

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Enkapsulace agrochemikálií

Fejk Jiří

Bakalářská práce

2019

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jiří Fejk**  
Osobní číslo: **C16013**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Název tématu: **Enkapsulace agrochemikálií**  
Zadávací katedra: **Katedra anorganické technologie**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Na základě informací získaných v dostupné literatuře vypracujte rešerši na téma "Enkapsulace agrochemikálií". Zaměřte se na popis dostupných agrochemikálií využívaných v zemědělství a na nové trendy v jejich enkapsulaci.
2. Popište techniky a materiály používané pro enkapsulaci. Text vhodně doplňte ilustračním materiálem (obrázky, schémata, tabulky).

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Petra Šilarová, Ph.D.**

Katedra anorganické technologie

Datum zadání bakalářské práce: **20. února 2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 10. 06. 2019

Fejk Jiří

*Poděkování:*

*Chtěl bych tímto poděkovat vedoucí své bakalářské práce Ing. Petře Šilarové, Ph.D. za mimořádně ochotné a odborné vedení a připomínky při tvorbě této práce. Dále bych chtěl poděkovat svým rodičům za umožnění celého mého studia a své přítelkyni za stálou a neochvějnou podporu a pozitivní náladu i v těch nejobtížnějších studijních časech.*

## **ANOTACE**

Tato bakalářská práce se zabývá možnostmi využití enkapsulace agrochemikálií, popisuje nejběžnější hnojiva a pesticidy a jejich význam v zemědělství. V práci je uveden přehled materiálů a metod využívaných při enkapsulaci agrochemikálií a aktuální rešerše z dané oblasti.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

enkapsulace, agrochemikálie, hnojiva, pesticidy, zemědělství

## **TITLE**

Encapsulation of Agrochemicals

## **ANNOTATION**

This bachelor thesis is focused on the possibility of using encapsulation of agrochemicals to the description of the most common pesticides and fertilizers and their importance in agriculture. Also, the overview of materials and methods used in encapsulation of agrochemicals and the overview of current research trends are enclosed.

## **KEYWORDS**

encapsulation, agrochemicals, fertilizers, pesticides, agriculture

# OBSAH

ÚVOD .....	11
1 Agrochemikálie.....	12
1.1 Hnojiva.....	12
1.1.1 Pevná hnojiva.....	13
1.1.2 Kapalná hnojiva .....	13
1.1.3 Vodorozpustné sloučeniny.....	14
1.1.4 Hnojiva na list.....	14
1.1.5 Mikroprvková hnojiva .....	15
1.1.6 Organická hnojiva.....	15
1.1.7 Hnojiva s pomalým a řízeným uvolňováním .....	15
1.1.8 Světové využití hnojiv .....	16
1.2 Pesticidy .....	16
1.2.1 Herbicidy .....	17
1.2.2 Insekticidy.....	17
1.2.3 Fungicidy .....	18
2 Enkapsulace .....	19
2.1 Enkapsulační materiály .....	20
2.1.1 Škrob.....	20
2.1.2 Celulosa .....	21
2.1.3 Cyklodextrin .....	21
2.1.4 Chitosan .....	21
2.2 Enkapsulační techniky .....	22
2.2.1 Kapkování – termální gelace .....	23
2.2.2 Kapkování – iontová gelace.....	23
2.2.3 Rozprašovací sušení.....	23

2.2.4	Rozprašovací chlazení .....	24
2.2.5	Koacervace.....	24
2.2.6	Imobilizace sol-gel.....	24
2.2.7	Emulzifikace – termální gelace.....	24
2.2.8	Emulzifikace – iontová gelace .....	25
2.2.9	Mezifázová emulzní polymerace .....	25
2.2.10	Obalování.....	25
2.2.11	Lyofilizace .....	25
2.2.12	Inverze fází .....	26
3	Vývoj v oblasti enkapsulace a její využití .....	27
3.1	Hnojiva.....	27
3.1.1	NPK – chitosan .....	27
3.1.2	NPK – polysulfon .....	28
3.1.3	Močovina – ethylcelulosa, škrob .....	29
3.1.4	Močovina – měkké dřevo .....	30
3.1.5	Dusičnan draselný – oxid grafenu .....	31
3.1.6	Dihydrogenfosforečnan amonný – kandelinový vosk .....	32
3.1.7	Síran zinečnatý – polyalylamin, polystyren.....	33
3.2	Pesticidy .....	34
3.2.1	Ametryn, atrazin, simazin – poly( $\epsilon$ -kaprolakton).....	34
3.2.2	$\lambda$ -cyhalothrin – kyselina polymléčná .....	35
3.2.3	Avermectin – lignin .....	36
3.2.4	Geraniol – chitosan .....	37
3.2.5	Terbutylazin – $\beta$ -cyklodextrin .....	38
3.3	Další látky .....	39
3.3.1	Pomocné bakterie – alginát.....	39



4	Shrnutí a závěr .....	41
	Použitá literatura .....	42

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1- vzorec molekuly škrobu .....	20
Obrázek 2 - vzorec molekuly celulosy .....	21
Obrázek 3 - vzorec molekuly $\beta$ -cyklodextrinu .....	21
Obrázek 4- vzorec molekuly chitosanu .....	22

## ÚVOD

Lidská populace se navzdory omezenému množství přírodních zdrojů stále rozrůstá a již dlouhou dobu nelze zajistit dostatečný přísun potravin bez využití přidaných chemických sloučenin, tedy agrochemikálií, v zemědělství. Pro rok 2050 je počet obyvatel planety odhadován na 9,6 miliard a tomu odpovídající produkce potravin by se měla zvýšit o 70 až 100 % oproti aktuálnímu stavu. Současné zemědělství nepřiměřeně zatěžuje planetu a spotřebovává velké množství energetických a vodních zdrojů. Celosvětově se jedná o spotřebu mezi 6 až 30 % energie a až 70 % vody. Přičemž celý řetězec výroby potravin produkuje 20 % emisí skleníkových plynů [1]. Tato současná a intenzivní produkce se neobejde bez značné podpory chemického průmyslu v podobně dodávaných agrochemikálií. Největší podskupinou těchto látek jsou hnojiva. Přidáváná jsou především do půdy, aby zde doplňovala prvky a látky potřebné pro dostatečný růst rostlin. Nicméně jejich tradiční používání (ve velkém množství) může být nepříznivé jak pro životní prostředí, tak i pro samotnou efektivitu pěstování. Při konvenčním zemědělství je běžně až polovina (záleží na metodě aplikace a stavu půdy) množství použitých hnojiv ztracena v okolním prostředí, což představuje značné riziko například kontaminace vod [2]. Stejně tak jsou nadměrně používány pesticidy sloužící k ochraně před škůdci. Přibližně 2,5 milionů tun pesticidů je každý rok ztraceno v ovzduší nebo jinak nevyužito. Tyto doprovodné jevy při produkci potravin značně vyčerpávají přírodní zdroje a narušují ekosystémy. A to včetně zvýšené půdní eroze, ztrát biodiverzity, znečištění půdy a vody a narušení cyklu živin. Pokud bude počet obyvatel planety i nadále nepřiměřeně vysoký a dále se zvyšovat, pak bude problémem i jen samotné navýšení agrochemické produkce. Možností jak oddálit vznik těchto nepříznivých jevů je snížení výroby a využívání agrochemikálií spolu se změnou formy a způsobu užívání daných látek, například jejich enkapsulací. Tímto procesem lze dosáhnout efektivního uvolňování a cíleného působení nejen hnojiv a pesticidů, ale i dalších používaných látek. Mělo by tak dojít ke snížení jak potřebné celkové dávky agrochemikálií a jejich ztrát v životním prostředí, tak i ke zvýšení účinnosti používaných sloučenin a tedy vyšší efektivitě celého zemědělského procesu [1].

# 1 Agrochemikálie

Zemědělství je definováno jako záměrný zásah do ekologického systému s cílem nahradit přítomné rostliny takovými rostlinami, které poskytují potřebnou úrodu. Zemědělství produkuje přibližně 95 % potravin potřebných pro lidstvo (zbylých 5 % zaujímá rybaření, lov zvěře a sběr planých plodů). Pěstování rostlin na polích zaujímá 11 % planetárního pevného povrchu a dalších 23 % je určeno pro pastviny a louky. Tedy přibližně jedna třetina pevného povrchu je využívána pro zemědělství [3].

Agrochemické odvětví chemického průmyslu a jeho rozsáhlá produkce a rozmanitost vyráběných látek se snaží přispět k uspokojení zvyšujících se celosvětových požadavků na produkci potravin. Obecně existuje 6 základních způsobů jak vyhovět těmto požadavkům:

- zvětšení obdělávané zemědělské plochy
- zlepšení využití rostlin
- zavádění nebo rozšiřování zavlažování
- ochrana před škůdci chemickými a biologickými metodami
- zavádění a efektivnější využívání hnojiv

Právě poslední dva způsoby mohou být realizovány díky chemickému průmyslu. Jeho produkty umožňují zvýšení rostlinné produkce a ochranu plodin před škůdci. Ovšem kromě zjevných pozitiv má současný způsob využívání těchto látek i negativní dopady na přírodní zdroje, životní prostředí a lidské zdraví [4].

## 1.1 Hnojiva

Rostliny ke svému životu vyžadují dostupnou formu především těchto prvků: kyslík, uhlík, vodík, dusík, fosfor a draslík. První tři prvky jsou získávány rostlinami ze sloučenin  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , které jsou obsaženy ve vzduchu. Vysoká intenzita a nešetrný způsob zemědělského využití polí způsobuje téměř naprostý nedostatek zbylých esenciálních prvků a dalších látek v půdě. Tyto ztráty jsou nahrazovány aplikací průmyslových hnojiv [5].

Dusík mohou rostliny přijímat ve formě amonného ( $NH_4^+$ ) nebo dusičnanového ( $NO_3^{2-}$ ) kationtu a omezeně v organických formách. Průmyslová výroba využívá syntézy amoniaku a následné výroby kyseliny dusičné, ze které se dále získávají potřebné sloučeniny. V některých státech se i více než 75 % průmyslově syntetizovaného amoniaku využívá pro výrobu hnojiv. Fosfor přijímají rostliny ve formě aniontů hydrogenfosforečnanového ( $HPO_4^{2-}$ )

a dihydrogenfosforečnanového ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ). Hnojiva v příslušných formách se získávají reakcemi kyseliny fosforečné. Ta se vyrábí reakcí fosfátových hornin s kyselinou sírovou v různých provedeních. Draslík je využitelný ve formě svého kationtu, tedy  $\text{K}^+$  [4, 6]. Mezi nezbytné prvky dále řadíme i vápník, hořčík a síru, ty jsou přijímány ve formě  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$  [7, 8].

Pro efektivní růst a produkci rostlin jsou potřeba, kromě výše uvedených makroprvků, i mikroprvky. Potřebné množství mikroprvků je v porovnání s makroprvky mnohem nižší. Jedná se o železo, mangan, zinek, měď, nikl, bór, molybden, a chlór. Tyto prvky jsou rostlinami přijímány ve formách  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ;  $\text{MoO}_4^{3-}$ ;  $\text{Cl}^-$ . Nedostatek těchto živin se negativně projevuje nejen na rostlinách a úrodě, ale také na lidech, kteří konzumují produkty z těchto rostlin a sami tak následně trpí nedostatkem prvků v potravě [7, 8].

Další prvky jako sodík, selen a křemík mohou mít na některé rostliny také pozitivní vliv, nicméně již se nejedná o živiny nezbytné pro vývoj rostliny, jsou to tedy prvky neesenciální [5].

### 1.1.1 Pevná hnojiva

V současné době se jedná o nejvíce zastoupenou formu, ve které se hnojiva aplikují. Celosvětově je většina hnojiv obsahujících dusík používána v pevné formě. Stejně tak i ostatní základní prvky výrazně převažují v této formě. Aplikovány jsou například jako granule a mohou obsahovat jeden nebo více prvků. Jejich výhodou je nízká výrobní cena a vysoký obsah živin [8].

Mezi pevná hnojiva patří například močovina, fosforečnany a dusičnany (draselné, vápenaté), chlorid draselný, uhličitany (vápenaté, hořečnaté). Rozšířeným a univerzálním základním hnojivem jsou sloučeniny nebo směsi vhodných sloučenin dusíku, draslíku a fosforu a to nejčastěji v pevné formě. Tato tříložková hnojiva jsou označována jako NPK a jsou využívána právě kvůli možnosti dodat více živin v jedné dávce [8, 9].

### 1.1.2 Kapalná hnojiva

U těchto hnojiv se jedná především o roztoky vhodných anorganických solí. Jejich širší využití v zemědělství bylo umožněno snížením jejich výrobní ceny, především u koncentrovaných výrobků. Díky jejich homogenitě je aplikace jednodušší než u pevných hnojiv. Navíc je za pomoci injektorů umožněna specifická, přesně dávkovatelná, levná a čistá aplikace. Další výhodou oproti pevným hnojivům je možnost velice snadného přimíchání

mikroprvků, či herbicidů a insekticidů. Na druhou stranu je výroba nákladnější než u pevných forem a obsah živin je obvykle nižší. K negativům dále patří náchylnost ke znečištění a krystalizaci [10].

Lze provádět i kombinace pevná-kapalná hnojiva, kdy suspendováním určitých pevných solí v kapalném roztoku lze dosáhnout podobného složení jako u pevných vícesložkových hnojiv. Pozitivním faktorem je i možnost použít špatně rozpustných, ale levnějších hnojivových sloučenin na tvorbu suspenze. Nevýhodou je složitější a nákladnější skladování a aplikace a to kvůli sedimentaci částic [8, 10].

K zástupcům této skupiny hnojiv lze zařadit kapalný amoniak, roztoky amoniaku, roztoky močoviny, roztoky fosforečnanu amonného, roztoky dusičnanu amonného; s přídatky například chloridu draselného [8, 10].

### **1.1.3 Vodorozpustné sloučeniny**

Jsou využívány především ve speciálním pěstování, kde se pěstuje na jiných substrátech než je zemina (inertní substráty) nebo je rostlina pouze mechanicky uchycena a ponořena do roztoku obsahujícího živiny a pěstuje se tak bez substrátu. Roztoky makro a mikroprvků jsou míchaný a dávkovány v aktuálně požadované koncentraci. Tím dochází k úspoře jak vody, tak chemikálií a navíc je při tomto uspořádání umožněna značná automatizace včetně kontrolního měření. Konkrétními typy tohoto pěstování jsou například hydroponie a aquaponie [8, 11].

Využívají se například následující sloučeniny: dusičnany (amonné, draselné), fosforečnan amonný, síran hořečnatý, močovina [8, 11].

### **1.1.4 Hnojiva na list**

Jelikož většina rostlin nemůže přijímat živiny pouze listy je tento způsob spíše doplňkový. Nicméně se často ukazuje, že správné provádění hnojení na list umožňuje rostlinám také lépe zužitkovat živiny přijímané kořeny. Aplikaci na list je možno spojit s aplikací pesticidů, ať už pro redukci celkových nákladů anebo kvůli snížení stresu rostlin z kontaktu s pesticidy. Dále lze tímto způsobem napravit jak okamžitý, tak latentní nedostatek daných živin. Dodané živiny účinkují rychle, jejich využití je vysoké a jsou aplikovány v místě potřeby, tedy se snížením nebezpečí kontaminace okolního prostředí. K nevýhodám patří krátká doba účinku, omezené možnosti dodání dostatečného množství makroprvků a komplikace s aplikací vzhledem k počasí. Využití tohoto způsobu se i přesto rozšiřuje z oblasti speciálního pěstování do běžného zemědělství [8].

Vhodnými hnojivy použitelnými k hnojení na list jsou například roztoky močoviny, roztoky amino kyselin, roztoky dusičnanu draselného a mikroprvky ve formě síranů [8].

### **1.1.5 Mikroprvková hnojiva**

Jak již bylo uvedeno, současný způsob intenzivního zemědělství značně vyčerpává veškeré zdroje živin obsažené v půdách. Tedy nejen makroprvků, ale i mikroprvků, kterých je v půdě obvykle potřeba pouze přibližně 1 – 500 g na  $1 \cdot 10^4 \text{ m}^2$  zemědělské plochy za rok. I takto malá množství jsou nepostradatelná, ovšem překročením optimální dávky může naopak dojít ke značnému poškození rostlin. Proto jsou vyvíjena lepší a specifitější mikroprvková hnojiva. Aplikují se jak v pevné, tak i v kapalně formě a to na list nebo ke kořenům [5, 8].

Zástupci vhodných sloučenin jsou: sírany (železa, manganu, mědi, zinku), boritany (vápníku, sodíku), oxidy (manganu, zinku, molybdenu), kyselina boritá. Dále také cheláty příslušných prvků [5, 8].

### **1.1.6 Organická hnojiva**

Tato hnojiva obsahují především využitelné odpady z rostlin a zvířat. Nejedná se tedy o agrochemikálie ve smyslu průmyslové výroby. A vzhledem k jejich povaze se u nich neuplatní možnost převedení na formu s řízeným uvolňováním. Ovšem nelze opominut, že i přes nedostatečný obsah živin pro současné intenzivní zemědělství přináší organická hnojiva velkou výhodu v podobě zachování přírodních zdrojů a koloběhu živin (především fosforu a draslíku) a to způsobem systematické recyklace [8].

### **1.1.7 Hnojiva s pomalým a řízeným uvolňováním**

Hlavní příčinou proč je z půdy rostlinami vstřebáno jen určité množství živin, je skutečnost, že i půda sama o sobě část živin (dočasně) imobilizuje. Také dochází ke ztrátám denitrifikací a především vyplavováním. Značného zlepšení lze dosáhnout aplikací vhodných hnojiv na list, ale jak již bylo uvedeno, je prakticky neproveditelné dodávat takto rostlinám všechny potřebné živiny v dostatečném množství. Vhodnějším způsobem je použití hnojiv v takových formách, které uvolňují živiny podle potřeb rostlin. Tohoto jevu je obvykle dosaženo použitím materiálů s řízenou rozpustností ve vodě nebo s pomalu probíhající hydrolyzou [5, 8].

Není oficiálně stanoven rozdíl mezi pomalým a řízeným uvolňováním, někdy se pro mikrobiologicky rozložitelné látky (například kondenzační produkty močoviny s aldehydy) používá pojem hnojiva s pomalým uvolňováním a pro látky s povlakem, respektive látky

enkapsulované pojem hnojiva s řízeným uvolňováním. O enkapsulaci je podrobněji pojednáno v druhé části této práce [5, 8].

Menší význam v tomto směru zastávají další organické sloučeniny, iontově výměnné látky a supergranule. Mezi organické sloučeniny s pomalým uvolňováním živin lze zařadit oxamid (diamid šťavelové kyseliny), symetrické triaziny a melamin. Z anorganických sloučenin lze využít ty, které jsou samy o sobě částečně rozpustné a aplikovat je ve formě větších granulí. Jedná se například o fosforečnany amonno-hořečnaté a draselno-hořečnaté. Iontově výměnná hnojiva na bázi pryskyřic jsou vyráběna jako ve vodě nerozpustná a živiny jsou z pryskyřicových granulí uvolňovány po reakci se solí obsaženou v půdě. Supergranule využívají konstrukce relativně malého povrchu k objemu celé granule nebo brikety, či tablety a podobně [5, 8].

### **1.1.8 Světové využití hnojiv**

Podle organizace pro výživu a zemědělství při OSN (FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations) je v současné době potřeba na produkci 12 kg obilovin přibližně 1 kg běžného dusíkatého hnojiva. Pro výživu poloviny obyvatel planety je tedy potřeba přibližně až  $8 \cdot 10^7$  tun těchto dusíkatých hnojiv ročně [8].

## **1.2 Pesticidy**

Je obtížné udržovat zemědělskou produkci v nadbytku oproti stále rostoucí populaci. V předchozí části je uvedena první z pěti možností, jak vyhovět nárokům na produkci potravin a to využitím hnojiv. Druhou z pěti možností je ochrana úrody. Ta zahrnuje veškerá opatření péče o rostliny od zasetí po sklizeň, včetně péče o následné produkty při zpracování a skladování. Z agrochemického hlediska se při ochraně nejvíce uplatní použití pesticidů, které zároveň v celé ochraně úrody zastávají dominantní úlohu. Je to způsobeno jejich pohodlným využitím při různých zemědělských operacích a širokou paletou dostupných látek umožňujících vypořádat se s problémy. Požadavky na moderní pesticidy jsou vysoká selektivita, nízká perzistence, vysoká účinnost (nízká dávka) a nenarušování přírodní rovnováhy [3].

Pesticidy jsou látky určené k prevenci, ničení, odpuzení nebo kontrole organismů, které nežádoucím způsobem zasahují do produkce, skladování a transportu potravin a zemědělských nebo chovatelských komodit. Existuje přibližně 850 běžných sloučenin a směsí. Nejvíce



využívanými pesticidy jsou herbicidy (proti nežádoucím rostlinám a plevelům), dále insekticidy (proti nežádoucímu hmyzu) a fungicidy (proti nežádoucím houbám a plísním) [4].

Moderní metody jsou zaměřeny buď na úpravu formy a aplikace stávajících pesticidů, podobně jako u hnojiv anebo na vývoj zcela nových typů prostředků. Jsou zkoumány i biotechnologické metody, například využití obdobných látek jako jsou antibiotika u člověka proti bakteriím napadajícím rostliny. Tato metoda ovšem není využívána z důvodu možné rezistence i u lidských patogenů. Další možností je tedy využití přímo mikroorganismů, kteří svým působením nebo působením svých metabolických produktů pomáhají kontrolovat výskyt nežádoucích organismů. Dále pak pomocí genetického inženýrství lze vyprodukovat rostliny, které jsou již svými vlastnostmi schopny se škůdcům bránit [3].

### **1.2.1 Herbicidy**

Jsou největší podskupinu těchto látek a jedná se až o 50 % používaných pesticidů. Díky svým účinkům jsou používány téměř ve všech zemědělských oblastech ve vyspělých zemích [4]. Jedná se například o triazinové sloučeniny, triketony, glyciny, cyklohexandiony a další [12]. Herbicidy se nejvíce uplatňují při pěstování obilovin a to z důvodu nákladnosti odstraňování plevelů mechanickou cestou [3]. Nejčastější forma aplikace je sprejování vodných a olejových roztoků nebo přisypání prášků a granulí [13].

### **1.2.2 Insekticidy**

Druhou největší skupinu tvoří insekticidy. Historicky jsou členěny na chlorované uhlovodíky, organofosfáty, karbamáty a pyrethroidy. Mnohé z těchto sloučenin, objevených v druhé polovině 20. století našlo významné uplatnění v boji proti škůdcům, ovšem později se od jejich užívání odstoupilo kvůli toxickým účinkům pro člověka. Moderní pesticidy jsou především na bázi pyrethroidů. Jedná se o přírodní sloučeniny, které na boj proti škůdcům vylučují například rostliny chryzantémy (kafr, santolinatrien, alkohol Yomogi atd.). Největší uplatnění nacházejí při pěstování ovoce, zeleniny, citrusů a hroznů [3, 4, 14].

Užívání insekticidů značně komplikuje schopnost hmyzu se těmito látkám přizpůsobovat a to nejen biochemicky a fyziologicky, ale dokonce i svým chováním. Obecnou neúčinnost insekticidů dokazuje i skutečnost, že z množství používaných insekticidů by méně než 0,1 % stačilo na vyhubení sledovaného hmyzu a tedy 99,9 % těchto látek je uvolněno do životního prostředí. To vše přináší značnou potřebu syntetizovat nové sloučeniny a vyvíjet jejich nové formy a způsoby aplikací. Stávající aplikace jsou ve formě prášku, granulí, roztoků a emulzí [15].

### 1.2.3 Fungicidy

Historicky nejstarším, ovšem dnes stále ještě využívaným fungicidem je elementární síra. Moderní fungicidy jsou sloučeniny na bázi halogenovaných sloučenin, karbamátů, dithiokarbamátů a organofosfátů. Dělí se na nesystematické, které zůstávají na povrchu rostliny a tvoří ochranou bariéru. Tato bariéra většinou reaguje s thiolovými skupinami nežádoucích organismů a inhibuje jejich metabolické procesy. Systematické fungicidy pronikají do rostliny, kde fungují jako léčebná činidla, která potlačují růst příslušných infekcí [4, 16, 17].

Aplikace je možná již na samotná semena a to ve formě prášku nebo roztoku. Nově lze aplikaci vylepšit pomocí inertních nosičů, kteří pomohou semeno fungicidem obalit a tím zvýšit účinnou dávku látky na semenu. Dále je lze aplikovat na plody a listy a to vodnými směsi, kde jsou částice fungicidu rovnoměrně dispergovány. Pro ochranná a nápravná opatření v půdě se nejčastěji používá forma granulí, které jsou snadno aplikovatelné. Mezi nové způsoby, zatím jen pro větší rostliny, patří i vpravení látky přímo do kmene [16].

## 2 Enkapsulace

Konvenční aplikace agrochemikálií obecně zahrnuje smíchání účinné látky s dalšími, obvykle inertními materiály (pro bezpečnější, snazší a přesnější manipulaci). Takto vzniklá agrochemikálie, po aplikaci, ve velmi krátké době uvolní veškerý obsah účinných látek. Tím následuje i rychlá ztráta z prostředí, kde měla látka působit (například fotolyticky, hydrolyticky, mikrobiální degradací, odpařováním, vymýváním atd.), čímž koncentrace látky v krátkém čase klesne pod efektivní minimum. A pro opětovné navýšení koncentrace musí být látka aplikována znovu a znovu [18].

Ještě před příchodem 21. století se v oblasti agrochemie objevila dvě důležitá témata a to snížení množství užívaných látek a zavedení kontrolovaného dávkování agrochemikálií [19]. Jak již bylo naznačeno v předchozí části práce, enkapsulace je metoda, která umožňuje aplikovat agrochemikálie v nové formě. Obecně se jedná o povlak, obal nebo zachycení látky nebo směsi v jiném materiálu. Látka určená k obalení (enkapsulaci) může být jak kapalina, tak pevná látka nebo i plyn. Označovat ji lze jako jádro, aktivní část, nebo náplň. Vnější materiál, obalující agrochemikálii, může být označován jako nosič nebo obal. Přičemž materiál obalu musí především umožňovat pohyb malých molekul do okolí [20].

Nejběžnější výhody, které enkapsulace poskytuje, jsou:

- kontrolované uvolňování obsahu, umožňující dopravu a zajištění určité koncentrace účinné látky v požadovaný čas na požadované místo
- tvorba nových vlastností, například transformace kapaliny nebo lepkavé látky do podoby snadněji přepravovatelného a skladovatelného prášku
- ochrana a izolace před vnějšími vlivy jako je oxidace, světelné záření, vlhkost, odpařování nebo naopak ochrana vnějšího prostředí před enkapsulovanou látkou
- kombinace špatně slučitelných materiálů do jednoho produktu

Hlavními faktory ovlivňujícími rychlost uvolňování z jádra jsou interakce mezi jádrem a obalovým materiálem. Dalšími faktory jsou těkavost jádra, podíl velikosti jádra k obalu, velikost částic a viskozita obalového materiálu. Hlavními mechanismy uvolnění jsou difuze, degradace, přítomnost rozpouštědla, změna pH, teploty nebo tlaku. Difuze se projevuje, především pokud je obalový materiál zachován nedotčený. Pak je rychlost uvolňování řízena chemickými vlastnostmi jádra a obalu. Změna pH anebo teploty může zapříčinit změnu rozpustnosti obalového materiálu a uvolnit tak látky v jádru [21].

## 2.1 Enkapsulační materiály

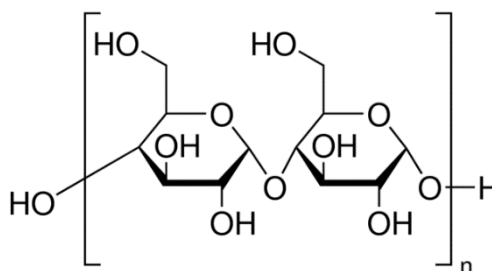
Správný výběr vhodného enkapsulačního materiálu je velice důležitý, jelikož značně ovlivňuje výslednou enkapsulační efektivitu a stabilitu celé kapsle. Materiál by s jádrem neměl reagovat, ale udržet jej uvnitř kapsle a poskytnout patřičnou ochranu proti nepříznivým vlivům a samozřejmě umožnit kontrolované uvolňování látek obsažených v jádře. Vhodný materiál může být i kombinací více látek a to jak syntetických tak přírodních. Vzhledem ke kladnému environmentálnímu vlivu, který enkapsulace přináší, budou v dalších částech této práce rozebrány především materiály, které jsou biologicky odbouratelné anebo v konečném důsledku příliš nezátěžující životní prostředí. K enkapsulaci lze použít například níže uvedené látky [18, 21]:

- sacharidy: škrob, cyklodextrin, dextran, celulóza, chitosan, pektin
- gumy: arabská guma, guarová guma, alginit, karagenan
- lipidy: vosk, parafín, monoglyceridy a diglyceridy
- anorganické soli: síran vápenatý
- silikáty

Ve výsledné kapsli není obsažen pouze polymer, ale i přidané ionty, síťovací činidla a zbytky kyselin, zásad (úprava pH) i rozpouštědel [22].

### 2.1.1 Škrob

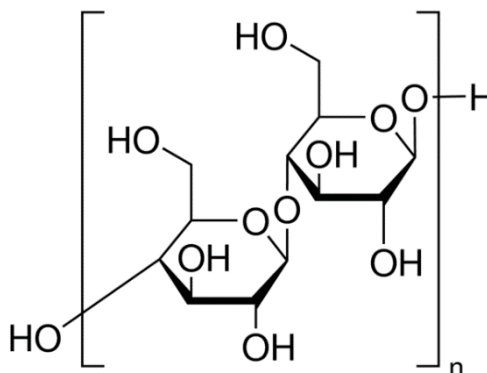
Jedná se o hlavní zásobní látku v rostlinách. Vysoký obsah škrobu mají například obilná zrna, luštěniny, brambory a ovoce. Jedná se o sacharid složený z řetězců amylozy a amylopektinu. Přičemž amyloza je tvořena z glukosových jednotek, které tvoří lineární řetězec a amylopektin vytváří rozvětvenou strukturu mezi glukosovými jednotkami. Vzájemný poměr mezi těmito strukturami je dán typem organismu, ze kterého pochází. Je netoxický, levný a snadno rozložitelný [18, 23, 24].



Obrázek 1- vzorec molekuly škrobu [25]

### 2.1.2 Celulosa

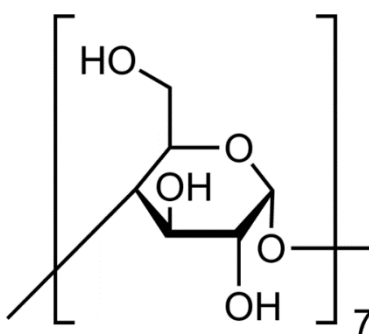
Je nejvíce rozšířeným sacharidem v přírodě. Molekula se skládá z řady jednotek  $\beta$ -D-glukopyranosy spojených glykosidickými vazbami. Mezi její hlavní přednosti patří biodegradabilita (rozkládají ji mnohé bakterie ve vzduchu, půdě a vodě), biokompatibilita, nízká toxicita a nízká cena [18, 26].



Obrázek 2 - vzorec molekuly celulosy [27]

### 2.1.3 Cyklodextrin

Skládá se z glukosových jednotek a vyznačuje se kónickou strukturou s hydroxylovými skupinami orientovanými směrem od cyklu. Tato struktura mu poskytuje unikátní fyzikálně-chemické vlastnosti. Může být rozpuštěn ve vodných prostředích a zároveň transportovat hydrofobní sloučeniny ve své vnitřní dutině. Tyto tak zvané inkluzní komplexy dokáže tvořit s mnoha molekulami. Také nevykazuje toxické vlastnosti a nenarušuje přírodní rovnováhu [18, 28].

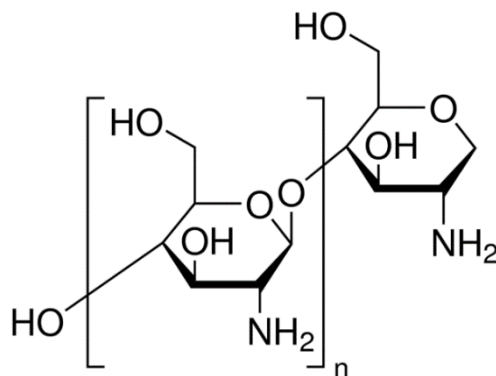


Obrázek 3 - vzorec molekuly  $\beta$ -cyklodextrinu [29]

### 2.1.4 Chitosan

Získává se částečnou deacetylací chitinu v alkalickém prostředí. Chitin je v přírodě široce rozšířen jako součást exoskeletu korýšů a některých buněčných stěn bakterií a plísní.

Využití chitosanu je široké díky jeho biodegradabilitě, biokompatibilitě a netoxicitě [18, 30, 31].



Obrázek 4- vzorec molekuly chitosanu [32]

## 2.2 Enkapsulační techniky

Výběr techniky se řídí typem a fyzikálními vlastnostmi materiálu jádra a obalu. Záleží tedy na požadovaném typu jádra, materiálu obalu, použití kapslí, velikosti částic, mechanismu uvolňování a vyráběném množství společně s cenou. Účelem je dosáhnout vysoké enkapsulační účinnosti a vysoké kapacity. Enkapsulační účinnost lze jednoduše definovat jako poměr množství enkapsulované účinné látky k celkovému množství účinné látky. Kapacita je definována jako hmotnost enkapsulované účinné látky na jednotku hmotnosti kapsle. Kapsle by se neměly agregovat nebo přilnávat a měly by mít úzkou distribuci velikostí [21, 33].

Obecně mohou být enkapsulované agrochemikálie klasifikovány podle velikosti na makrokapsle (větší než  $5 \cdot 10^{-3}$  m), mikrokapsle (od  $5 \cdot 10^{-3}$  m do  $2 \cdot 10^{-7}$  m) a nanokapsle (menší než  $2 \cdot 10^{-7}$  m). Podle tvaru a konstrukce mohou být dále označeny jako kapslové nebo sférické. Kapslové jsou takové, které se skládají z vnitřního jádra s aktivní složkou a toto jádro je obaleno polymerovou vrstvou. U sférických kapslí se jedná o matricové systémy, kde je účinná látka rovnoměrně dispergována nebo rozpuštěna v polymerní síti [21, 22].

### 2.2.1 Kapkování – termální gelace

Jednoduchou cestou k vytvoření kapslových kapiček je protlačování kapaliny přes trysku a ponechání vzniklých kapiček zatvrdnutí ve vhodném roztoku. Nejsnadnější je provedení s použitím injekční stříkačky s připojenou jehlou. Takto lze získat nízkou distribuci velikostí částic, ovšem skutečný rozměr částic bude poměrně velký a to podle průměru jehly. Stejně tak rychlost tvorby kapiček je limitována dobou jejich formování. K dosažení rychlejší produkce menších kapiček lze využít tlakový systém s větším počtem jehel [22].

Polymery, jako například karagenan, se vlivem snížení teploty zmenšují. Takováto gelace je teplotně reversibilní a gely mohou být zvýšením teploty opět rozloženy. Kapsle lze tedy také získat kapáním teplého polymeru s aktivní složkou do studeného stvrzovacího roztoku [22].

### 2.2.2 Kapkování – iontová gelace

Pro kapsle s pevným jádrem se do roztoku polymeru kape roztok, který obsahuje činidlo umožňující cross-link, respektive síťovací reakce (vytvoření bočních vazeb mezi různými řetězci polymeru) [34], které kapsli převedou do pevného stavu. Takto reagují například algináty (polyuronové kyseliny) s roztokem obsahujícím dvojmocné kationty, především  $\text{Ca}^{2+}$ , ale i  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  (například ve formě chloridů). K reakci dochází během milisekund, kdy ionty reagují s negativně nabitým polymerem a vzniká třídimenzionální struktura, která v sobě uzavírá část rozpouštědla. V případě vody jako rozpouštědla pak hovoříme o hydrogelech. Kromě uvedených iontů lze využít i pektiny a jejich deriváty a gemy a jejich deriváty [22].

Pokud mají kapsle obsahovat kapalně jádro, postupuje se v obráceném režimu. Do roztoku polymeru se přikapává síťovací činidlo. V tomto případě dvojmocný iont difunduje ze vznikajícího jádra na povrch a dochází k tvorbě kapsle [22].

### 2.2.3 Rozprašovací sušení

Tento proces zahrnuje vytvoření roztoku, emulze nebo suspenze obsahující látky tvořící jádro i obal. Následuje zmlžení v sušící komoře s cirkulujícím horkým vzduchem. Rozpouštědlo se při kontaktu s horkým vzduchem okamžitě odpaří a dojde k vytvoření kapslí. Výhodami použití tohoto postupu je velký výběr možných aparatur, dále možnost užít velkého množství různých enkapsulačních činidel, možnost výroby ve velkém a dobrá účinnost enkapsulace. Hlavní nevýhodou je tvorba kapslí o různých velikostech [21, 22, 35].

#### **2.2.4 Rozprašovací chlazení**

Jedná se o obdobný proces jako v předchozím případě. Opět se vychází ze směsi, která obsahuje jak materiál jádra tak obalu. Následné zmlžování kapiček této směsi ovšem probíhá v komoře, kde proudí studený vzduch. Snížení teploty způsobí zatvrdnutí obalového materiálu, který tak enkapsuluje materiál jádra [21, 36].

#### **2.2.5 Koacervace**

Komplexní koacervace je reakce dvou dispergovaných, ve vodě rozpustných polymerů s opačným elektrickým nábojem. Jedná se o reakce polyelektrolytů, tedy makromolekul nesoucích více nabitých funkčních skupin. Některé molekuly získají náboj díky disociaci kyselých a zásaditých skupin ve vodě. Mezi stejně nabitými částicemi dochází k repulzi a tím i k zvýšené hydrataci (v porovnání s elektroneutralními molekulami). Pokud dojde ke kontaktu dvou koloidů s opačným nábojem nastává atrakce se snahou vzájemně náboje kompenzovat. Výsledkem je pokles hydratace a to až do té míry, že se formulují malé kapičky lehce hydratovaného komplexního koloidu. Tento proces je ovlivňován teplotou, pH, iontovou silou roztoků, molekulovou hmotností a koncentrací [22, 37].

Je možno získat kapsle s tekutým jádrem a to například přikapáváním roztoku jednoho polyelektrolytu – polyaniontu (sulfátová celulóza, sulfoethylová celulóza,...) s obsaženými agrochemikáliemi do roztoku druhého polyelektrolytu – polykationtu (polydiallyldimethylamonium chlorid, chitosan,...). Na povrchu kapičky dojde k uvedené reakci a tvorbě tenké semipermeabilní membrány kolem tekutého jádra [22, 37].

#### **2.2.6 Imobilizace sol-gel**

V případě užívání biomolekul jako látek nápomocných v zemědělství se setkáváme s jejich vysokou biokompatibilitou, která je ovšem vyvážena chemickou a mechanickou nestabilitou. Využívá se tedy kombinace s anorganickou maticí skelného typu. Používají se methyloxysilanové sloučeniny, které za snížené teploty a ve vodném zásaditém prostředí vytváří siloxanové polymerní matrice schopné zachytávat biomolekuly [22, 38].

#### **2.2.7 Emulzifikace – termální gelace**

Jedná se o vytvoření emulze nemísitelných fází materiálů jádra a obalu a to ve vsádkovém provedení za použití například lopatkového rotoru, turbíny nebo jiného míchacího zařízení. Nejprve je dispergován materiál jádra v organickém rozpouštědle, kde je přítomen materiál obalu. Tato směs je následně emulgována v horkém oleji s obsahem emulzních stabilizátorů. Následné snížení teploty indukuje vlastní gelaci [21, 22, 39].



Obdobné provedení představuje odpaření organického rozpouštědla za stálého míchání. Tyto emulzifikační postupy poskytují menší částice než například kapkovací metody, ovšem v širší distribuci velikosti částic [21, 22, 39].

### **2.2.8 Emulzifikace – iontová gelace**

V oleji je vytvořena emulze obsahující látku určenou k enkapsulaci, materiál tvořící obal a také sůl síťovacího dvojmocného kationtu. Následně je sníženo pH ve vodných kapičkách emulze a to například přidáním kyseliny octové do směsi. Tím dojde k uvolnění dvojmocného iontu ze soli a proběhnutí síťovací reakce s polymerem a tím ke vzniku hydrogelu [22].

### **2.2.9 Mezifázová emulzní polymerace**

Při tomto způsobu se využívá polymerační reakce dvou různých monomerů. Nejdříve je vytvořena směs látky určená k enkapsulaci spolu s hydrofilním monomerem a emulgátorem. Následně je přidán druhý, hydrofobní monomer a katalyzátor. Proběhne bloková polymerační reakce (obdobná syntéze polyurethanů, polyamidů,...), kdy se vytvoří obalová vrstva polymeru na povrchu kapek [22, 40].

### **2.2.10 Obalování**

Zde se jedná spíše o rozvinutí některých uvedených postupů. Obecně se může opět jednat o suspendování polyaniontových kapek (s materiálem jádra) v roztoku polykationtu (s materiálem obalu). Takto může být vytvořen i vícevrstvý obal a to střídavým obalováním v roztocích polyaniontových a polykationtových polymerů. Jednoduchým praktickým příkladem je obalování  $\text{Ca}^{2+}$  alginátových kapek v chitosanu (reakce mezi aminovými skupinami chitosanu a karboxylovými skupinami alginátu). Vzniklé kapsle je možno znovu obalit v roztoku alginátu, poté v roztoku chitosanu a tak dále [22, 40].

### **2.2.11 Lyofilizace**

Tento proces zahrnuje dehydrataci zmrazeného materiálu vakuovým sublimačním procesem. Nejprve je vytvořena směs účinné látky s obalovým materiálem a následně zmrazena. Po zmrazení následuje vlastní proces lyofilizace. Hlavním přínosem tohoto postupu z hlediska enkapsulace je, že k odstranění vody ze směsi a vytvoření kapslí dojde bez vystavení účinné látky vyšší teplotě, která může některé sloučeniny degradovat. Velkopřůmyslové využití ovšem ztěžují vysoké náklady a dlouhá doba trvání procesu [21, 41].

### **2.2.12 Inverze fází**

Další z možností provedení enkapsulace je přidání roztoku obalového polymeru s látkou jádra do koagulačního média, které obsahuje srážecí činidlo (látku, která polymer nerozpouští). Difuzní proces vede k výměně rozpuštěných částic mezi rozpouštědlem v roztoku polymeru a srážecím činidlem a to až do doby, kdy dojde k vytvoření pevné polymerní matrice s membránovými póry [42].

### 3 Vývoj v oblasti enkapsulace a její využití

Enkapsulace se uplatňuje již řadu let ve farmacii, kosmetice, biotechnologii, chemické výrobě, elektrotechnice, či grafice a tisku. Použití v zemědělství v první fázi nedosáhlo počátečních očekávání kvůli vlivu velice proměnlivých a nekontrolovatelných přírodních podmínek v prostředích, kam jsou kapsle aplikovány. Nejdříve byla využita enkapsulace hnojiv a až později pesticidů a dalších látek. Přičemž v poslední době zájem o tuto techniku značně roste. Význam, který enkapsulace má, dokládá například i rostoucí počet patentů a značný akademický výzkum v této oblasti [19].

V následujících podkapitolách je v názvu na prvním místě uvedena enkapsulovaná látka (močovina, dusičnan draselný, avermectin,...) a za pomlčkou hlavní obalový materiál (chitosan, vosk, lignin atd.).

#### 3.1 Hnojiva

##### 3.1.1 NPK – chitosan

Při konvenční aplikaci těchto třísluškových, pevných hnojiv je v životním prostředí ztraceno přibližně 40-70 % dusíku, 80-90 % fosforu a 50-70 % draslíku [43].

Autoři článku Wu Lan a kolektiv (2008) se zaměřili na kontrolované uvolňování NPK hnojiva díky chitosanovému obalu a dále na uplatnění další obalové vrstvy tvořené ze superabsorbentů. Jedná se o hydrofilní polymerní řetězce volně spojené síťovacími (cross-link) reakcemi. Mohou absorbovat a udržet množství vody až tisíce krát větší než je jejich vlastní hmotnost. Přičemž absorbovaná voda není lehce uvolnitelná. Mohou být tedy navíc využity i ke snížení frekvence zavlažování rostlin [43].

V jednom z experimentů autorů byla připravena enkapsulovaná hnojiva, kde jádro bylo tvořeno běžnými průmyslovými granulami NPK hnojiva, vnitřní obal byl tvořen chitosanem a vnější obal superaabsorbentem – poly(akrylamid-co-akrylovou kyselinou). Použitá velikost granulí hnojiva byla přibližně 2 mm v průměru. Vnitřní obalová vrstva byla získána přidáním práškového chitosanu ke granulím a sprejováním epoxidu rozpuštěným v acetonu. Vnější obalová vrstva byla vytvořena přidáním směsi kyseliny akrylové s akrylamidem do směsi granulí spolu s dalšími organickými sloučeninami a následnou tepelnou úpravou [43].

Z množství obsaženého hnojiva bylo v experimentálních podmínkách uvolněno 13 % hm. do třetího dne, 17 % hm. pátý den a po třiceti dnech bylo uvolněno 70 % hm. Použitím superabsorbentové vrstvy bylo množství vody zadržené v experimentální půdě zvýšeno desátý

den z 12,4 % hm. na 24,7 % hm. a dvacátý den z 2,6 % hm. na 15,5 % hm. Třicátý den již samotná půda bez kapslí vodu neobsahovala, přičemž půda, kde byly použity připravené kapsle, obsahovala ještě 7,8 % hm. zadržené vody [43].

Výsledné kapsle získaly následující vlastnost řízeného uvolňování NPK hnojiva. Vnější obalová vrstva nejprve pomalu ve vodě nabobtnala a přeměnila se v hydrogel. Následně začala probíhat dynamická výměna mezi volnou vodou ve vnějším obalu s volnou vodou v půdě. Volná voda z vnějšího obalu migrovala do vnitřního obalu, ze kterého následně pronikala do jádra, kde rozpouštěla NPK hnojivo. V tu chvíli byla rychlost uvolňování určována difuzí. Vnitřní obal chitosanu začal být vodou a mikroorganismy v půdě pomalu degradován a rychlost uvolňování hnojiva pak byla závislá na rychlosti degradace [43].

Bylo tedy dosaženo postupného uvolňování hnojiva s použitím biologicky rozložitelných materiálů a také dosaženo znatelného zadržení vody [43].

### **3.1.2 NPK – polysulfon**

Opět pevné granule běžného NPK hnojiva a jejich enkapsulaci zkoumali při svém experimentu autoři článku Tomaszewska Maria a kolektiv (2002). Jako materiál tvořící obal kapsle byl použit polysulfon a vodní lázeň jako gelační prostředí. Použité granule NPK byly o průměru 3,15 mm. Ty byly přidány do roztoku polysulfonu rozpuštěného v organickém rozpouštědle. Poté, co byly granule obaleny roztokem, byly dávkovány do srážecí vodní lázně, kde probíhala gelace mechanismem inverze fází. Následně byla vytvořena druhá obalová vrstva opětovným přidáním již obalovaných granulí do roztoku polymeru a následně do vody [2].

U získaných kapslí bylo zjištěno, že pro správné vytvoření obalu bylo potřeba určité rozmezí koncentrací obalového polymeru v rozpouštědle. Pokud byla koncentrace příliš vysoká nebo nízká vytvořila se obalová vrstva nekompletní nebo poškozená. Na tloušťku obalové vrstvy a tedy i její strukturu měla dále vliv viskozita roztoku polymeru [2].

Velice důležitým parametrem těchto polymerních obalů byla také jejich pórovitost. Ta limitovala rychlost difuze jak vody k jádru kapsle, tak roztoku živin ven z kapsle. Nižší pórovitosti obalu bylo dosaženo koncentrovanějším roztokem polysulfonu a to kvůli rychlosti tvorby gelu ve vodní lázni. Ve vodě totiž nejdříve došlo k formování hustého slupkového povlaku, který fungoval jako bariéra proti difuzi koagulačního média a rozpouštědla. Rychlost této difuze byla pomalejší v případě koncentrovanějšího roztoku obalového polymeru. Výsledkem byla hustší a méně porézní struktura obalu. Dále bylo zjištěno, že při takto prováděném dvojitém obalování byla první vrstva lehce rozpuštěna a nebyla vytvořena úplná

hranice mezi první a druhou obalovou vrstvou. Navíc proces druhého obalení opravil defekty v první vrstvě a bylo tedy dosaženo značně nižší porozity celého obalu [2].

Z hlediska skladování a manipulace se získanými kapslemi byla důležitá jejich mechanická pevnost. Z provedených měření vyplynulo, že mechanická pevnost všech takto enkapsulovaných hnojivových granulí byla vyšší než samotných granulí. Přičemž pevnost nevýznamně rostla s koncentrací obalového polymeru a výrazně s přidáním další obalové vrstvy. Pro jednovrstvý obal byla u těchto granulí průměrně naměřena mechanická pevnost  $6,3 \text{ kg} \cdot \text{kapsle}^{-1}$  a pro dvojitý obal  $9,4 \text{ kg} \cdot \text{kapsle}^{-1}$ . Tento nárůst byl důsledkem kompaktnější a vícevrstvé struktury [2].

Získaná vlastnost kontrolovaného uvolňování agrochemikálií měla následující mechanismus: voda pronikala pórovitým obalem, v jádru postupně rozpouštěla hnojivo, které poté putovalo ven z kapsle difuzí. Celková rychlost uvolňování závisela na struktuře obalu (tloušťce, pórovitosti) a rychlosti rozpouštění granulí hnojiva. Obalová vrstva tvořena z polysulfonu fungovala navíc selektivně, nejrychleji byly uvolňovány ionty  $\text{NH}_4^+$  a nejpomaleji ionty  $\text{K}^+$  [2].

### 3.1.3 Močovina – ethylcelulosa, škrob

Qiao Dongling a kolektiv (2016) pro svůj výzkum využili opět dvou obalových vrstev. Vnitřní vrstva z ethylcelulosity vnášela vlastnosti řízeného uvolňování. A vnější ze superabsorbujícího polymeru na bázi škrobu. Jedná se například o škrob-polyakrylamid, který má díky svým síťujícím vazbám mezi řetězci polyakrylamidu v půdě relativní stabilitu a šetrnost k životnímu prostředí i s přihlédnutím k tvorbě toxického akrylamidu. Jak již bylo uvedeno v kapitole o materiálech, jednotlivé molekuly škrobů se liší dle jejich biologického původu. Toho lze využít k úpravě jak vlastností uvolňování živin, tak úpravě přidruženého zadržování vody [44].

Autoři použily granule o průměru v rozmezí 2 až 3 mm, které byly sprejovány roztokem ethylcelulosity a kyseliny stearové s následným sušením pro vytvoření vnitřní obalové vrstvy. Následně byla nanášena druhá obalová vrstva superabsorbentu (vytvořeného tentokrát z rostlinného škrobu) a opět vysušena [44].

Z testovaných škrobů brambor, kukuřice a manioku měl největší vodní absorpci superabsorbent připravený z bramborového škrobu a nejmenší z manioku. Toto vycházelo

z velikosti vnitřních mřížek, kdy menší mřížka zvyšovala kapilární síly a umožňovala přijetí většího množství vody [44].

Dále bylo uvedeno srovnání uvolňování živin mezi neobalenými a obalenými granulemi močoviny. V dané vlhké experimentální půdě bylo z granulí močoviny po 24 hodinách uvolněno 95 % dusíku. U enkapsulovaných granulí se jednalo přibližně o 63 % pro granule obalené pouze v ethylcelulose a pro ethylcelulosu a superabsorbent z manioku bylo z kapsle uvolněno 60 % dusíku. Dále 58 % dusíku bylo uvolněno z kapsle tvořené z ethylcelulosy a superabsorbentu z kukuřičného škrobu. Z granulí obalených v ethylcelulose se superabsorbentem připraveným z bramborového škrobu se po 24 hodinách v dané experimentální půdě uvolnilo pouze 40 % dusíku [44].

Vzhledem k tomu, že vnitřní obalová vrstva byla vždy stejná, byl hlavní rozdíl v uvolňování způsoben vnější obalovou vrstvou. Je tedy předpokládáno, že struktura škrobu, která byla použita k přípravě superabsorbentu měla vliv nejenom na množství absorbované vody, ale i na rychlost uvolňování agrochemikálie. Ovlivnění rychlosti uvolňování přidáním vrstvy superabsorbentu bylo způsobeno pravděpodobně tím, že superabsorbent snižoval rychlost difuze vody ve směru do jádra kapsle i z něj [44].

#### **3.1.4 Močovina – měkké dřevo**

Autoři tohoto výzkumu Nilwala Kottegoda a kolektiv (2011) se zaměřili na využití nanočástic jako nosičů agrochemikálií a měkkého dřeva jako enkapsulačního materiálu. V jejich práci byly nejprve připraveny nanočástice hydroxyapatitu  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  a to reakcí hydroxidu vápenatého s kyselinou trihydrogenfosforečnou. Následně byl povrch nanočástic modifikován mícháním v koncentrovaném roztoku močoviny. Takto byl získán hydroxyapatit modifikovaný močovinou. Dále byly připraveny stonky měkkého dřeva (*Gliricidia sepium*) a to jako hranolky o velikosti cca 0,5 cm. Tyto upravené stonky byly namáčeny v disperzi nanočástic s močovinou a vloženy do tlakové komory s tlakem maximálně 0,9 MPa (vyšší tlak než 0,9 MPa způsobuje poškození dutin a buněčných stěn a je tak snížena schopnost pojmout nanočástice). Tímto postupem byly nanočástice vpraveny do dutin dřevěných hranolků a vše bylo následně zpracováno do formy pelet [45].

V dané experimentální půdě bylo z komerčně dostupné hnojivové močoviny uvolněno po 8 dnech přibližně 30 % dusíku, po 16 dnech 60 %, po 32 dnech 70 % dusíku. Z připravených nanočástic hydroxyapatitu modifikovaného močovinou a sorbovaných v měkkém dřevu se uvolnilo po 8 dnech přibližně 15 % dusíku, po 16 dnech 25 % a po 32 dnech 45 % [45].

Pomalého uvolňování bylo v tomto případě dosaženo díky tomu, že nanočástice hydroxyapatitu měly velký povrch, na který se mohlo navázat velké množství močoviny. Vzniklé interakce mezi nanočásticemi a molekulami močoviny zpomalovaly její uvolňování. Po kontaktu s vodou byly jednotlivé nanočástice uvolňovány podle toho, v jak velkých dutinách se nacházely. Nejdříve byly uvolněny nanočástice z velkých dutin a následně částice z menších dutin. Stejně tak byl snížen i únik dusíku z močoviny v plynné formě, jelikož ta byla uvnitř dutin dřeva izolována [45].

### **3.1.5 Dusičnan draselný – oxid grafenu**

Zhang Ming a kolektiv (2014) popisují grafen jako ultra tenký uhlíkový materiál s vysokou mechanickou pevností, výbornou vodivostí a velkým povrchem. Mezi jeho tradiční aplikace patří elektronika a elektrotechnika (tranzistory, senzory, transparentní elektrody, baterie,...). Nedávné pokroky v technologii výroby grafenu a oxidu grafenu umožňují jeho značnou produkci a to bez použití toxických oxidačních a redukčních činidel. Například může být vyráběn ve velkém množství elektrochemickou cestou z grafitu a oxidů grafitu. Nově objevenou a jednoduchou produkcí grafenu je redukce tenkých vrstev oxidu grafenu. Díky své unikátní morfologické struktuře a tomu odpovídajícím vlastnostem je již oxid grafenu testován jako efektivní přenašeč mnoha chemických sloučenin [46].

Při experimentální přípravě postupovali autoři následovně. Pelety dusičnanu draselného byly nejdříve obaleny filmem oxidu grafenu. Poté byly na 6 hodin vystaveny teplotě 90 °C. Dle analýzy fungovaly přítomné draselné ionty nejen jako činidlo spojující přilehlé vrstvy grafenu, ale také jako činidlo redukující oxid grafenu na redukovaný oxid grafenu. Tento proces umožnil filmu oxidu grafenu vytvořit obal kolem pelet dusičnanu draselného. Získaná obalová vrstva byla v tomto případě široká jen přibližně 20-30 μm a jednalo se pravděpodobně o několik menších vrstviček [46].

Testováním vzniklých kapslí bylo zjištěno, že vydrží i několik hodin namočené ve vodě, bez jakéhokoliv narušení tvaru. Rychlost uvolňování živin byla porovnána s neobalenými peletami dusičnanu draselného při ponechání ve vodě. U neobalených pelet nastalo dosažení rovnováhy uvolňování draselných iontů do vody během 1 hodiny. U pelet enkapsulovaných v redukovaném oxidu grafenu bylo po 7 hodinách uvolněno teprve přibližně 35 % draslíku. A po 7-8 hodinách uvolněno celkově asi 94 % draslíku. Rovnováhy bylo tedy dosaženo až po přibližně 8 hodinách. Prudší nárůst uvolňování kolem 7-8 hodiny byl pravděpodobně způsoben prasknutím obalové vrstvy [46].

Mechanismus řízeného uvolňování zde vycházel z pomalé difuze vody přes obalový materiál a dále do jádra [46].

### 3.1.6 Dihydrogenfosforečnan amonný – kandelinový vosk

V článku autorů Navarro-Guajardo N. a kolektiv (2018) je uvedeno, že vnější vrstva povrchu rostlin je pokryta přírodním voskem. Tyto vosky svým rozličným chemickým složením a krystalinitou zajišťují rostlinám přísun vody a živin za současné ochrany proti vnějším vlivům. Je popsáno, že až 95 % vodní difuze do rostliny prochází přes kanálky v jejím povrchu tvořené více polárními a cyklickými vosky. Dané hydrofilní kanálky vykazují velkou závislost na teplotě a vlhkosti. A právě těchto vlastností je možno využít pro vývoj nových enkapsulací agrochemikálií [47].

Dále autoři uvádí, že rostlina Kandelila (*Euphorbia antisyphilitica*) obsahuje na svém povrchu vosky, které jí, stejně jako ostatním pouštním rostlinám, umožňují kontrolovat a optimalizovat ztrátu, absorpci a retenci vody. Tento vosk již našel využití v kosmetické a farmaceutické oblasti. Syntetické vosky mají oproti přírodním jako hlavní nevýhody, že jsou biologicky velmi těžko odbouratelné, jejich využití v enkapsulaci je časově a energeticky náročné a využívá se při tom velké množství organických rozpouštědel. Potenciálně výhodnějším postupem je využití přírodních vosků, tedy biodegradabilních a obnovitelných zdrojů [47].

Autoři využili následující postup. Nejprve byly metodou rozprašovacího sušení připraveny mikročástice hnojiva dihydrogenfosforečnanu amonného. Následně byly tavením vytvořeny disperze těchto mikročástic s roztaveným kandelilovým voskem. Ke vzniklé disperzi byl poté přidán ethylenglykol, jako látka udržující směs v roztaveném stavu. Vše bylo rozprášeno do studeného vzduchu, kde se zformovaly mikrokapsle [47].

Úroveň dosaženého řízeného uvolňování živin byla stanovena při aplikaci kapslí do vody a to ve srovnání s neupraveným hnojivem. U běžné granule dihydrogenfosforečnanu amonného došlo k plnému rozpuštění v daných podmínkách během 5 minut. U připravených kapslí bylo uvolněno přibližně 30 % živin po 1 dni a 40 % živin až po 7 dnech [47].

Ve srovnání s kapslemi, kde byly použity syntetické polymery ve stejných podmínkách, bylo dosaženo velmi podobných výsledků. Například u polymeru poly(akrylamid-co-akrylová kyselina) bylo po 7 dnech uvolněno cca 36 % živin. Dle autorů se tedy jednalo o srovnatelné využití, ovšem za použití materiálů, které se v zemině rozloží a budou dále tvořit organickou hmotu [47].



Přesný způsob, jak tento vosk a rostlinné vosky obecně regulují transport vody a živin přes svou krystalickou strukturu, je zatím předmětem dalšího výzkumu. Autoři článku usuzují, že rychlost uvolňování závisí na trasách, kterými živiny prostupují skrz amorfní fázi vosku. Tyto oblasti prostupu jsou pravděpodobně určovány počtem a uspořádáním krystalů v materiálu [47].

### **3.1.7 Síran zinečnatý – polyallylamin, polystyren**

Jak již bylo uvedeno v obecné části o hnojivech, nelze přehlížet ani význam živin řazených mezi mikroprvky a je potřeba regulovat také jejich množství dostupné rostlinám. Zinek zlepšuje kvalitu sklizně svou účastí v mnoha různých fyziologických a biochemických reakcích. Jeho nedostatek je převládající v mírném a tropickém klimatu a klíčově se pro světovou produkci potravin projevuje při pěstování rýže [48, 49].

Yuvaraj M. a kolektiv (2015) nabízejí jako jednu z možností jak zinek dodávat do půdy v regulovaném procesu jeho enkapsulaci v kapslích připravených s využitím uhličitanu manganatého. Mikrokapsle uhličitanu manganatého byly autory připraveny koacervací, konkrétně adsorpcí opačně nabitého polyelektrolytu na mikrosférickou předlohu uhličitanu manganatého. K mikročásticím uhličitanu manganatého byl přidán roztok polyelektrolytu – polyallylamin hydrochloridu a po oddělení nepřipojených částic byl přidán roztok opačně nabitého polyelektrolytu – polystyren sulfonátu. Následně byl tento proces několikrát opakován pro vytvoření několika vrstev obalu. Poté bylo jádro z uhličitanu manganatého odstraněno reakcí s kyselinou chlorovodíkovou nebo s kyselinou ethylendiamintetraoctovou. Po vysušení byl do jádra těchto „dutých,, kapslí vpraven zinek jako účinná agrochemikálie a to přidáním roztoku síranu zinečnatého k mikrokapslím [49].

V experimentálních podmínkách byla porovnána doba, po kterou byl zinek dodáván z hnojiva síranu zinečnatého s dobou dodávání zinku z enkapsulovaného hnojiva. Neupravené hnojivo dodalo v počátku uvolňování o asi 57 % živiny více. Pod měřitelnou hodnotu kleslo množství dodávaného zinku po 17 dnech. Oproti tomu enkapsulovaný síran zinečnatý uvolňoval v počátku menší množství zinku a dodávat vydržel po 29 dní [49].

Mechanismus uvolňování byl opět založen na postupném rozpouštění hnojiva uvnitř kapsle a následné iontové výměně s okolím. K uvedené iontové výměně docházelo relativně podle potřeb rostlin a to tak, že absorpcí iontů kořeny rostlina způsobila pokles jejich koncentrace v půdním roztoku a to následně způsobilo další rozpouštění a uvolnění iontů

z kapsle. Použitý proces enkapsulace byl určen jako uplatnitelný i pro dodávání jiných kationtů a aniontů [49].

Další vlastností, kterou měly kapsle s uvedenou obalovou vrstvou, byla schopnost doplňování obsahu kapslí v půdě a zadržování živin. Pokud by se do půdy přidala vhodná hnojiva v rozpuštěné iontové formě, došlo by následně k jejich absorpci kapslemi a poté k jejich opětovnému postupnému uvolňování. Stejně tak by kapsle absorbovaly běžně se vyskytující okolní kationty a anionty a zvyšovaly tak retenci živin v půdě, čímž by snižovaly jejich ztráty do okolního prostředí. Tato schopnost by alespoň částečně vynahradila skutečnost, že obalová vrstva není biodegradabilní [49].

## **3.2 Pesticidy**

### **3.2.1 Ametryn, atrazin, simazin – poly( $\epsilon$ -kaprolakton)**

Jedná se o herbicidy, které patří mezi triazinové sloučeniny. K jejich vlastnostem se řadí vysoký potenciál úniku do okolního prostředí spojený s dlouhou perzistencí, která je doprovázena pomalou hydrolyzou a střední adsorpcí na organickou hmotu a půdní jíly. Tyto herbicidy jsou vyráběny a používány ve velkém množství. V závislosti na jejich koncentraci v daném prostředí, respektive kontaminaci okolního prostředí a době expozice, mohou mít toxické účinky i na člověka [50].

Poly( $\epsilon$ -kaprolakton) je biologicky odbouratelný polymer, schopný tvořit mikro a nano částice. Je nerozpustný ve vodě, ovšem umožňuje molekulám vody pronikat přes své polymerní řetězce. I když se ve vodném prostředí rozkládá pomalu, je pro životní prostředí neškodný, což dokazuje i jeho využití ve farmacii [50].

Autoři článku Grillo Renato a kolektiv (2012) postupovali při přípravě nanokapslí pesticidních látek z polymeru tak, že nejdříve byla připravena organická fáze z polymeru poly( $\epsilon$ -kaprolaktonu) v rozpouštědle (acetonu) s přídavkem povrchově aktivní látky a herbicidů. Další směs, vodní fáze, byla tvořena roztokem povrchově aktivní látky. Následně byla organická fáze zvolna přidávána k vodní fázi. Z výsledné suspenze bylo odpařeno organické rozpouštědlo až do vytvoření příslušných nanokapslí. Jednalo se o emulzifikaci – termální gelaci [50].

Výsledné nanokapsle byly sférické s celkem uniformní distribucí velikostí, bez agregací a byly poměrně stabilní. Podle provedených měření v experimentálních skladovacích

podmínkách nedošlo ani po 270 dnech ke změně kapslí. Dále bylo dosaženo vysoké enkapsulační efektivity a to v rozmezí přibližně 85 až 97 %. V porovnání s neupravenými hnojivy bylo dosaženo pomalejšího uvolňování. Při uvolňování jednotlivých herbicidů z kapslí se v tomto případě značně uplatnily jejich vlastnosti. Po 5 dnech bylo v experimentálních podmínkách uvolněno asi 61 až 72 % ametrynu a atrazinu. Na druhé straně u simazinu bylo z kapsle uvolněno pouze 25 % obsažené látky. Rozdíl byl pravděpodobně způsoben tím, že simazin je více hydrofobní než ostatní dva herbicidy. Dále u simazinu dochází k silnějším interakcím s polymerními řetězci vlivem jeho nižšího počtu funkčních skupin CH<sub>3</sub> [50].

Z matematického modelu bylo zjištěno, že mechanismus uvolňování nebyl v tomto případě difuzní a rychlost uvolňování byla ovlivněna relaxací polymerních řetězců [50].

Z hlediska toxicity byla v tomto případě zjištěna i nižší genotoxicita u enkapsulovaných herbicidů, než u neupravených. Nejvíce se enkapsulace projevila u ametrynu, kdy došlo ke snížení počtu poškozených DNA buněk v experimentu asi o 50 % [50].

### **3.2.2 λ-cyhalothrin – kyselina polymléčná**

Jedná se o insekticid, který se řadí do skupiny pyrethroidů. K jeho negativům při konvenčních aplikacích patří silná adsorpce v půdě a rychlá fotolytická degradace v parní fázi. Látka λ-cyhalothrin je směs vysoce aktivních izomerů cyhalothrinu [51]. Výhodou využití kyseliny polymléčné v enkapsulaci pesticidů je její biologická odbouratelnost (konečnými metabolickými produkty jsou pouze oxid uhličitý a voda) a nízká cena. Ve formě polymeru je již kyselina polymléčná široce využívána jako nosič léčivých látek ve farmacii [52].

Autoři článku Liu Baoxia a kolektiv (2016) využili k enkapsulaci nové a jednoduché metody premixové membránové emulzifikace. Bylo při ní využito zvýšeného tlaku na protlačení hrubé (neúplné) emulze skrz membránu a to bez použití intenzivního ultrazvuku nebo tepla, které by mohly způsobovat degradaci pesticidu. Výsledná velikost kapslí (stovky nanometrů až mikrometry) byla nastavitelná změnou velikostí pórů v membráně, typem membrány, tlakem a viskozitou emulze [52].

Prakticky autoři postupovali následovně. Kyselina polymléčná a λ-cyhalothrin byly rozpuštěny v organické fázi a ta byla následně smíchána s vodou a za pomoci ultrazvuku byla vytvořena primární emulze. Okamžitě poté byla vzniklá primární emulze přidána do vodného roztoku polyvinylalkoholu, kdy za intenzivního míchání vznikla hrubá emulze. Za použití zvýšeného tlaku dusíku byla hrubá emulze několikrát protlačována přes membránu až do

vzniku rovnoměrné a jemné emulze, ze které následně při postupném zatvrdnutí vznikaly mikrokapsle. Posledním krokem byla lyofilizace získaných kapslí [52].

V experimentálních podmínkách byl neupravený, technický  $\lambda$ -cyhalothrin zcela uvolněn již po 18 hodinách. Z připravených mikrokapslí bylo uvolněno po 50 hodinách 60 až 80 % obsahu a zbytek obsahu byl uvolňován již velmi pomalu (90% uvolnění látky bylo dosaženo až po cca 250 hodinách) [52].

Autoři použili matematický model ke stanovení mechanismu uvolňování a určili, že v tomto případě bylo uvolňování řízeno jak difuzí, tak degradací polymeru [52].

Z hlediska ochrany enkapsulovaného pesticidu bylo také dosaženo výrazného zlepšení. Opět v porovnání s neupraveným pesticidem, u kterého došlo v experimentálních podmínkách vlivem UV záření k 11% degradaci po 12 hodinách a 60% po 72 hodinách. Oproti tomu u pesticidu chráněného v připravených kapslích podlela fotolýze pouze 3 % po 12 hodinách a 18 % po 72 hodinách. Při skladování neupravených pesticidů se uplatňuje nepříznivý vliv okolní teploty. Připravené kapsle  $\lambda$ -cyhalothrinu ztratily pouze minimální množství účinného obsahu i po několikadenním vystavení jak snížené, tak zvýšené teplotě [52].

### 3.2.3 Avermectin – lignin

Jednou z možností jak zlepšit současné nevhodné užívání pesticidů je náhrada syntetických pesticidů biopesticidy. Mezi ně patří i avermectin jako jeden z neúčinnějších z aktuálně (k roku 2017) aplikovatelných biopesticidů. V současné době už je využíván i v zemědělství, nicméně je extrémně citlivý na působení UV záření a oxidaci. V půdě nebo vodě je poločas degradace avermectinu 12-21 hodin a v tenké vrstvě na listu vydrží v účinné formě maximálně 6 hodin. Experimenty s kombinováním avermectinu s antioxidanty a ochrannými látkami proti slunečnímu záření nevedou k žádaným výsledkům. Účinnou možností je jeho enkapsulace, například v ligninu. Ten je přírodní, biologicky odbouratelný polymer s vynikajícími antioxidačními a antifotolytickými vlastnostmi. Je jednou z hlavních složek dřeva a v dřevozpracovatelském a papírenském průmyslu je získáván ve velkém množství jako víceméně odpadní produkt nebo palivo do kotlů [53].

Autoři Li Yingxin a kolektiv (2017) provedli svůj experiment následovně. Pro získání enkapsulovaného pesticidu byly v jejich případě nejdříve připraveny roztoky kationtového surfaktantu (povrchově aktivní látky) a aniontového surfaktantu (ligninsulfonátu sodného). Oba roztoky byly následně promíchávány za přikapávání deionizované vody a to až do proběhnutí elektrostatického samo-spojení v hydrofobní a koloidní kuličky vlivem elektrostatické atrakce.

Tento koloidní systém může být vlivem změny pH, teploty nebo obsahu vody rozdělen na malé částice a následně dle potřeby znovu spojen tak, že v sobě enkapsuluje daný přidaný pesticid [53].

Vzniklé mikrokapsle byly uniformní, co se týče jejich velikosti. V experimentálních podmínkách bylo ze samotného avermectinu uvolněno po přibližně 20 hodinách asi 75 % této látky a po 70 hodinách téměř všechen avermectin. U enkapsulovaného avermectinu se po asi 20 hodinách uvolnilo přibližně 35 % avermectinu a po 70 hodinách asi 50 %. Porovnáním poločasů degradace byl zjištěn nárůst z přibližně 36 hodin pro samotný avermectin na asi 266 hodin pro avermectin v připravených mikrokapslích [53].

Výborná ochrana proti působení UV záření byla získána za prvé díky tomu, že jsou kapsle připraveny elektrostatickou atrakcí a jsou tak ochranné fenolické hydroxyskupiny ligninu zachovány. Za druhé zásluhou toho, že byl pesticid umístěn uvnitř kapsle a tak i samotný vnější obal tvořil jistou ochrannou bariéru proti slunečnímu záření. Dále bylo zjištěno, že jednotvárnost kapsle má zásadní vliv na výslednou ochranu proti záření. Soustava vrstvy avermectinu s pouze nanesenou vrstvou obalového materiálu vykazovala znatelně horší ochranu proti UV záření [53].

### **3.2.4 Geraniol – chitosan**

Autoři článku de Oliviera Jhones L. a kolektiv (2018) se zaměřili na jeden ze skupiny pesticidů extrahovatelných z květin a bylin a to geraniol. Jedná se o monoterpenoidní alkohol, který je hydrofóbní, tedy ve vodě málo rozpustný. Je široce rozšířen jako složka v kosmetických a domácích přípravcích. Navíc vykazuje i repelentní a atrakční účinky na hmyz a to podle svojí koncentrace a typu hmyzu. Jedná se tedy o přírodní insekticid, který se na rozdíl od většiny syntetických látek vyznačuje nízkou perzistencí v životním prostředí a vysokou selektivitou (účinkuje jen na určitý druh organismů). Zvýšení selektivity přináší i oddálení vzniku případné rezistence škůdců. Nicméně jeho konvenční využití v zemědělství je limitováno jeho vysokou citlivostí na světlo, vlhkost, teplotu a degradaci mikroorganismy. Je tedy potřeba jej aplikovat ve formě, která zvýší jeho stabilitu [54].

Dle autorů je jednou ze značně slibných možností využití nano-nosičů, které kromě ochrany zvýší i rozpustnost ve vodě. Jako matrice z přírodního biodegradabilního materiálu byl použit chitosan. Pro tvorbu komplexních nanočástic bylo potřeba provedení například iontové síťovací reakce. Jako jedno z možných činidel pro uskutečnění této reakce byla použita arabská

guma (opět biodegradabilní polysacharid), která je díky svým karboxylovým skupinám ve vodě značně rozpustná [54].

Pro přípravu enkapsulovaného pesticidu geraniolu byla autory nejprve provedena emulsifikace všech sloučenin a následně vlastní iontová gelace [54].

Uvedeným postupem byly připraveny částice o velikostech v rozmezí 200-300 nm. Se stabilitou částic až po dobu 120 dní. Poskytnutá ochrana proti UV záření zvýšila 18,5 krát dobu potřebnou na 50% degradaci. Uvolňování účinné látky z vytvořené matrice probíhalo především difuzně a to v závislosti na teplotě (rychlejší uvolňování při vyšší teplotě). U testovaného hmyzu (molice) bylo dosaženo atraktivity vůči enkapsulovanému geraniolu a dal by se tedy v tomto případě využít jako hmyzí past na molice [54].

### **3.2.5 Terbuthylazin – $\beta$ -cyklodextrin**

Uvedený herbicid je široce používán především pro postřik kukuřice a čiroku. S rostoucí produkcí kukuřice roste i četnost detekce nebezpečného množství terbuthylazinu v půdě i podzemních vodách. Kromě střední až vysoké perzistence v životním prostředí je dalším, problémem jeho špatná rozpustnost ve vodě a tedy nízká dostupnost pro organismy. Kvůli tomu musí být aplikován ve značně přebytném množství. Naproti tomu cyklodextriny a jejich modifikace jsou vhodnými činidly pro zlepšení rozpustnosti pesticidů ve vodě a tím i jejich dostupnosti pro organismy. Spolu s tím mohou poskytovat i ochranu proti oxidaci a světelnému záření. Každý derivát cyklodextrinu může tvořit inkluzní komplexy se specifickými látkami. Pro enkapsulaci je nejvíce využíván  $\beta$ -cyklodextrin a to díky jeho snadné dostupnosti a nízké ceně. Modifikovaný  $\beta$ -cyklodextrin, například 2-hydroxypropyl- $\beta$ -cyklodextrin, má navíc vylepšený toxikologický profil a je dobře tolerován v lidském těle, i u mnoha zvířat [55].

Autoři článku Garrido Manuela a kolektiv (2018) využili pro přípravu inkluzního komplexu smíchání ekvimolárního množství terbuthylazinu a modifikovaného  $\beta$ -cyklodextrinu. Následně byla s přídavkem methanolu v třetí misce vytvořena pasta. Tato hmota byla poté hnětena a dále vysušena. Výsledný komplex byl rozemlet [55].

U herbicidu terbuthylazinu byla tímto procesem prokazatelně zvýšena rozpustnost ve vodě. Dle provedených měření se rozpustnost terbuthylazinu zvyšovala lineárně s koncentrací cyklodextrinu [55].

### 3.3 Další látky

#### 3.3.1 Pomocné bakterie – alginát

Probiotické bakterie mohou v půdě hostitelským rostlinám poskytovat určité fyziologické výhody. Jedná se například o růst podporující bakterie *Raoutella planticola* Rs-2, které pomáhají udržovat půdu zásobenou živinami a podporují vznik nových rostlin. Celkově tak plní důležitou funkci v trvale udržitelném zemědělství. Musejí se zde ovšem nacházet v adekvátním množství. Přičemž pokud jsou tyto bakterie do půdy pouze přímo naočkovány, mají problém se zde udržet, z důvodu přítomnosti ostatních organismů a negativních vlivů prostředí. Pokud jsou dané bakterie vhodně enkapsulovány, pak jsou výsledným produktem biohnojiva s řízeným uvolňováním, která umožňují dlouhodobý přísun těchto bakterií rostlinám. Také je tímto zvýšena doba jejich přežití v případě skladování za pokojové teploty po delší dobu [56].

Autoři článku He Yanhui a kolektiv (2015) využili jednu z možností enkapsulování bakterií a to enkapsulování v přírodním polymeru alginátu, který je biodegradabilní, netoxický, snadno zpracovatelný a biologicky kompatibilní. Bohužel je jeho využití brzděno jeho vysokou cenou, nedostatečnou mechanickou odolností a snadnou destrukcí v prostředí jednomocných kationtů. Stejně tak je určitým problémem příliš rychlá difuze a tedy uvolňování obsahu, což je způsobeno příliš velkými póry v alginátovém obalu. Výrazného zlepšení lze dosáhnout přidáním jílového materiálu ke gel formujícímu alginátu. Použitelný je například bentonit, což je druh sedimentární horniny, mezi jejíž přednosti patří dobrá absorpce vody a nízká cena. Jeho přidáním k alginátu sodnému dojde ke snížení porozity, zvýšení mechanické odolnosti a zlepšení stability [56].

Pro enkapsulaci uvedených bakterií autoři nejprve vytvořili kapalnou směs bentonitu a alginátu sodného a následně ji smíchali s bakteriemi. Vzniklá směs byla injekční stříkačkou kapána do roztoku chloridu vápenatého (dvojmocný kationt), čímž proběhla síťovací reakce a to procesem kapkování – iontová gelace a vytvořily se kapsle [56].

U získaných kapslí byla autory naměřena efektivita enkapsulace větší než 99 %. Z hlediska stability a udržení životaschopnosti při skladování bylo dosaženo následujícího zlepšení. U neupravené formy bakterií zůstalo po 180 dnech skladování při nižší teplotě životaschopno asi 39 % bakterií a při pokojové teplotě asi 5,5 %. V případě bakterií v kapslích pouze z alginátu zůstalo přibližně 72 % při nižší a 78 % při pokojové teplotě. A v případě

enkapsulace ve směsi bentonitu a alginátu bylo po 180 dnech životaschopno asi 81 % bakterií při nižší teplotě a 89 % bakterií při pokojové teplotě [56].

Uvolňování bakterií probíhalo řízeným procesem, kdy nejvíce bakterií bylo uvolněno v prvních 3 dnech. Následovalo ustálené zvyšování obsahu a akumulace bakterií v cílovém prostředí [56].



## 4 Shrnutí a závěr

Cílem této bakalářské práce bylo základním rozsahem zmapovat problematiku enkapsulace agrochemikálií. V úvodu byly nastíněny světové problémy spojené s dnešním zemědělstvím, respektive využíváním agrochemikálií a potřeba zavedení nových praktik ve využívání těchto látek. V první části práce bylo nejprve krátce představeno samo zemědělství a obecné postupy ke zvýšení jeho produkce. Dále bylo uvedeno rozdělení běžných agrochemikálií a jejich vztah k pěstování rostlin. Zvlášť bylo pojednáno o hnojivech a zvlášť o pesticidech. U každé skupiny látek bylo popsáno jejich třídění do podskupin spolu s jejich charakteristickými vlastnostmi, které se týkají problematiky využití chemikálií v zemědělství. Druhá část byla zaměřena na obecný popis enkapsulace agrochemikálií jako jedné z možností zlepšení současné světové zemědělské situace. Byly zde popsány základní materiály a postupy jakými se enkapsulace provádí. Poslední část práce byla zaměřena na rešerši z článků publikovaných ve vědeckých časopisech týkající se dané problematiky. Z článků byly vybrány především informace týkající se konkrétních zkoumaných agrochemikálií, použitých metod a materiálů pro enkapsulaci těchto látek a výsledků jakých bylo dosaženo použitím enkapsulace. Byly zpracovány jak články popisující základní látky a postupy, tak i články popisující ty nejaktuálnější objevy (k roku 2018 včetně) v dané oblasti.

Shrnutím informací v uvedených člancích a spolu s obecnými informacemi týkajícími se zemědělství a agrochemikálií lze enkapsulaci představit jako velmi vhodnou metodu pro zlepšení současných světových problémů týkajících se produkce zemědělských komodit. Ve všech uvedených zkoumaných případech poskytla enkapsulace zlepšení využívání agrochemikálií a to v nemalé míře. Mezi hlavní dosaženou přednost patří vlastnost postupného uvolňování agrochemikálií a jejich ochrana před působením nepříznivých vlivů jako jsou mechanické poškození nebo degradace vlivem teploty a UV záření. Dále pak enkapsulace přináší možnost zvýšení zadržování vody a živin v půdě přidáním absorbentů. Další pozitiva spojená s enkapsulací jsou například možnost využití biodegradabilních anebo odpadních materiálů k tvorbě kapslí a možnost snížení toxicity využívaných agrochemikálií.

Pokud bude enkapsulace agrochemikálií zavedena do zemědělství v dominantní míře může poskytnout čas pro řešení globálních problémů spojených s dlouhodobě neúnosným přelidněním planety, nadměrným využíváním přírodních zdrojů a znečišťováním životního prostředí. Poskytne totiž možnost výrazného snížení množství využívaných hnojiv, pesticidů a dalších látek, spolu s možností využívat jejich šetrnější a účinnější varianty [57].

## Použitá literatura

1. **Rodrigues, S. M., a další.** Nanotechnology for sustainable food production: promising opportunities and scientific challenges. *Environmental Science: Nano*. 2017, Sv. 4, stránky 767-782.
2. **Tomaszewska, M. a Jarosiewicz, A.** Use of Polysulfone in Controlled-Release NPK Fertilizer Formulations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2002, Sv. 50, stránky 4634-4639.
3. **Cramer, H.-H.** *Crop Protection. Ullmann's Agrochemicals, Vol. 2*. Weinheim : Wiley, 2007. stránky 517-537. ISBN: 978-3-527-31604-5.
4. **Cheremisinoff, N. P. a Rosenfeld, Paul E.** *Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production, Volume 3 - Best Practices in the Agrochemical Industry*. Amsterdam : Elsevier, 2011. stránky 1-10. ISBN: 978-1-4377-7826-7.
5. **Herz, W. C. a Vroomen, H. L.** Fertilizers. *Industrial Minerals and Rocks - Commodities, Markets, and Uses (7th Edition)*. Littleton, Colorado : Society for mining, Metallurgy and Exploration, 2011, stránky 1271-1278.
6. **Manivasakam, N.** Fertilizer Industry. *Industrial Effluents - Origin, Characteristics, Effects, Analysis & Treatment*. USA, India : Chemical Publishing Company, 2016, stránky 148-165.
7. **Dimkpa, C. O. a Bindraban, P. S.** Fortification of micronutrients for efficient agronomic production: a review. *Agronomy for Sustainable Development*. 2016, Sv. 36, 7, stránky 1-2.
8. **Scherer, H., Konrad, M. a Dittmar, H.** Fertilizers. *Ullmann's Agrochemicals, Vol. 1*. Weinheim : Wiley, 2007. stránky 5-13; 28-67; 116-119. ISBN: 978-3-527-31604-5.
9. **Benvenuto, M. A.** Fertilizers. *Industrial Inorganic Chemistry*. Berlin, Boston : De Gruyter, 2015, stránky 34-35.
10. **Hagin, J.. a Tucker, B.** Liquid Fertilizers. *Fertilization of Dryland and Irrigated Soils*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1982, stránky 144-147.
11. **Bhandari, A, a další.** *Remediation Technologies for Soils and Groundwater*. Reston, Virginia : American Society of Civil Engineers, 2007. ISBN: 978-0-7844-7183-8.
12. **Dewhurst, I.** *Herbicides. Encyclopedia of Food Safety*. Amsterdam : Elsevier, 2014. str. 11. Sv. 3. ISBN: 978-0-12-378612-8.

13. **Appleby, A. P., Müller, F. a Carpy, S.** *Weed Control. Ullmann's Agrochemicals, Vol. 2.* Weinheim : Wiley, 2007. stránky 750-751; 765-776. ISBN: 978-3-527-31604-5.
14. **Polatoglu, K., a další.** Chemical composition and insecticidal activity of edible garland (*Chrysanthemum coronarium* L.) essential oil against the granary pest *Sitophilus granarius* L. (Coleoptera). *Journal of Essential Oil Research.* 2018, Sv. 30, 2, stránky 120-130.
15. **Metcalf, R. L.** *Insect Control. Ullmann's Agrochemicals, Vol. 2.* Weinheim : Wiley, 2007. ISBN: 978-3-527-31604-5.
16. **Ackermann, P., Margot, P. a Müller, F.** *Fungicides, Agricultural. Ullmann's Agrochemicals, Vol. 2.* Weinheim : Wiley, 2007. stránky 583-588. ISBN: 978-3-527-31604-5.
17. **Roberts, T. R., a další.** Insecticides and Fungicides - Part VII. Fungicides. *Metabolic Pathways of Agrochemicals, Part 2.* Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2012, stránky 939-1375.
18. **Campos, E. V. R., a další.** Polysaccharides as safer release systems for agrochemicals. *Agronomy for Sustainable Development.* 2015, Sv. 35, 1, stránky 47-66.
19. **Hack, B., a další.** Advanced Agrochemical Formulations through Encapsulation Strategies? *Chemie Ingenieur Technik.* 2012, Sv. 84, 3, stránky 223-234.
20. **Gibbs, B. F., a další.** Encapsulation in the food industry: a review. *International Journal of Food Science and Nutrition.* 1999, Sv. 50, stránky 213-224.
21. **da Silva, P. T., a další.** Microencapsulation: concepts, mechanisms, methods and some applications in food technology. *Ciência Rural, Santa Maria.* 2014, Sv. 44, 7, stránky 1304-1311.
22. **Vemmer, M. a Patel, A. V.** Review of encapsulation methods suitable for microbial biological control agents. *Biological Control.* 2013, Sv. 3, stránky 380-389.
23. **Forsell, P., a další.** *Fundamentals of Cell Immobilisation Biotechnology - Starches as Encapsulation Materials.* Dordrecht : Springer, 2004. stránky 65-66. ISBN: 978-94-017-1638-3.
24. **Steglich, W., Fugmann, B. a Lang-Fugmann, S.** *RÖMPP Encyclopedia Natural Products.* Stuttgart : Thieme Medical Publishers Inc., 2000. str. 605. ISBN: 978-1-62198-379-8.

25. **Merck (Sigma-Aldrich)**. Catalog - Substances - Starch. *Sigma-Aldrich*. [Online]  
[Citace: 04. 06 2019.]  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/starch12345900525811?lang=en&region=GB>.
26. **Omura, T., a další**. Encapsulation of Either Hydrophilic or Hydrophobic Substances in Spongy Cellulose Particles. *Applied Materials & Interfaces*. 2017, Sv. 9, stránky 944-949.
27. **Merck (Sigma-Aldrich)**. Catalog - Substances - Celulose. *Sigma-Aldrich*. [Online]  
[Citace: 04. 06 2019.]  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/cellulose12345900434611?lang=en&region=GB>.
28. **Devahastin, S.** *Physicochemical Aspects of Food Engineering and Processing - Cyclodextrins and Their Inclusion Ability*. Boca Raton : CRC Press, 2010. stránky 24-25. ISBN: 978-1-5231-1907-3.
29. **Merck (Sigma-Aldrich)**. Catalog - Substances - Beta Cyclodextrin. *Sigma-Aldrich*. [Online] [Citace: 04. 06 2019.]  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/betacyclodextrin113498758539911?lang=en&region=GB>.
30. **Garti, N. a McClements, D. J.** *Encapsulation Technologies and Delivery Systems for Food Ingredients and Nutraceuticals*. Cambridge : Woodhead Publishing, 2012. stránky 573-574. ISBN: 978-0-85709-590-9.
31. **Abdelkader, H., a další**. Review on micro-encapsulation with Chitosan for. *MOJ Current Research & Reviews*. 2018, Sv. 1, 2, stránky 77-84.
32. **Merck (Sigma-Aldrich)**. Catalog - Substances - Chitosan. *Sigma - Aldrich*. [Online]  
[Citace: 04. 06 2019.]  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/chitosan12345901276411?lang=en&region=GB>.
33. **Vladislavljevic, G. T., Drioli, E. a Giorno, L.** Encyclopedia of membranes - Encapsulation techniques. *Encyclopedia of membranes*. Heidelberg : Springer, 2012.
34. **Cammack, R. a další**. *Oxford Dictionary of Biochemistry and Molecular Biology (2nd edition)*. Oxford : Oxford University Press, 2006. str. 151. ISBN: 978-1-61344-113.

35. **King, A. G.** Spray Drying. *Ceramic Technology and Processing*. Norwich, New York : William Andrew Publishing, 2002, stránky 136-139.
36. **Sagis, L. M. C.** Microencapsulation. *Microencapsulation and Microspheres for Food Applications*. Kindlington : Elsevier, 2015, stránky 254-271.
37. **Atta-ur-Rahman.** Coacervation. *Studies in Natural Products Chemistry, Volume 36 - Bioactive Natural Products* . Oxford : Elsevier, 2012, str. 314.
38. **Patel, R. N.** Immobilization on a Sol-Gel Matrix. *Green Biocatalysis*. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, 2016, stránky 739-740.
39. **Kunař, P. Banerjee, I.** Biomedical applications of microparticle-loaded gel. *Polymeric Gels - Characterization, Properties and Biomedical Applications*. Kidlington : Elsevier, 2018, stránky 156-159.
40. **Montemor, M. F.** Multiphasic coating by polymer blending. *Smart Composite Coatings and Membranes - Transport, Structural, Environmental and Energy Applications*. Cambridge : Elsevier, 2016, stránky 213-220.
41. **da Rosa, C. G., a další.** Microencapsulation of gallic acid in chitosan,  $\beta$ -cyclodextrin and xanthan. *Industrial Crops and Products*. 2013, Sv. 46, stránky 138-146.
42. **Tawfik, S. G. a Abdo, K. V.** *Nanomaterial and Polymer Membranes - Synthesis, Characterization, and Applications*. Amsterdam : Elsevier, 2016. ISBN: 978-0-12-801440-0.
43. **Wu, L. a Liu, M.** Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. *Carbohydrate Polymers*. 2008, Sv. 72, 2, stránky 240-247.
44. **Qiao, D., a další.** Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer. *Carbohydrate Polymers*. 2016, Sv. 147, stránky 146-154.
45. **Nilwala, K., a další.** A green slow-release fertilizer composition based on urea-modified hydroxyapatite nanoparticles encapsulated wood. *Current Science*. 2011, Sv. 101, 1, stránky 73-78.
46. **Zhang, M., a další.** Slow-release fertilizer encapsulated by graphene oxide films. *Chemical Engineering Journal*. 2014, Sv. 255, stránky 107-113.

47. **Navarro-Guajardo, N., a další.** Candelilla Wax as Natural Slow-Release Matrix for Fertilizers Encapsulated by Spray Chilling. *Journal of Renewable Materials*. 2018, Sv. 6, 3, stránky 226-236.
48. **Kogel, J., E., a další.** Micronutrients in Fertilizers. *Industrial Minerals and Rocks - Commodities, Markets, and Uses*. Littleton : Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2006, stránky 1276-1277.
49. **Yuvaraj, M. a Subramanian, K.S.** Controlled-release fertilizer of zinc encapsulated by a manganese hollow core shell. *Soil Science and Plant Nutrition*. 2015, Sv. 61, stránky 319-326.
50. **Grillo, R., a další.** Poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanocapsules as carrier systems for herbicides: Physico-chemical characterization and genotoxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, Sv. 231, stránky 1-9.
51. **Harbison, R. D., Bourgeois, M. M. a Johnson, G. T.** *Hamilton & Hardy's Industrial Toxicology (6th Edition)*. Hoboken, New Jersey : Wiley, 2015. stránky 868-869. ISBN: 978-1-5231-1459-7.
52. **Liu, B., a další.** Construction of a controlled-release delivery system for pesticides using biodegradable PLA-based microcapsules. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2016, Sv. 144, stránky 38-45.
53. **Li, Y., a další.** Lignin-Based Microsphere: Preparation and Performance on Encapsulating the Pesticide Avermectin. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2017, Sv. 5, 4, stránky 3321-3328.
54. **de Oliviera, J. L, a další.** Geraniol Encapsulated in Chitosan/Gum Arabic Nanoparticles: A Promising System for Pest Management in Sustainable Agriculture. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2018, Sv. 66, stránky 5325-5334.
55. **Garrido, M. E., a další.** Molecular Encapsulation of Herbicide Terbutylazine in Native and Modified  $\beta$ -Cyclodextrin. *Journal of Chemistry*. 2017, Article ID 8120367, stránky 1-9.
56. **He, Y.i, a další.** Encapsulation and characterization of slow-release microbial fertilizer from the composites of bentonite and alginate. *Applied Clay Science*. 2015, Sv. 109-110, stránky 68-75.

57. **Pengra, B.** One Planet, How Many People? A Review of Earth's Carrying Capacity. *UNEP Global Environmental Alert Service*. [Online] 2012. [Citace: 23. 04 2019.] [https://na.unep.net/geas/archive/pdfs/geas\\_jun\\_12\\_carrying\\_capacity.pdf](https://na.unep.net/geas/archive/pdfs/geas_jun_12_carrying_capacity.pdf).