitné vody za statických podmínek.



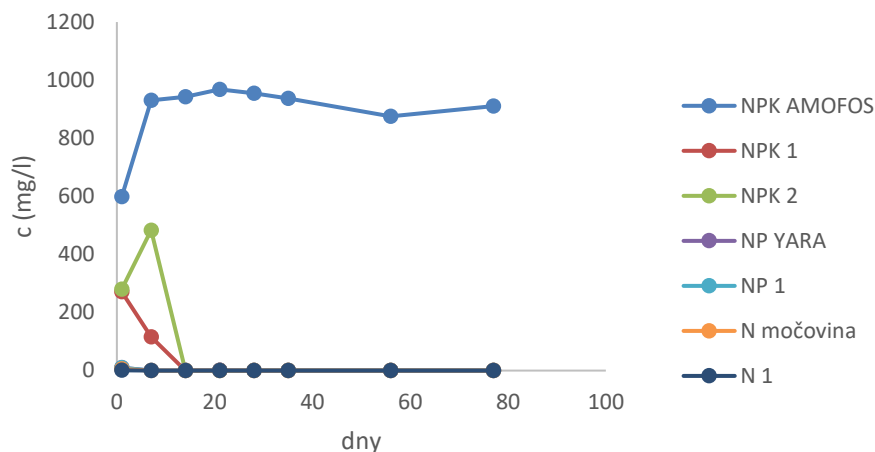
Příloha č. 2: Uvolňování amonných iontů do atmosférické vody za statických podmínek.



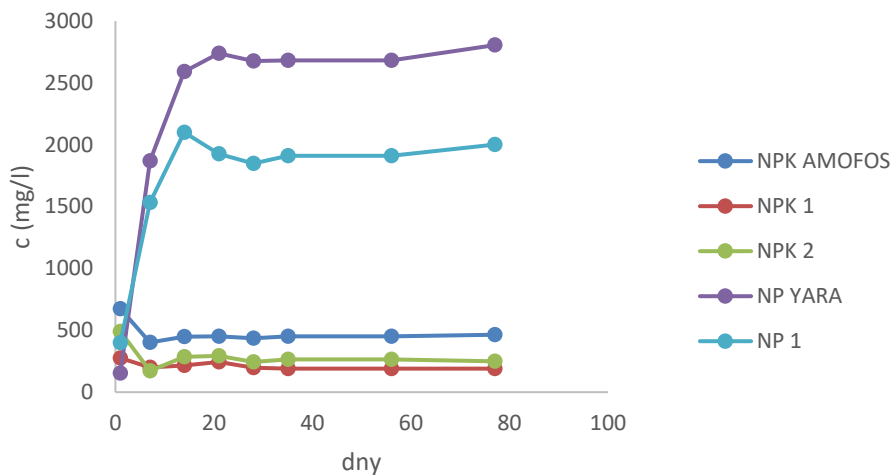
Příloha č. 3: Uvolňování dusičnanových iontů do pitné vody za statických podmínek.



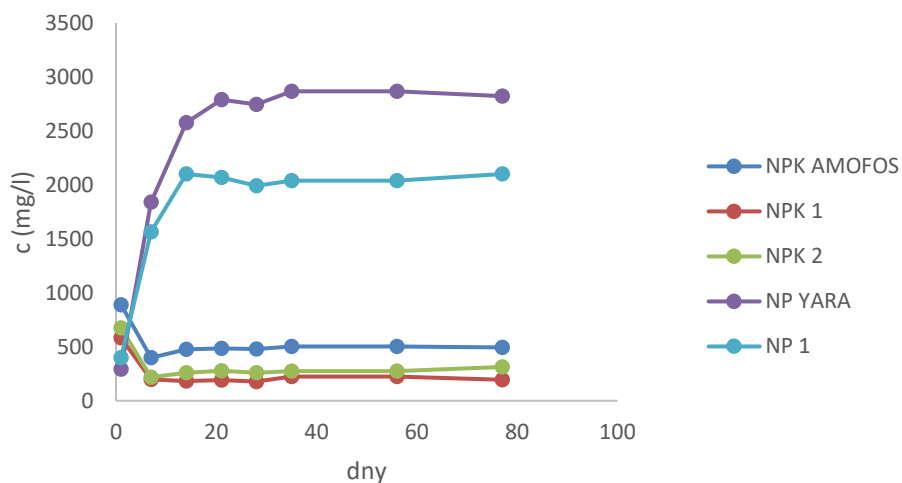
Příloha č. 4: Uvolňování dusičnanových iontů do atmosférické vody za statických podmínek.



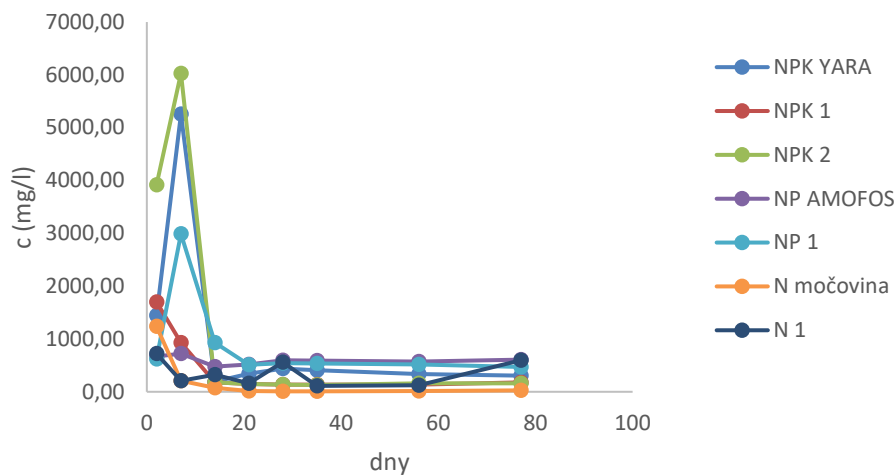
Příloha č. 5: Uvolňování fosforečných iontů do pitné vody za statických podmínek.



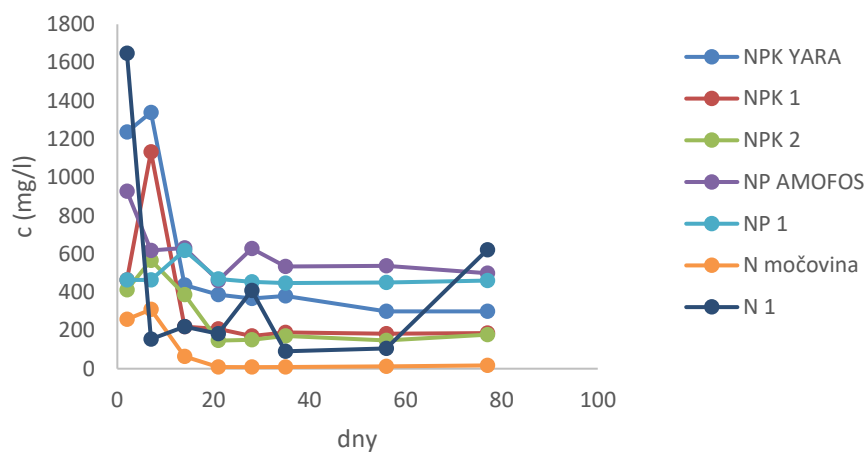
Příloha č. 6: Uvolňování fosforečných iontů do atmosférické vody za statických podmínek.



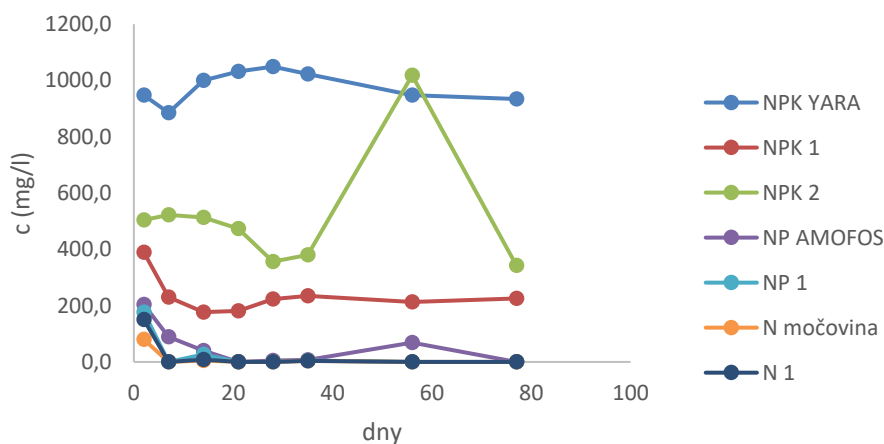
Příloha č. 7: Uvolňování amonných iontů do destilované vody za dynamických podmínek.



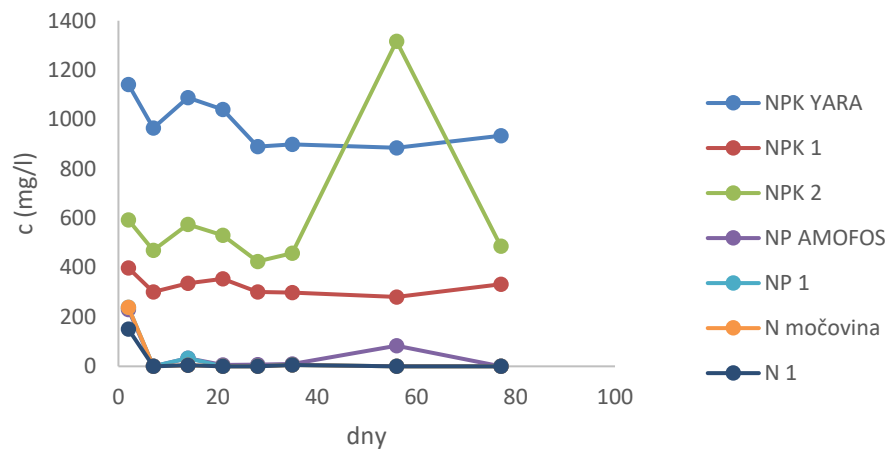
Příloha č. 8: Uvolňování amonných iontů do atmosférické vody za dynamických podmínek.



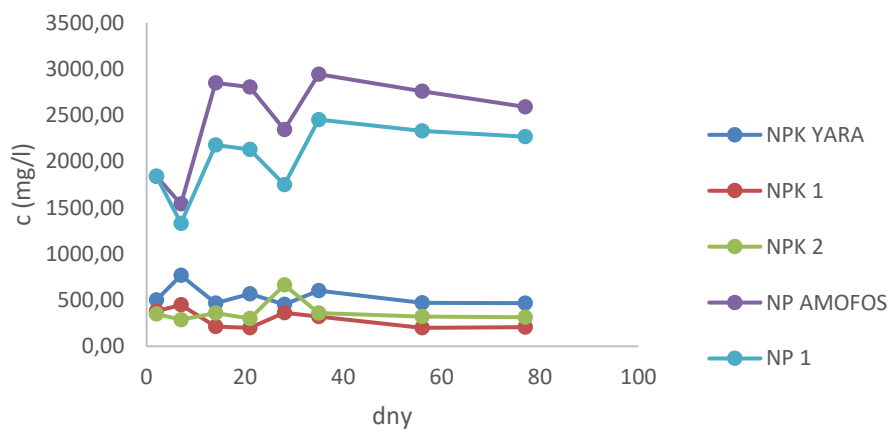
Příloha č. 9: Uvolňování dusičnanových iontů do destilované vody za dynamických podmínek.



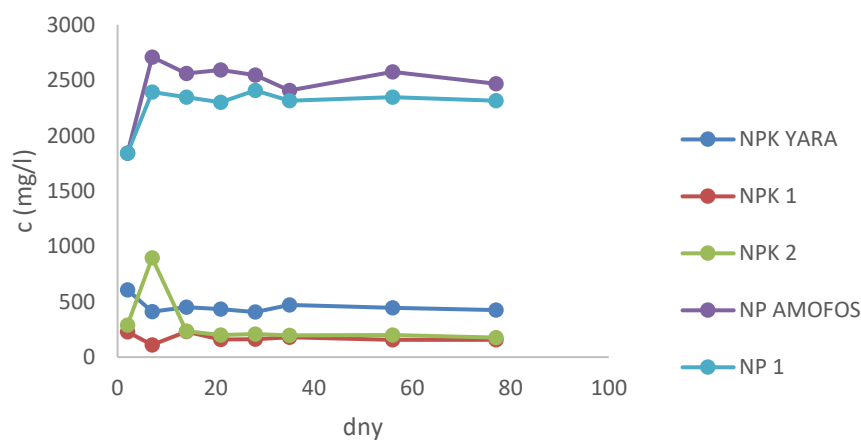
Příloha č. 10: Uvolňování dusičnanových iontů do atmosférické vody za dynamických podmínek.



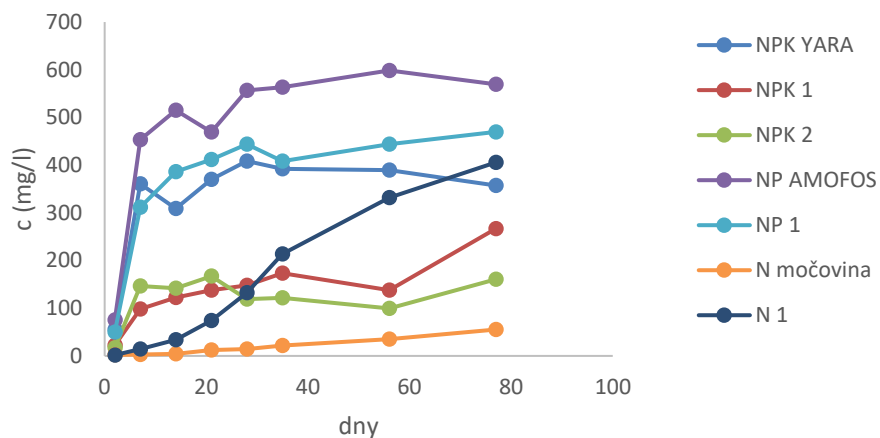
Příloha č. 11: Uvolňování fosforečných iontů do destilované vody za dynamických podmínek.



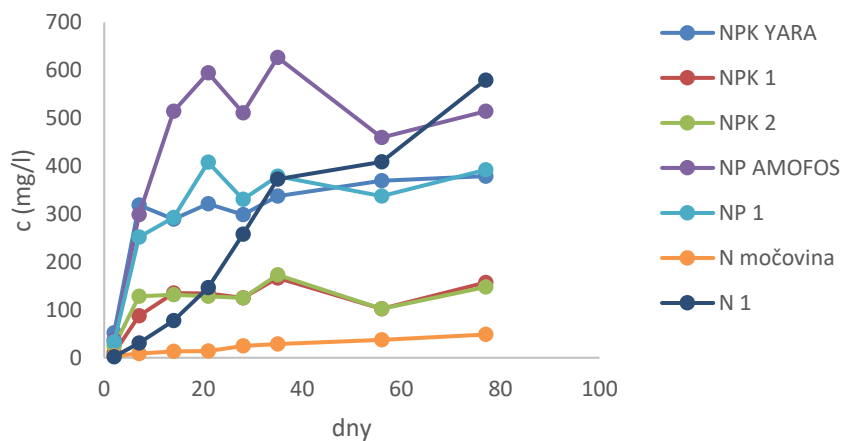
Příloha č. 12: Uvolňování fosforečných iontů do pitné vody za dynamických podmínek.



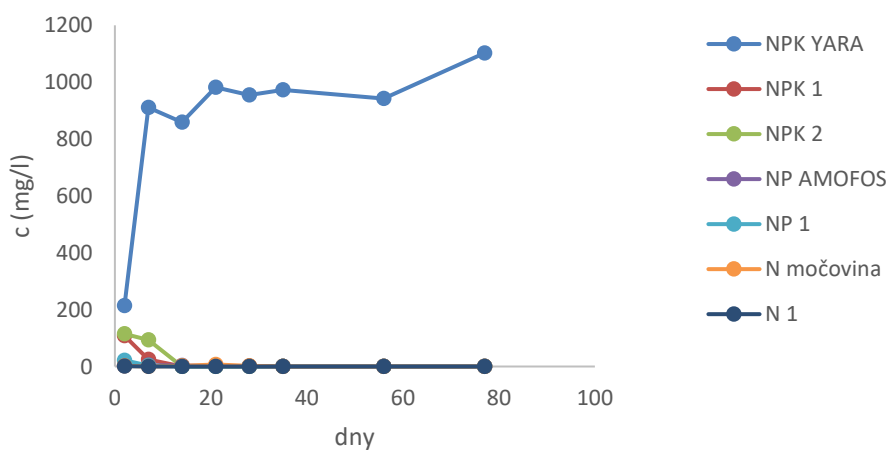
Příloha č. 13: Uvolňování amonných iontů do pitné vody za tlakových podmínek.



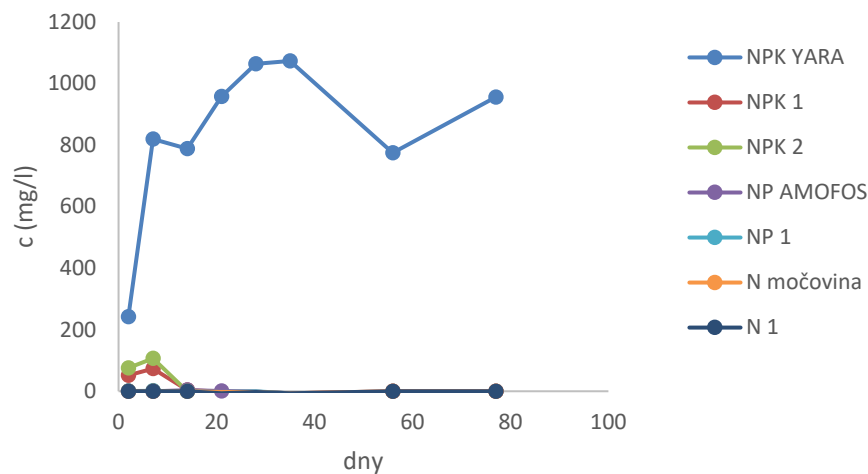
Příloha č. 14: Uvolňování amonných iontů do atmosférické vody za tlakových podmínek.



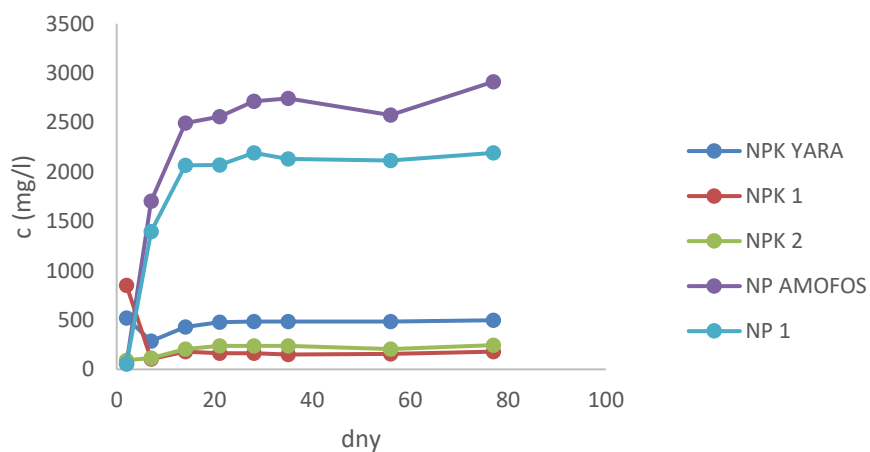
Příloha č. 15: Uvolňování dusičnanových iontů do pitné vody za tlakových podmínek.



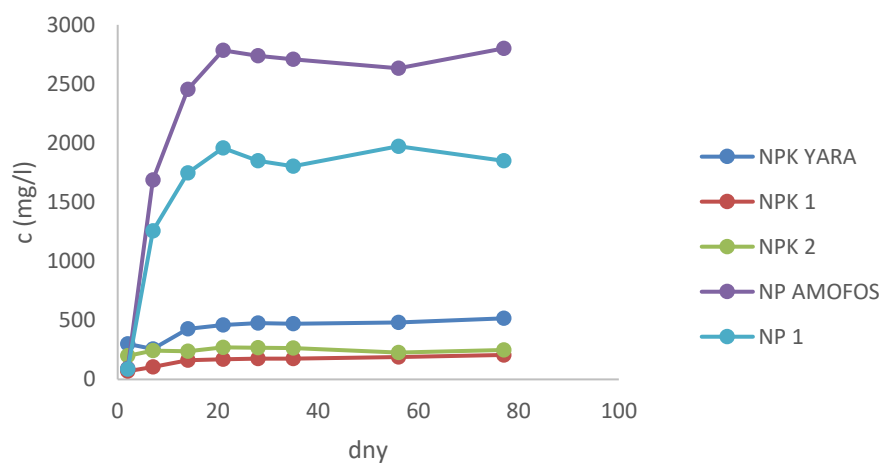
Příloha č. 16: Uvolňování dusičnanových iontů do atmosférické vody za tlakových podmínek.



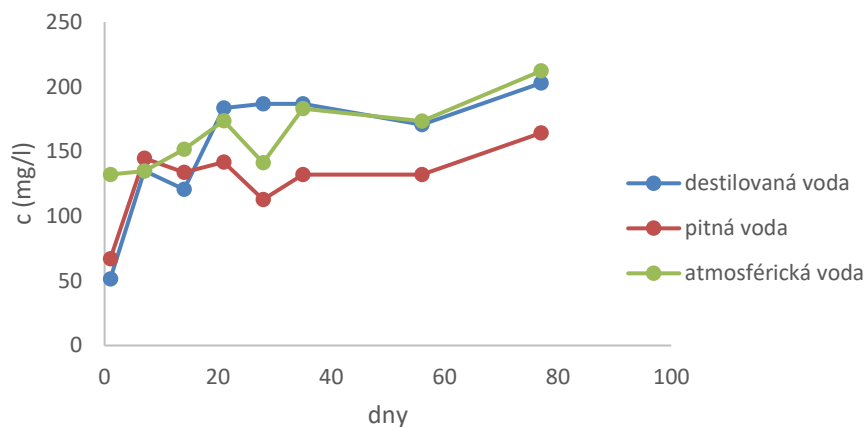
Příloha č. 17: Uvolňování fosforečných iontů do pitné vody za tlakových podmínek.



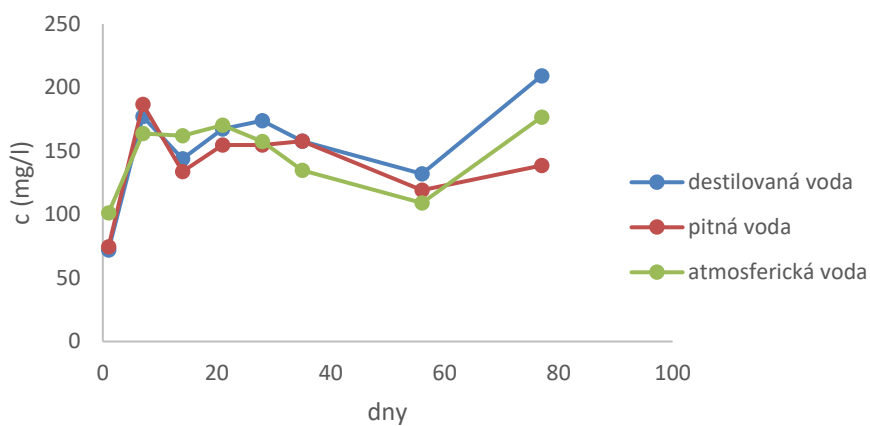
Příloha č. 18: Uvolňování fosforečných iontů do atmosférické vody za tlakových podmínek.



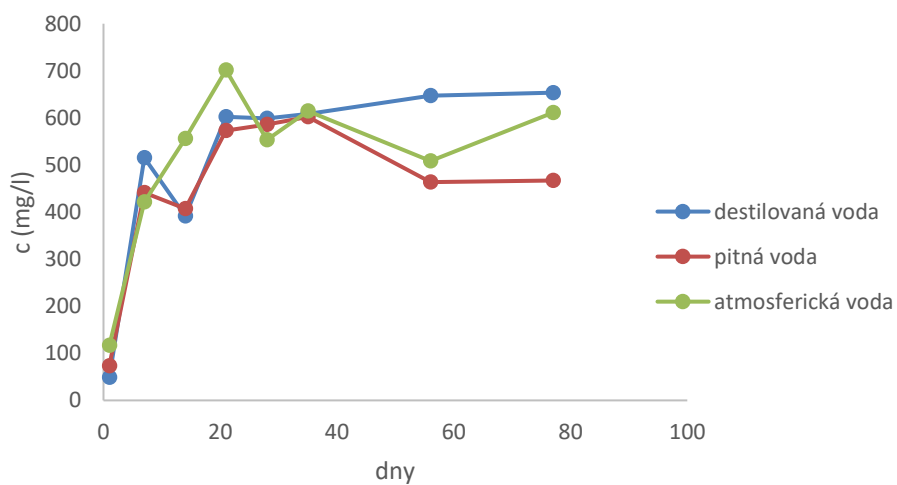
Příloha č. 19: NPK 1 v různých extrahovadlech za stacionárních podmínek pro amonné ionty.



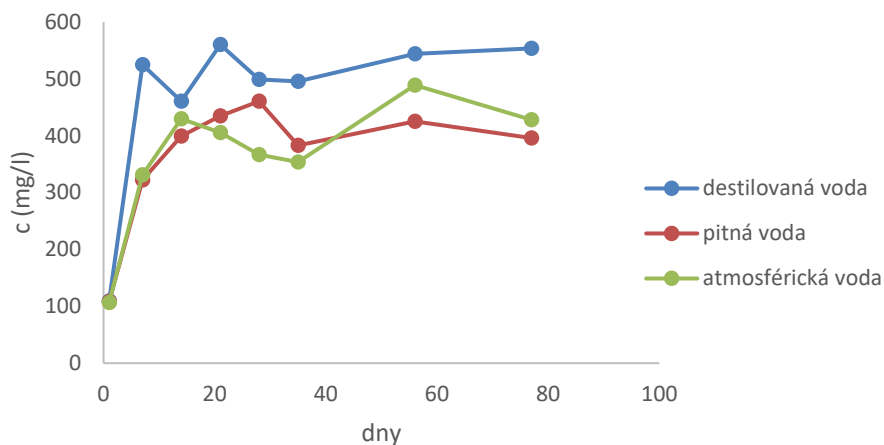
Příloha č. 20: NPK 2 v různých extrahovadlech za stacionárních podmínek pro amonné ionty.



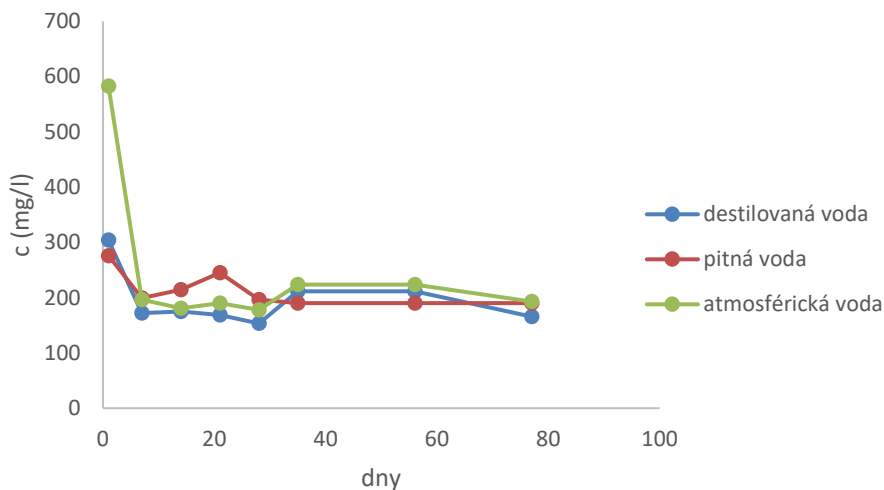
Příloha č. 21: NP AMOFOS v různých extrahovadlech za stacionárních podmínek pro amonné ionty.



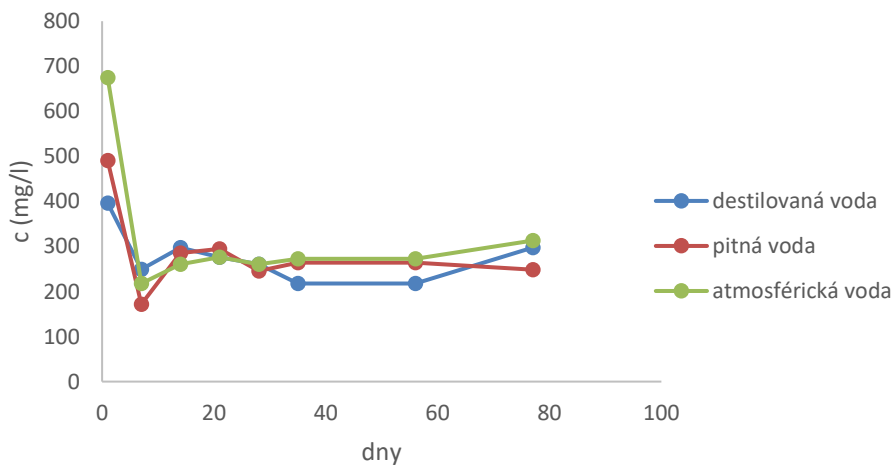
Příloha č. 22: NP 1 v různých extrahovadlech za stacionárních podmínek pro amonné ionty.



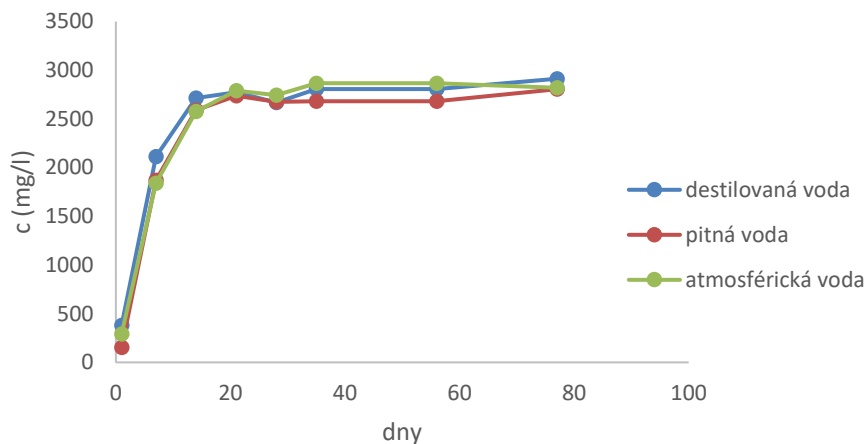
Příloha č. 23: NPK 1 v různých extrahovadlech za stacionárních podmínek pro fosforečné ionty.



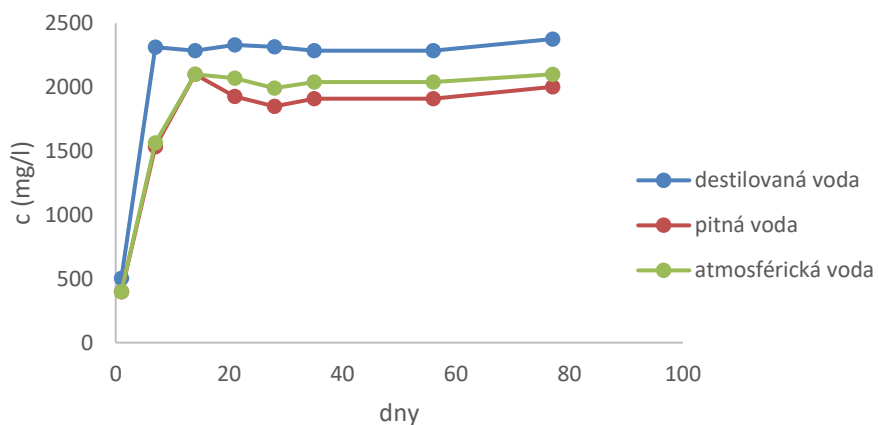
Příloha č. 24: NPK 2 v různých extrahovadlech za stacionárních podmínek pro fosforečné ionty.



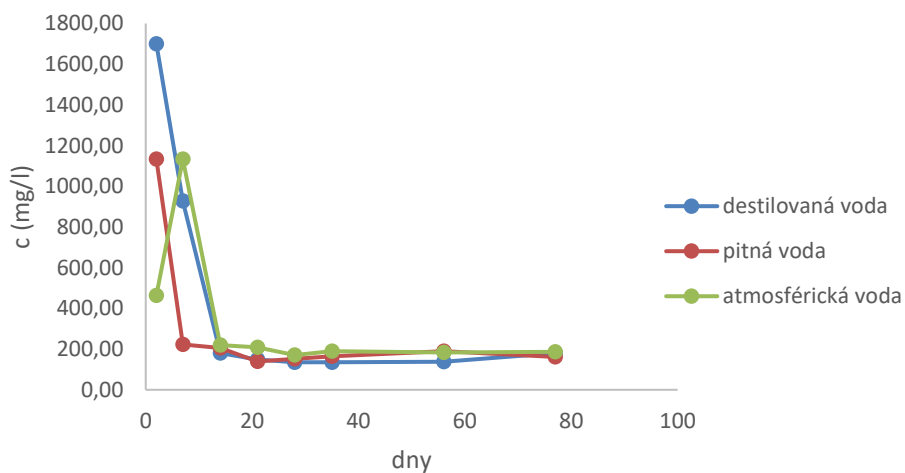
Příloha č. 25: NP AMOFOS v různých extrahovadlech za stacionárních podmínek pro fosforečné ionty.



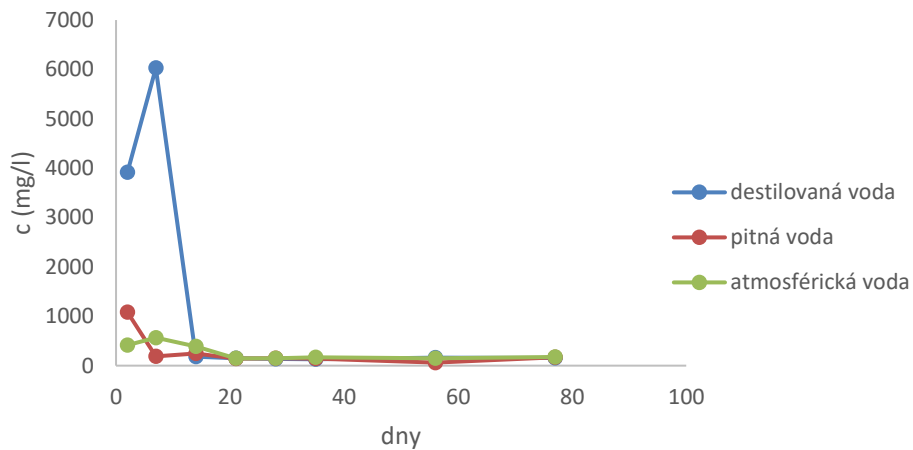
Příloha č. 26: NP 1 v různých extrahovadlech za stacionárních podmínek pro fosforečné ionty.



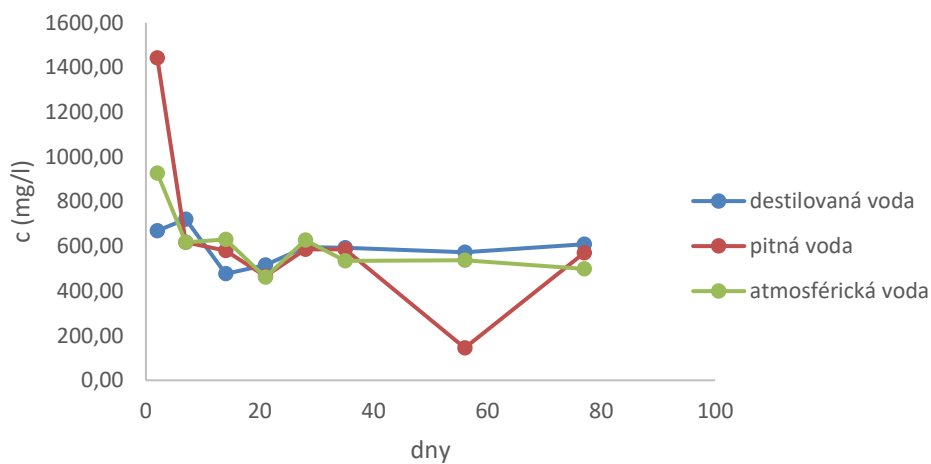
Příloha č. 27: NPK 1 v různých extrahovadlech za dynamických podmínek pro amonné ionty.



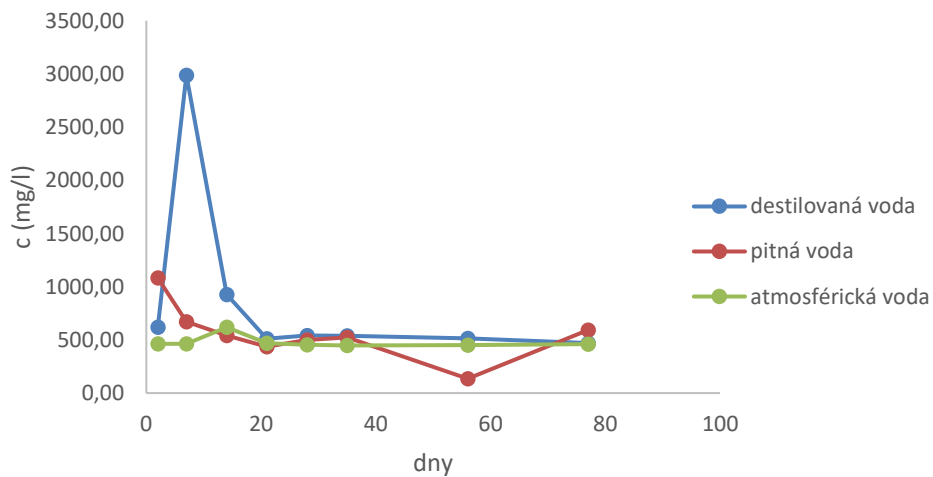
Příloha č. 28: NPK 2 v různých extrahovadlech za dynamických podmínek pro amonné ionty.



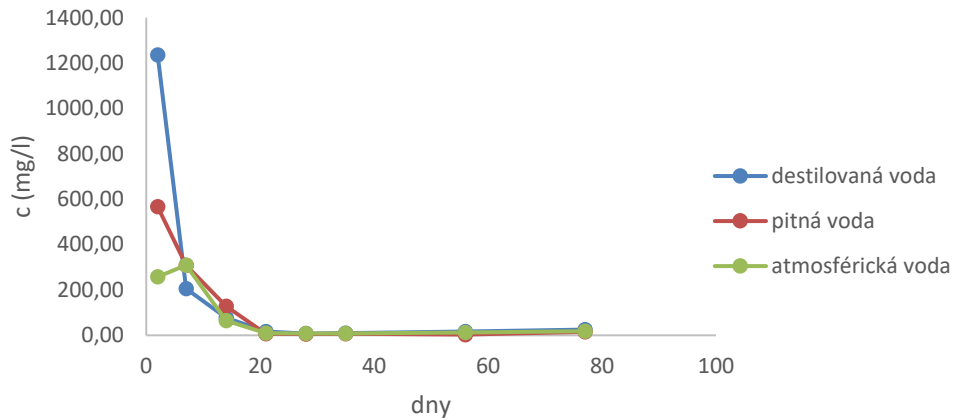
Příloha č. 29: NP AMOFOS v různých extrahovadlech za dynamických podmínek pro amonné ionty.



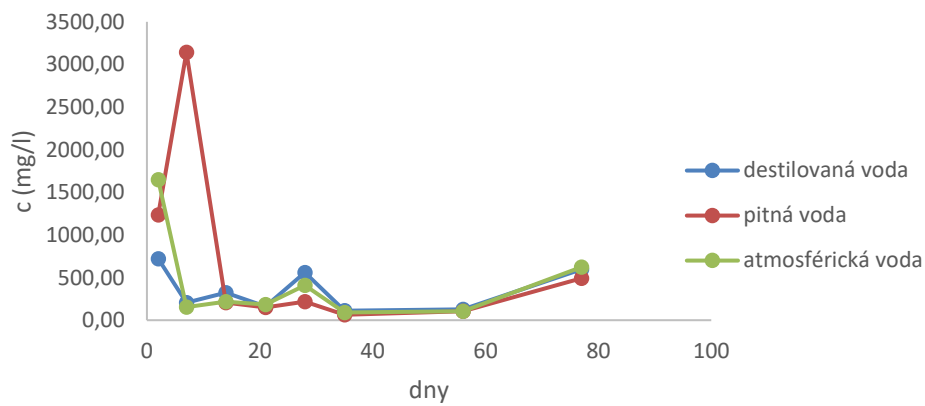
Příloha č. 30: NP 1 v různých extrahovadlech za dynamických podmínek pro amonné ionty.



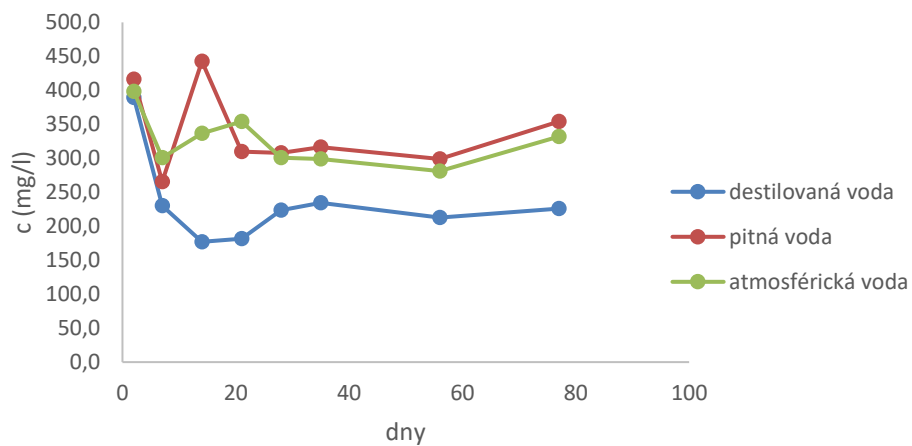
Příloha č. 31: N (močovina) v různých extrahovadlech za dynamických podmínek pro amonné ionty.



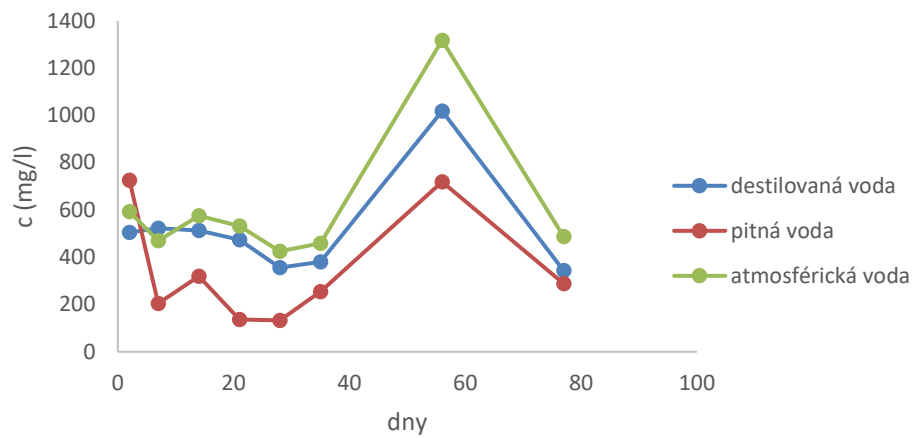
Příloha č. 32: N I v různých extrahovadlech za dynamických podmínek pro amonné ionty.



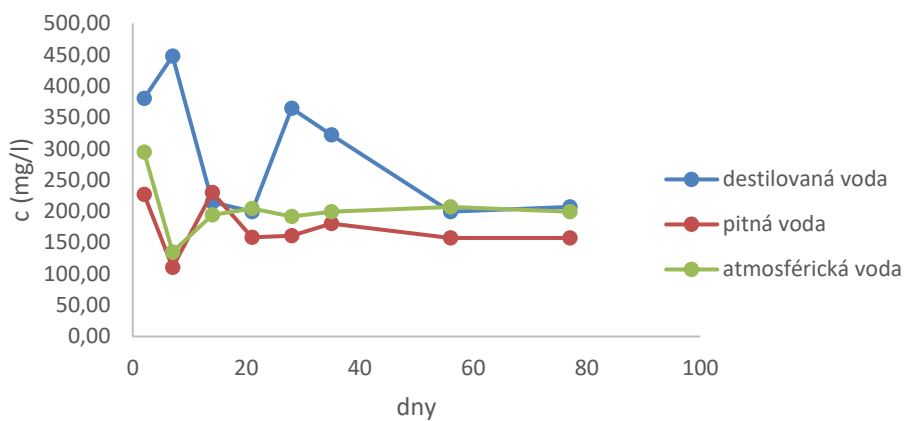
Příloha č. 33: NPK1 v různých extrahovadlech za dynamických podmínek pro dusičnanové ionty.



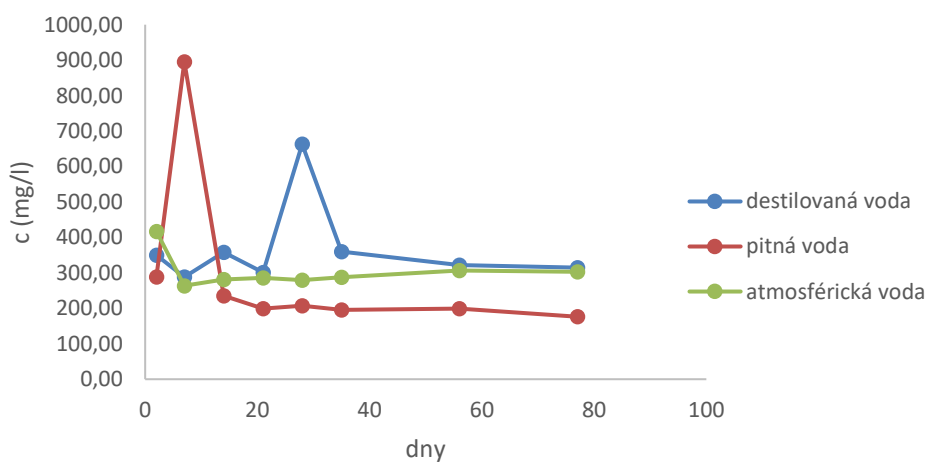
Příloha č. 34: NPK2 v různých extrahovadlech za dynamických podmínek pro dusičnanové ionty.



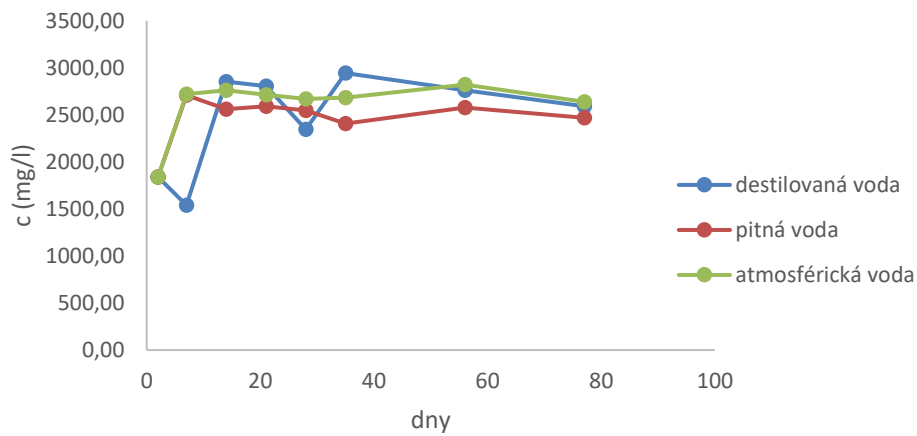
Příloha č. 35: NPK 1 v různých extrahovadlech za dynamických podmínek pro fosforečné ionty.



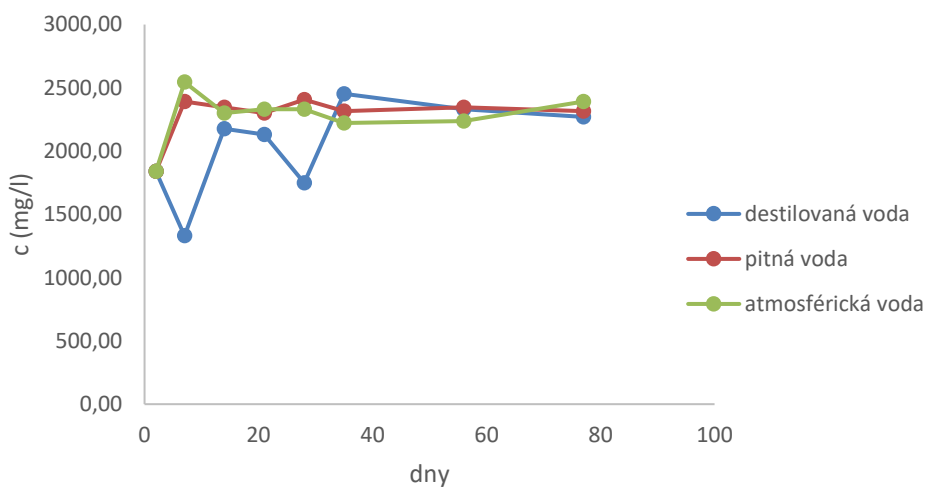
Příloha č. 36: NPK 2 v různých extrahovadlech za dynamických podmínek pro fosforečné ionty.



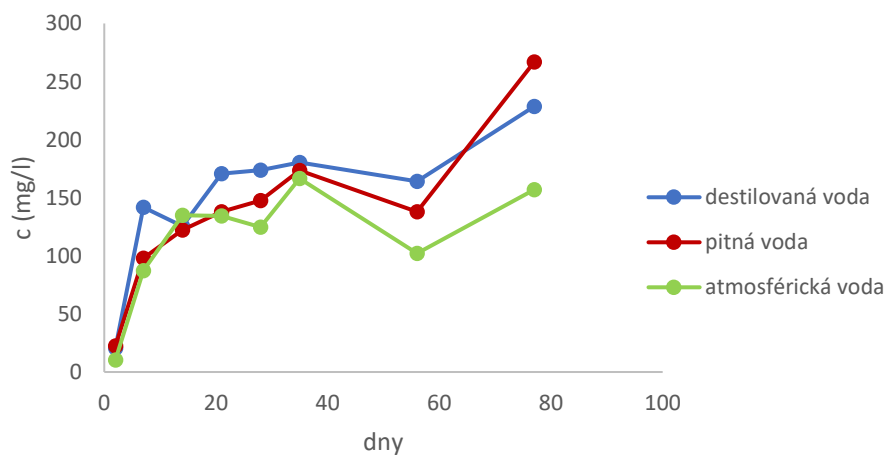
Příloha č. 37: NP AMOFOS v různých extrahovadlech za dynamických podmínek pro fosforečné ionty.



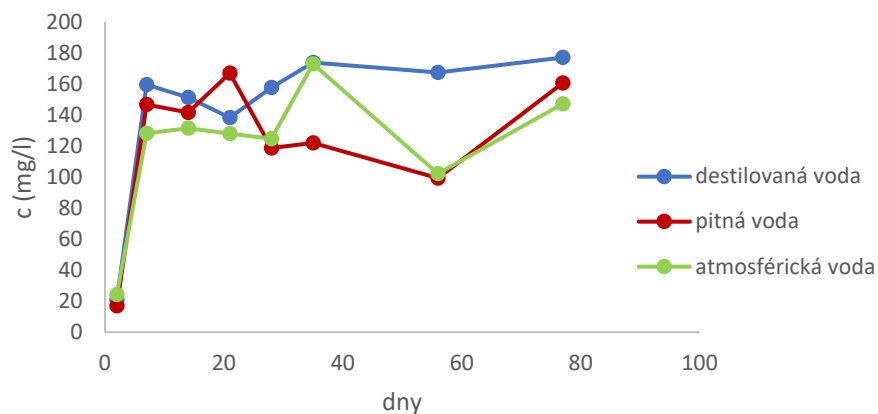
Příloha č. 38: NP 1 v různých extrahovadlech za dynamických podmínek pro fosforečné ionty.



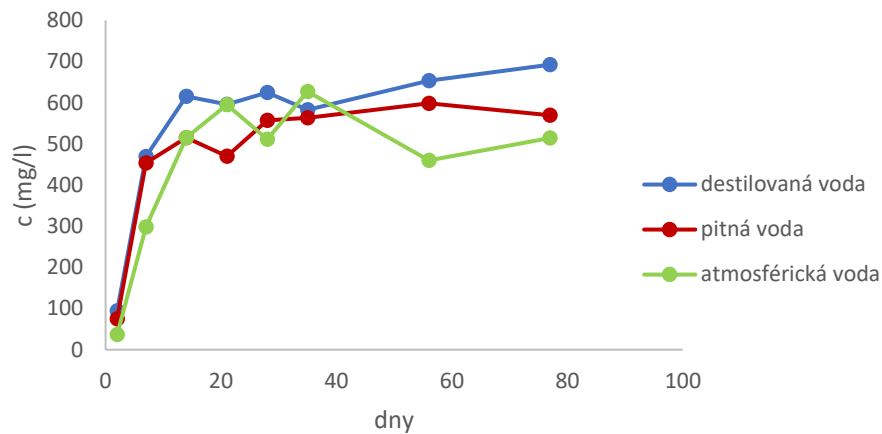
Příloha č. 39: NPK 1 v různých extrahovadlech za tlakových podmínek pro amonné ionty.



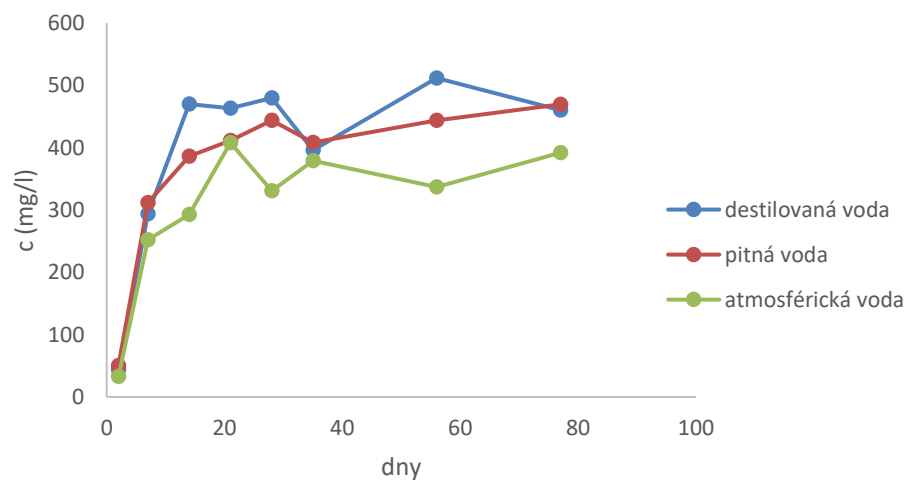
Příloha č. 40: NPK 2 v různých extrahovadlech za tlakových podmínek pro amonné ionty.



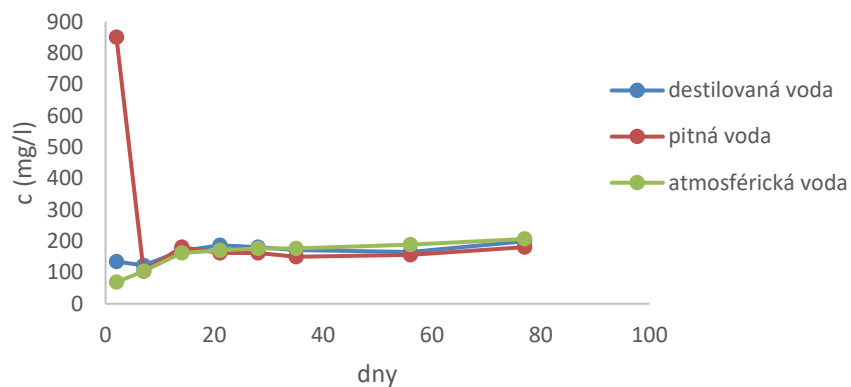
Příloha č. 41: NP AMOFOS v různých extrahovadlech za tlakových podmínek pro amonné ionty.



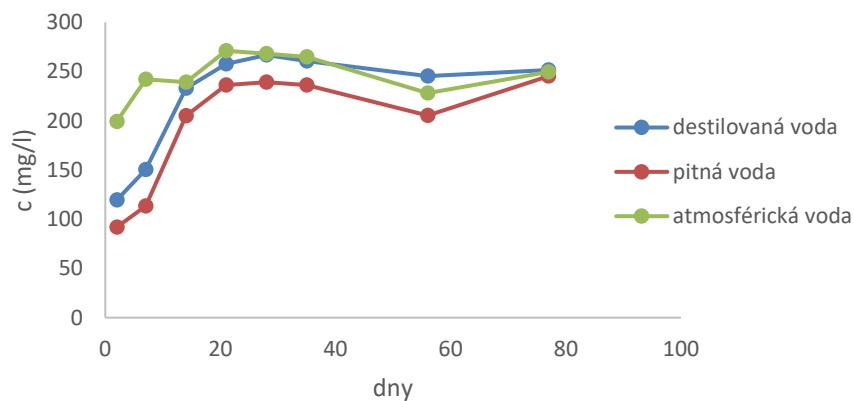
Příloha č. 42: NP 1 v různých extrahovadlech za tlakových podmínek pro amonné ionty.



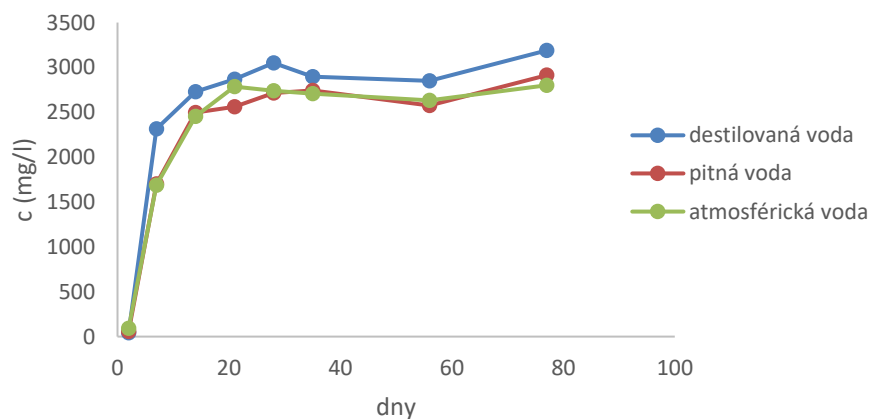
Příloha č. 43: NPK1 v různých extrahovadlech za tlakových podmínek pro fosforečné ionty.



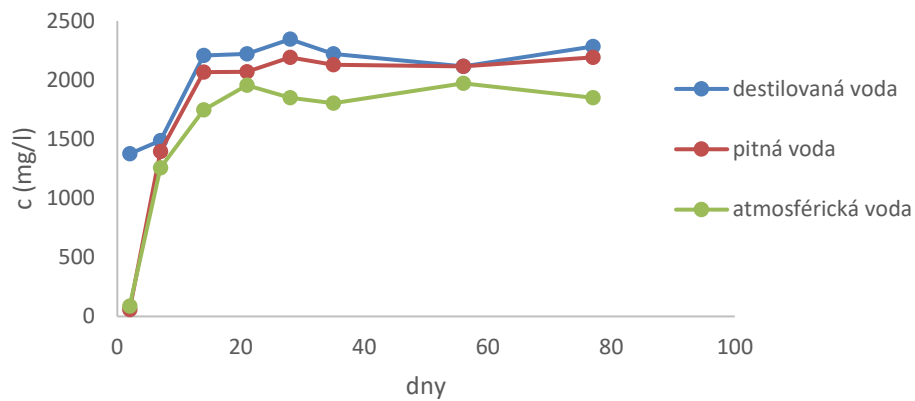
Příloha č. 44: NPK2 v různých extrahovadlech za tlakových podmínek pro fosforečné ionty.



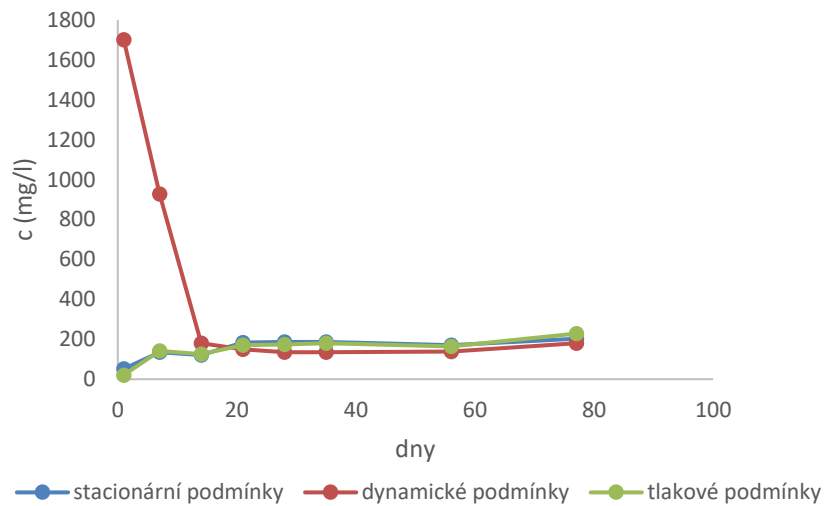
Příloha č. 45: NP AMOFOS v různých extrahovadlech za tlakových podmínek pro fosforečné ionty.



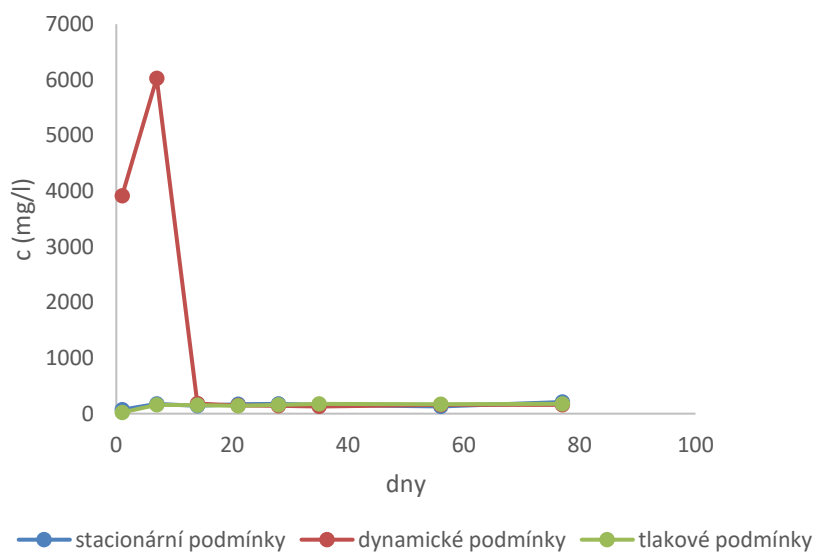
Příloha č. 46: NP 1 v různých extrahovadlech za tlakových podmínek pro fosforečné ionty.



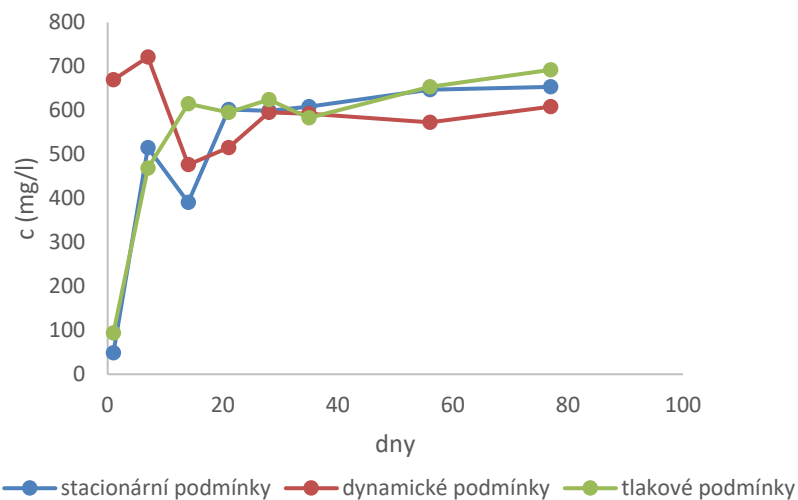
Příloha č. 47: NPK 1 při různých experimentálních podmínkách pro amonné ionty.



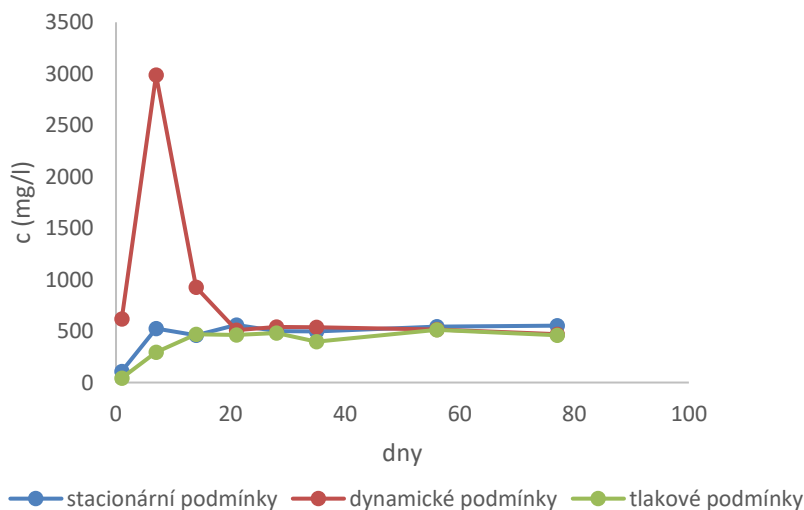
Příloha č. 48: NPK 2 při různých experimentálních podmínkách pro amonné ionty.



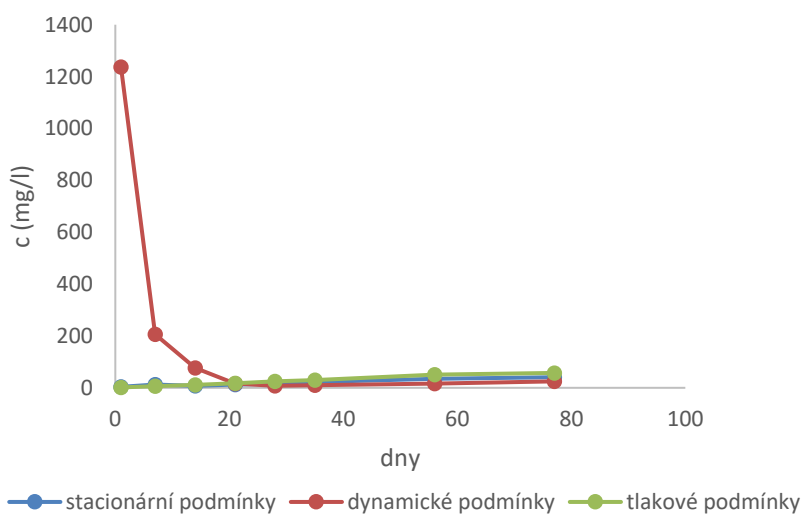
Příloha č. 49: NP AMOFOS při různých experimentálních podmínkách pro amonné ionty.



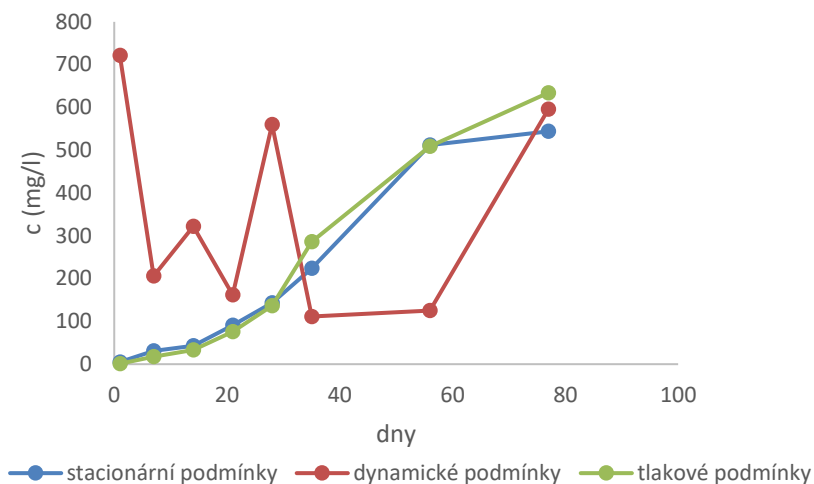
Příloha č. 50: NP AMOFOS při různých experimentálních podmínkách pro amonné ionty.



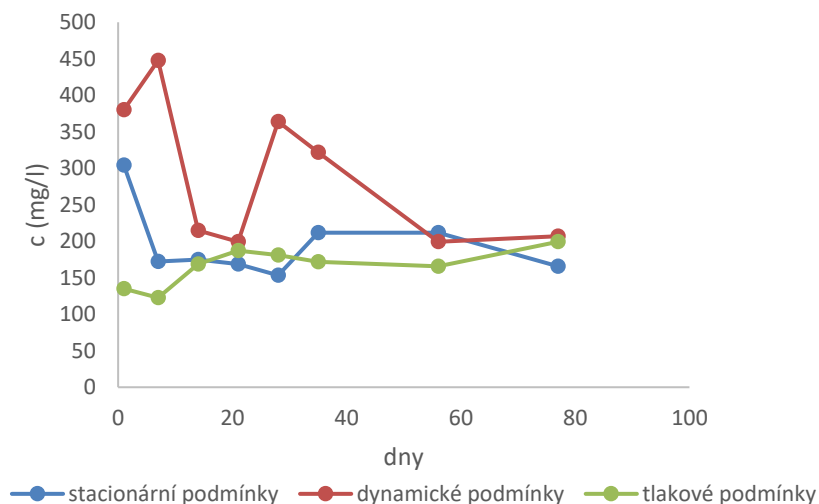
Příloha č. 51: N (močovina) při různých experimentálních podmínkách pro amonné ionty.



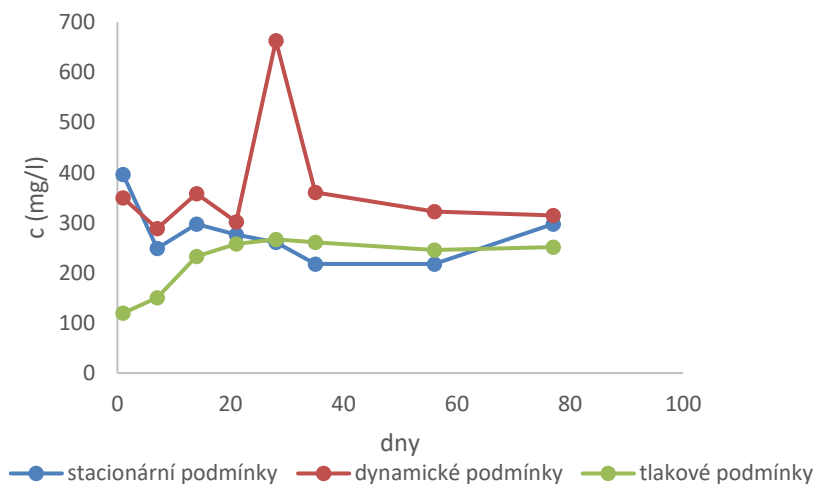
Příloha č. 52: N 1 při různých experimentálních podmínkách pro amonné ionty.



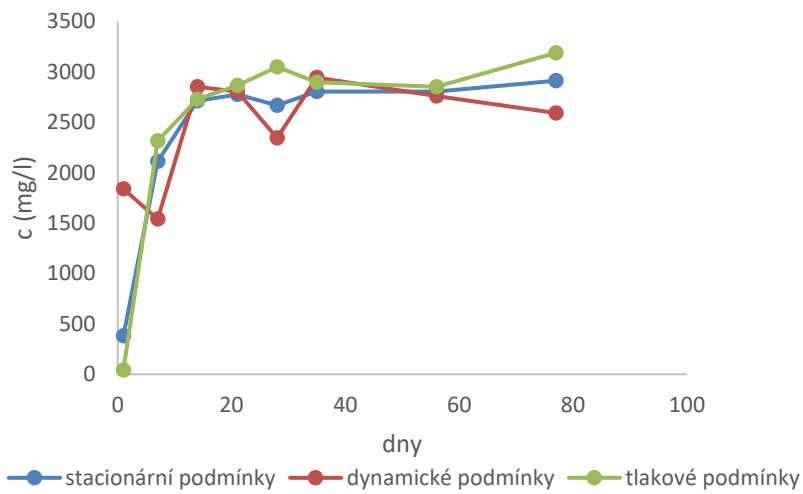
Příloha č. 53: NPK 1 při různých experimentálních podmínkách pro fosforečné ionty.



Příloha č. 54: NPK 2 při různých experimentálních podmínkách pro fosforečné ionty.



Příloha č. 55: NP AMOFOS při různých experimentálních podmínkách pro fosforečné ionty.



Příloha č. 56: NP 1 při různých experimentálních podmínkách pro fosforečné ionty.

