

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra pedologie a ochrany půd



Vliv vybraných aditiv na degradaci pesticidů v půdě

Bakalářská práce

Autor práce: Regina Zenkerová

Ochrana krajiny a využívání přírodních zdrojů

Vedoucí práce: Ing. Martin Kočárek, Ph.D.

© 2020 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci "Vliv vybraných aditiv na degradaci pesticidů v půdě" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 16.7.2020

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala Ing. Martinu Kočárkovi, Ph.D. za vedení své bakalářské práce, odbornou pomoc a získání mnoho odborných znalostí, teoretických i praktických. Dále bych ráda poděkovala za konzultace Ing. Ondřeji Řezníčkovi ze zdravotnického ústavu v Hradci Králové a celé své rodině za podporu.

Vliv vybraných aditiv na degradaci pesticidů v půdě

Souhrn

Je pravidlem, že během aplikace pesticidu na cílový organismus látka zasáhne i jeho okolí. Vlivem dalších faktorů se poté pesticid rozšiřuje a kontaminuje životní prostředí. Tyto faktory mohou být dešťové srážky, povětrnostní podmínky atd. Pro zlepšení efektivity aplikace herbicidu se do aplikační dávky přidávají aditiva. Jedním z přidávaných aditiv jsou adjuvanty. Pro jejich správné užívání je důležitý výzkum a pozorování dopadů aplikace s různými herbicidy, v různých podmínkách.

Touto problematikou se zabývá i tato bakalářská práce, která má dvě části. Teoretická část obsahuje informace potřebné k založení a úspěšnému dokončení praktické části. Je rozdělena do čtyř celků. Prvním je charakteristika pesticidů, jejich rozdělení a vlastnosti. Druhým celkem je půda a její vlastnosti. Třetí část je věnována adjuvantům neboli látkám zlepšující vlastnosti pesticidů. A poslední nejdůležitější částí pro pochopení toho, jak vše funguje je interakce těchto tří prvků. Bez dokonalé znalosti vlastností půdy, herbicidů a adjuvantů nebudeme znát procesy, které se v půdě odehrávají.

Praktická část se věnuje dvěma cílům. Prvním cílem praktické části je určit vliv adjuvantu na degradaci herbicidů v půdě. Druhým cílem je porovnat koncentrace herbicidů aplikovaných s adjuvantem a bez adjuvantu desorbovaných do vodní fáze při nasycení půdy vodou. Pro experiment byly použity herbicidy aclonifen, pethoxamid a dimethenamid-P. Adjuvant byl methylester řepkového oleje. Koncentrace byly zjišťovány na kapalinovém chromatografu (HPLC). Výsledky a jejich rozdílnost v aplikacích s adjuvantem a bez adjuvantu byly srovnány v grafech.

Experiment potvrzuje hypotézy, které tvrdí, že adjuvant ovlivňuje rychlost degradace herbicidů. Nejrychlejší degradaci je možno pozorovat u herbicidů s vysokou rozpustností ve vodě. Adjuvant ovlivňuje množství herbicidů desorbovaných do vodní fáze. Do vodní fáze se herbicidy desorbují v závislosti na jejich rozpustnosti ve vodě.

Klíčová slova: pesticid, adjuvant, degradace, perzistence, půda

The effect of adjuvants on herbicides degradation in soil

Summary

It is usual, that during application of pesticides, there is an impact on surroundings. With other factors the pesticides spread and contaminate more places. Those factors may be rains, wind conditions etc. Aditives are added to application dose to get better application efficiency. One of additives are adjuvants. It is necessary, for their right use, to run a research of their environmental impacts with herbicides in various conditions.

This thesis is focused on this problem. It is divided into two parts. Theoretical part is focused on information, which are necessary for practical part. Theoretical part is divided into four parts. First one is focused on pesticides. Second one is focused on soil. Third one on adjuvants, which are supportive for pesticides markings. The last and most important part is focused on interaction of all these three parts. It is not possible to understand processes, that are going on in soil, without knowledge of soil, adjuvants and herbicides markings.

Practical part of this thesis is focused on two main objects. The first one is to find the impact of adjuvants on herbicides degradation in soil. The second one is to compare concentrations of herbicides applied together with adjuvants and without them, which are desorbed in water phase during soil saturation with water. Herbicides acifluorfen, pethoxamid and dimethenamid-P were used during the experiment. The adjuvant used was MERO. Concentrations were found out on HPLC. Outcomes and their differences are compared in graphs.

The experiment confirms hypothesis, that claim, that adjuvants affect speed of herbicides degradation. The fastest herbicides degradation is going on with herbicides, which are rotary in water. Adjuvants affect the amount of herbicides, that are desorbed into water phase. The amount of herbicides, that are desorbed into water is affected by their water rotarity.

Keywords: pesticide, adjuvant, degradation, persistence, soil

Obsah

1 Úvod	10
2 Cíl práce	11
2.1 Hypotéza práce	11
3 Literární rešerše	12
3.1 Pesticidy	12
3.1.1 Aktivní a interní složka pesticidu	12
3.1.2 Fyzikálně-chemické vlastnosti pesticidů.....	13
3.1.3 Dělení pesticidů	14
3.1.3.1 Dělení dle cílového organismu.....	14
3.2 Půda	16
3.2.1 Půdní vlastnosti.....	16
3.2.1.1 Zrnitost půdy.....	17
3.2.1.2 Struktura půdy	17
3.2.1.3 Půdní reakce	17
3.2.1.4 Obsah organické hmoty	18
3.2.1.5 Vlhkost půdy	18
3.2.1.6 Aktivita mikrobiálních organismů v půdě	19
3.2.1.7 Sorpční schopnost půdy.....	19
3.3 Adjuvanty	19
3.2.2 Surfactanty	21
3.2.2.1 Princip působení surfaktantu	21
3.2.2.2 Klasifikace surfaktantů	22
3.2.3 Smáčedla	23
3.2.4 Oleje	23
3.2.4.1 Modifikátory postřiku	24
3.2.4.2 Modifikátory rozšiřující podmínky pro použití herbicidu.....	24
3.3 Interakce půda, pesticidy, adjuvanty	25
3.3.1 Procesy probíhající při aplikaci	25
3.3.1.1 Drift.....	25
3.3.1.2 Volatizace.....	26
3.3.1.3 Fotolýza.....	26
3.3.2 Chování herbicidů v půdě	26
3.3.3 Sorpce.....	27
3.3.4 Degradace	28

3.3.4.1	Mikrobiologická degradace	29
3.3.4.2	Chemická degradace	29
3.3.5	Transport	30
3.3.6	Povrchový odtok	30
3.3.7	Poločas rozpadu	31
3.3.8	Perzistence	31
4	Metodika	32
4.1	Základní chemické a fyzikální vlastnosti půdy	32
4.2	Použité látky	32
4.3	Laboratorní degradační experiment	34
4.4	Odběr půdy	34
4.5	Extrahování vzorků	34
4.5.1	Degradační rovnice prvního řádu reakce	35
4.5.2	Degradační rovnice druhého řádu reakce	35
5	Výsledky	36
5.1	Extrakce methanolem	36
5.1.1	Výtěžnost extrakce methanolu	36
5.1.2	Koncentrace herbicidů po extrakci methanolem v průběhu experimentu	37
5.1.2.1	Dimethenamid-P	37
5.1.2.2	Pethoxamid	38
5.1.2.3	Aclonifen	38
5.1.3	Grafické znázornění degradační křivky	39
5.1.3.1	Dimethenamid-P	39
5.1.3.2	Pethoxamid	40
5.1.3.3	Aclonifen	42
5.1.4	Poločasy rozpadu DT_{50}	43
5.2	Extrakce vodou	43
5.2.1	Výtěžnost herbicidů extrahovaných vodou	44
5.2.2	Výtěžnost pesticidů vodou v průběhu experimentu	44
5.2.2.1	Dimethenamid-P	44
5.2.2.2	Aclonifen	45
6	Diskuze	47
6.1	Extrahování methanolem	47
6.1.1	Hodnocení vlivu adjuvantu na výtěžnosti herbicidů v čase T_0	47
6.1.2	Porovnání poločasů rozpadu v aplikaci s adjuvantem a bez adjuvantu	47
6.1.3	Porovnání průběhu degradace jednotlivých herbicidů v aplikaci s adjuvantem a bez adjuvantu	47

6.2	Extrahování vodou a porovnání s extrahováním v methanolu	48
6.2.1	Hodnocení vlivu adjuvantu na výtěžnosti a porovnání s extrahováním v methanolu.....	48
6.2.2	Porovnání koncentrací jednotlivých herbicidů v aplikaci s adjuvantem a bez adjuvantu a porovnání s výsledky po extrakci methanolem.....	48
7	Závěr.....	50
8	Literatura	51

1 Úvod

Pesticidy jsou v dnešní době nezbytnou součástí života na Zemi. S narůstajícím počtem obyvatel naší planety se zvyšují i nároky na potravu. Aplikací herbicidů se snižují ztráty a zároveň zvyšují výnosy zemědělských plodin. Jejich účinnost se projevuje i ve skladech s potravinami (zabraňují brzkému dozrání nebo je chrání před nejrůznějšími nežádoucími organismy).

Rozšiřování pesticidů s sebou nese mnoho závažných environmentálních problémů. Jedním z nich jsou např. dlouho přetrvávající rezidua aplikovaných látek. V konečné fázi dochází k vysoké zátěži na živé organismy a změny v jejich fyziologických procesech. Existují studie prokazující vliv pesticidů na karcinogenost, poruchu centrální nervové soustavy či endokrinní soustavy, čímž dochází k metabolickým a reprodukčním defektům (Mostafalou & Abdollahi 2017). Většina pesticidů nemá příliš velkou schopnost selektivity, z čehož vyplývá, že kromě kontaktu s rostlinami a živočichy jsou jimi vystaveny také všechny složky biosféry (voda, vzduch, půda). Málo selektivní látky nepůsobí pouze na cílový bod, ale i na jeho širší okolí. K intoxikaci okolí přispívají také povětrnostní podmínky, vyplavení aktivních látek během dešťových srážek nebo např. nedostatečně rozpuštěné sloučeniny v aplikovaném roztoku. I přes všechny svá negativa je přínos, tak veliký, že není možné zakázat jejich používání. To dalo důvod vzniku adjuvantů.

Adjuvanty jsou aditivní látky napomáhající eliminaci negativních dopadů pesticidů. Snižují povrchové napětí, zabraňují úletu, předčasné nebo příliš pozdní degradaci apod.

Pro správné pochopení toho, co se děje s herbicidy v půdě je podstatná znalost vlastností herbicidů, půdy i adjuvantů. Další podstatnou znalostí je pochopení jejich vzájemné souhry a interakce. Tyto informace jsou shrnuty v teoretické části této práce.

Praktická část je věnována vlivu adjuvantu MERO na degradaci tří herbicidů. Aplikovanými herbicidy byly Dimethenamid-P, Pethoxamid a Aclonifen. V experimentu adjuvant prokázal svůj vliv a pro každý herbicid se méně či více lišil. To je důvodem proč by se do výzkumu jak adjuvantů, tak pesticidů mělo investovat více času a financí.

2 Cíl práce

Cílem práce je provést degradační experiment pro samostatně aplikovaný mix tří herbicidů a mix herbicidů aplikovaný současně s adjuvantem. Závěrem bude posoudit, jak adjuvant ovlivní rychlost degradace herbicidů v půdě.

U první poloviny vzorků bude provedena extrakce methanolem. Výsledky budou použity pro výpočty plochasů rozpadů herbicidů. U druhé poloviny vzorků bude probíhat extrakce herbicidů z půdy vodou a následně methanolem. Na základě extrakce herbicidů vodou je možné posoudit, jaké množství herbicidní látky se desorbují do vody během dešťových srážek. Toto by mohlo být důležitým faktorem pro řešení kontaminace prostředí zemědělskými postřiky. Následnou extrakcí methanolem bude zjištěno množství nezdegradovaných herbicidů. Obě metody budou navzájem porovnány.

Závěrem bude teoretická část, ve které budou shrnuty základní informace a zkušenosti z jiných experimentů a následně rozebrání praktické části. V praktické části budou hlavním výstupem grafy a slovní ohodnocení, zda adjuvant ovlivňoval degradaci či nikoliv.

2.1 Hypotéza práce

1. Adjuvant ovlivní rychlost degradace herbicidů
2. Nejrychleji budou degradovat herbicidy s vysokou rozpustností ve vodě
3. Adjuvant ovlivní množství herbicidů desorbovaných do vodní fáze
4. Do vodní fáze se budou herbicidy desorbovat v závislosti na jejich rozpustnosti ve vodě

3 Literární rešerše

3.1 Pesticidy

Pesticidy jsou látky chemické povahy dennodenně užívány člověkem. Jejich použití v zemědělství vedlo k významnému zlepšení výnosů plodin, posílení ekonomiky a poklesu úmrtí způsobených chorobami přenášenými hmyzem (Youdeowei 1983).

Definice pojmu „pesticid“ není doposud celosvětově jednotná. Dle mezinárodní definice podle FAO (Food and Agriculture Organization) je pesticid látka, či směs látek určených ke zničení či prevenci před jakýmikoliv škůdci, včetně vektorů různých onemocnění člověka a zvířat. Dále proti plevelům, či živočichům způsobujících škody během procesů výroby, zpracování a následného skladování potravin, nebo zemědělských komodit (Vlček & Pohanka 2011). V zemědělství se zábráněním působnosti těchto organismů zvyšuje produkce cílové plodiny a následně i ekonomické výnosy, přestože náklady na pěstování jsou vyšší. Termín „pesticid“ ovšem zahrnuje i látky regulující růst a vývoj rostlin, látky zabraňující předčasnému pádu ovoce, či látky sloužící k ochraně plodin před poškozením během skladování a přepravy (Vlček & Pohanka 2011). Dále také chemikálie užívané při regulaci růstu, defolianty, desikanty. Výše uvedené definice označují pesticidy za toxická chemická činidla, záměrně uvolňována do životního prostředí za účelem likvidace škůdců plodin a vektorů chorob (Zacharia 2011).

Navzdory výše popsaným dobrým výsledkům je jejich použití doprovázeno i škodlivými účinky na životní prostředí a veřejné zdraví. Z tohoto důvodu se řadí mezi významné kontaminanty životního prostředí. To vše díky své vysoké biologické aktivitě a toxicitě. Vysokou selektivitou dochází k hubení nejen cílového organismu, ale i jeho biotického okolí. To je důvodem proč Zacharia (2011) nazývá pesticidy novým pojmem, čímž je biocid. Toxikologické studie naznačují, že některé pesticidy způsobují rakovinu, ovlivňují centrální nervový systém nebo narušují endokrinní soustavu, čímž dochází k metabolickým a reprodukčním defektům (Mostafalou & Abdollahi 2017). Z tohoto důvodu byla řada z nich po desetiletích používání zakázána (Mesnage & Antoniou 2018). Registr veškerých pesticidů zajišťuje Státní rostlinolékařská správa dle vyhlášky 329/2004 Sb.

Pesticidy jsou intenzivně využívány v zemědělství a je třeba vynaložit velké úsilí na jejich správné pochopení jejich chování v životním prostředí. Kontaminace životního prostředí pesticidy může být značně omezena jejich správnou aplikací. Klimatické podmínky (převážně během aplikace a bezprostředně po aplikaci pesticidů) a půdní vlastnosti (pórovitost, struktura atd.) mají významný vliv na osud a chování pesticidů v půdě (Kah & Brown 2007).

Nesprávným užíváním by docházelo k významným environmentálním problémům, které by mohly být příčinou vyhubení mnoha rostlinných a živočišných říší, včetně člověka.

3.1.1 Aktivní a interní složka pesticidu

Pesticidy se skládají z aktivní a inertní složky. Za aktivní složku je považována jedna látka či směs několika chemikálií smíchaných požadovaným poměrem ve vhodném nosiči nebo ředícím materiálu. Jsou odpovědné za usmrcení či jiné ovlivnění škůdců. K aktivní látce je také přidávána další sloučenina nazývána inertní složka. Ta slouží jako ředidlo, pojivo, dispergační činidlo, nebo má funkci prodloužení trvanlivosti účinných látek, či zvyšuje vůni pesticidů (Zacharia 2011).

3.1.2 Fyzikálně-chemické vlastnosti pesticidů

Pesticidy zahrnují sloučeniny různých fyzikálních a chemických vlastností. Ovlivňují chování a používají se k předpovědi chování pesticidů (a jejich degradačních produktů) v půdě či jiných biologických systémech. Mezi hlavní parametry podle Kodešové et al. (2011) patří rozpustnost ve vodě, poločas rozpadu, distribuční koeficient K_{OC} a disociační konstanta v případě ionizovatelných pesticidů.

Pro správné pochopení a aplikaci pesticidů je zapotřebí jejich důkladná znalost:

a) Rozpustnost ve vodě

Rozpustnost ve vodě je množství látky, které je možné rozpustit ve vodě. Je ovlivněna mnoha faktory například velikost molekuly, teplota, vodíkové vazby či polarita (Cremlý 1985). Herbicidy, které se dobře rozpouští ve vodě mají větší schopnost biodegradace. Zároveň je zde vyšší šance pro příjem účinné látky cílovou rostlinou. Negativem je vysoké riziko ohrožení vodních toků, proplavení do spodních vod a kontaminace zdrojů pitné vody. Příčinou je velmi snadný transport (Hajšlová et al. 2005). Rozpustnost se značí jednotkou ppm, což vyjadřuje jednu miliontinu z celku (parts per milion) nebo ($\text{mg } \mu\text{g L}^{-1}$). Hodnoty rozpustnosti se mohou u různých pesticidů velmi lišit.

b) Rozdělovací koeficient oktanol-voda

Rozdělovací koeficient je označen K_{OW} a je definován jako poměr koncentrace chemické látky rozpuštěné v oktanolu a ve vodě (Linde 1994). Tímto parametrem se určuje afinita dané látky k lipidům neboli tendence přechodu pesticidů z vodní fáze k tukové fázi (Hajšlová et al. 2005). Tato schopnost se nazývá lipofilita. Hodnoty mohou být poměrně vysoká čísla, proto uvádíme jejich logaritmus. Pochybují se v rozsahu -3–7. Se stoupající hodnotou stoupá i lipofilita látek, tudíž jsou hůře rozpustné ve vodě a dochází k jejich akumulaci jak v půdě, tak ve živých organismech (Linde 1994).

c) Rozdělovací koeficienty K_D a K_{OC}

Mezi hlavními parametry sloužící k popisu a chování pesticidů patří koeficienty K_D a K_{OC} .

Koeficient K_D je adsorpční parametr, který popisuje míru sorpce na půdní částice a tím je přímo spjatý s mobilitou a perzistencí jednotlivých herbicidů (Farmer & Aochi 1987; Alfonso et al. 2016).

$$K_D = C_S * C_e^{-1}$$

kde K_D je adsorpční koeficient [$\mu\text{g g}^{-1}$], C_s koncentrace pesticidu v půdě [$\mu\text{g g}^{-1}$], C_e koncentrace pesticidu ve vodě [$\mu\text{g mL}^{-1}$].

Vysoký obsah organické hmoty (OH) v půdě silně ovlivňuje adsorpci herbicidů. Z toho důvodu je vhodné využít přepočtení koeficientu K_D na 100 % OH přítomné v půdě.

$$K_{OC} = K_D / c_{ox}$$

3.1.3 Dělení pesticidů

Pro lepší orientaci dělíme pesticidy dle různých faktorů.

3.1.3.1 Dělení dle cílového organismu

Nejčastější dělení pesticidů je na základě druhu nežádoucího organismu. Dle tohoto dělení máme tři nejvýznamnější skupiny a těmi jsou insekticidy, fungicidy a herbicidy.

Názvy skupin odpovídají spojením dvou slov. První částí je latinský název nežádoucího organismu (např. herba=rostlina) a druhou částí pojem „cido“ neboli „ničit“.

Insekticidy jsou užívány proti hmyzu a řadí se do větší skupiny nazývané zoocidy, do které dále patří moluskocidy, nematocidy, rodenticidy a akaricidy (Cremlyn 1985). Hmyz kromě působení škod na zemědělských plodinách je i významným přenašečem mnoha chorob, ohrožujících i člověka.

Fungicidy slouží k hubení škodlivých parazitických hub. Jelikož se fungi neboli houby řadí do nižší rostlinné třídy, tak nejsou schopny fotosyntézy, z tohoto důvodu musí veškeré živiny a organické látky potřebné k životu čerpat z cizích zdrojů, čímž negativně působí na vyšší rostliny.

Nejvýznamnější skupinou jsou herbicidy, jejichž pomocí lidé bojují proti plevelům, tj. vyšším rostlinám.

Tabulka 1 - Klasifikace pesticidů na základě cílového druhu podle Zacharia (2011)

Druhy pesticidů	Organismus, proti kterému je pesticid zaměřený
Insekticidy	Hmyz
Herbicidy	Rostliny
Rodenticidy	Hlodavci
Fungicidy	Houby
Acaricidy and Miticidy	Roztoči a klíšťata
Molluscicidy	Měkkýši
Bakteriocidy	Bakterie
Vicidy	Ptačí škůdci
Virucidy	Virus
Algicidy	Řasy

3.1.3.1.1 Herbicidy

Herbicidy jsou látky chemické povahy narušující některý z fyziologických procesů rostlin, nezbytný pro správný růst a vývoj. Široce se využívají v zemědělství, a to především k regulaci plevelů. Jejich užívání velice usnadňuje lidskou práci a je méně nákladné než jiné formy likvidace plevelů. Přes tyto pozitiva s sebou nese aplikace herbicidů i velká rizika. Při nevhodném používání mohou herbicidy způsobovat fytotoxicitu pěstované plodiny, zatěžovat životní prostředí a jejich rezidua se objevují i v potravinách. Díky negativům, která s sebou nese aplikace herbicidů je důležitá znalost mechanismů jejich působení pro následné správné užívání. Aby bylo dosaženo správné účinnosti je zapotřebí (Jursík et al. 2010):

- zasažení cílové rostliny
- dostatečné množství herbicidu
- transport rostlinou
- akumulace a perzistence herbicidu

Nově zaváděné herbicidy mají určité podmínky, které je nutno splňovat. Podmínkami jsou:

- Vysoká selektivita k plodině
- Nízká toxicita působící na necílové organismy
- Vysoká a rychlá účinnost v nejmenších možných dávkách
- Rychlá degradace v prostředí
- Levná výroba

Nápomocni k dosažení těchto podmínek mohou být adjuvanty (Janků et al. 2012).

3.1.3.1.2 Dělení herbicidů

- Dělení herbicidů podle selektivity

Existují totální herbicidy, které jsou užívané k totálnímu vyhubení plevelů na nezemědělských pozemcích (např. Roundup).

Selektivní herbicidy působí pouze na cílovou rostlinu a jejich aplikace ovlivňuje také účinnost. Selektivita a zároveň účinnost preemergentních herbicidů ve slunečnici roční je silně ovlivněna povětrnostními podmínkami a vlhkostí půdy krátce jejich po aplikaci (Kudsk 2002; Jursík et al. 2015; Andr et al. 2017).

Speciální herbicidy jsou pesticidy s konkrétním cíleným záměrem. Slouží k desikaci či defoliaci rostlin, což je uměle vyvolané zasychání zelených částí rostlin a jejich odlistění. Desikace neboli zasychání je používáno u bramborových natí a s defoliací se můžeme setkat například před sklizní bavlníku (Cremlyn 1985).

- Dělení herbicidů podle mechanismu účinku

Dalším dělení je dle aplikace na ošetřovaný organismus. Kontaktní ošetření působí na rostlinu pouze na povrchu (dotykem), neproniká do rostlinné tkáně. Nevýhodou je závislost účinnosti na větru, či dešti. Chválihodnější aplikační schopnosti mají pesticidy systémové. Působí uvnitř rostliny a cévními svazky se látka dostává do všech částí rostliny, nevyjímaje nové přírůstky. Negativem je poškození či vyhubení ošetřovaných rostlin vlivem blízkého kontaktu s pesticidem. Nejsložitější aplikace nastává u herbicidů, jelikož ošetřovaná rostlina i plevel patří do stejné říše, stejné vývojové úrovně na rozdíl od fungicidů, či zoocidů. Velkým pokrokem bylo objevení chlorovaných derivátů fenoxycetové kyseliny, což jsou herbicidy užívané v obilovinách (Cremlyn 1985).

3.2 Půda

Definicí pojmu půda je „*povrchová vrstva souše, vyvíjející se v důsledku působení půdotvorných faktorů a podmínek*“ (Kozák et al. 2011). V širším pojetí to je „*komplexní, polyfunkční, otevřený, polyfázový strukturní systém, tvořící povrchovou čás litosféry*“ (Kozák et al. 2011). Půda je jedním z nejdůležitějších přírodních zdrojů, a to zejména pro zajištění obživy lidí. Proto je velice důležité její sledování a pozorování změn v různých časových periodách.

Pravidelné kontroly zemědělské půdy jsou vykonávány Ústředním kontrolním a zkušebním ústavem zemědělským (dále jen ÚKZÚZ) a oficiální název těchto kontrol je Agrochemické zkoušení zemědělských půd (dále jen AZZP). „*AZZP je prováděno podle zákona č. 156/1998 Sb., o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích, substrátech a agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech) a vyhlášky č. 275/1998 Sb., o agrochemickém zkoušení zemědělských půd a zjišťování půdních vlastností lesních pozemků ve znění pozdějších předpisů.*“ (Čermák & Sušil 2010). Odběry vzorků se opakují pravidelně v šestiletých intervalech a provádí se na nich základní chemické rozborů. Konkrétně se stanovují obsahy uhličitánů, fosforu, hořčíku, draslíku a vápníku. Dále výměnné půdní reakce. Důležité jsou i výpočty pro potřebné vápnění půdy či určení poměru draslíku s hořčíkem. AZZP slouží k případnému usměrňování použití hnojiv a zemědělci na základě těchto výstupů mohou zpracovávat racionální systém hnojení (Čermák & Sušil 2010). Nejen díky tomuto pozorování, ale i pro správné stanovení charakteristiky stanoviště je nezbytně nutné používat jednotné označení půd (Němeček 2001).

3.2.1 Půdní vlastnosti

Obecně rozdělujeme půdní vlastnosti na fyzikální a chemické. Fyzikální vlastnosti půdy se zabírají především vztahem mezi půdou a půdním prostředím (Kutílek 1978). Ve studii Kodešová et al. (2012) byla hodnocena možnost zlepšení fyzikálních, hydraulických a chemických vlastností postupným přidáváním kompostu. Nejvýraznější viditelnost byla v případě Cox, jehož obsah se zvyšoval s rostoucím podílem kompostu. Nejvýznamější jsou níže uvedeny.

3.2.1.1 Zrnitost půdy

Zrnitost neboli textura půdy je procentické zastoupení jednotlivých zrnitostních kategorií (jíl, prach a písek). Na základě jejich podílů se stanovuje půdní druh. Zrnitost má významný vliv na zvětrávání, půdotvorné procesy, biologickou činnost a také sorpci různých látek. Jílové minarály mají v porovnání s pískem výrazně vyšší aktivní plochu, na které dochází k sorpci. Proto množství pesticidu sorbovaného lehkými půdami bývá obvykle nižší než množství pesticidu sorbovaného těžkými půdami (Kozák 2011).

3.2.1.2 Struktura půdy

Půdní částice tvoří shluky, zvané agregáty. Ty se rozdělují buď na větší makroagregáty, jejichž průměr je větší než 0,25mm, nebo menší nazývané mikroagregáty a jejich průměr je do 0,25mm. Rozdělit půdu podle struktury můžeme na strukturní a nestrukturní. Nestrukturní půda je taková, která nemá patrné agregáty, půdní částice jsou rozdrobeny na menší částice, což jsou například půdy písčité. Opakem jsou půdy stukturní, které tvoří shluky velice snadno (Kutílek 1978). Hlavní rozdíly jsou vypsané v tabulce.

Tabulka 2 - Vytvořena na základě podkladů sepsaných v práci pana Kutílka (1978)

VLASTNOSTI	STRUKTURNÍ PŮDA	NESTRUKTURNÍ PŮDA
Soudržnost	menší	větší
Infiltrace	vysoká	nizká
Obdělavitelnost	snadnější	nesnadnější
Provzdušněnost	dobrá	nedostatečná
Výpar	menší	větší

3.2.1.3 Půdní reakce

Půdní reakce patří mezi nejvýznamnější charakteristiky půdy. Vyjadřují se buď v hodnotách aktivity neboli koncentracích hydroxoniových iontů - CH_3O^+ [mmol/100g zeminy] nebo v jednotkách pH ($-\log(\text{CH}_3\text{O}^+)$). Půdní reakce se dělí na dvě základní formy. Těmi jsou půdní reakce aktivní (aktuální) a potenciální (pH stupnice).

Potenciální půdní reakci je možné vyjádřit v CH_3O^+ [mmol/100g zeminy]. Zde je zahrnuta výměnná acidita a hydrolytická acidita. Výměnná acidita půdy je definována jako schopnost půdy měnit pH roztoků neutrálních solí.

Hydrolytická acidita půdy je definována jako schopnost půdy měnit pH roztoků hydrolyticky štěpitelných solí.

Tabulka 3 – Hodnocení výsledků pH H₂O (Jandák 2003)

pH _{H2O}	Hodnocení zeminy
< 4,9	silně kyselá
5,0 - 5,9	kyselá
6,0 - 6,9	slabě kyselá
7,0	neutrální
7,1 - 8,0	slabě alkalická
8,1 - 9,4	alkalická
> 9,5	silně alkalická

Tabulka 4 – Hodnocení výsledků pH KCl (Jandák 2003)

pH _{KCl}	Hodnocení zeminy
< 4,5	silně kyselá
4,6 - 5,5	kyselá
5,6 - 6,5	slabě kyselá
6,6 - 7,2	neutrální
> 7,3	alkalická

S klesajícím pH půdy se zvyšuje schopnost adsorpce pro ionizovatelné pesticidy (Andreu & Pico 2004).

3.2.1.4 Obsah organické hmoty

Obsah organické hmoty v půdě má klíčový význam pro chování pesticidů v půdě. Ovlivňuje sorpční a degradační procesy, kterým pesticidy v půdě podléhají.

Při vyšším obsahu organické hmoty v půdě se zpravidla zvyšuje adsorpce pesticidů Kozák (1996). Je obecně známo, že některé z řad pesticidů, či jejich degradační produkty se navazují na organickou hmotu nebo jílovou minerální frakci půdy (Bailey & White 1964). Kozák (1996) uvádí, že při zvýšení obsahu organické hmoty v půdě se zvyšuje zároveň i rychlost degradace. Calderbank (1989) je toho názoru, že organická hmota má zásadní význam pro snížení mobility pesticidu, snížení dostupnosti pesticidu pro rostliny a redukci toxicity. V zemědělství rozvrstvení organické hmoty v půdním profilu výrazně ovlivňuje způsob zpracování půdy. V případě dnes propagované (zejména v USA) minimalizační (konzervační) metodě zpracování dochází ke zvýšení obsahu organických látek na povrchu půdy. S postupnou hloubkou se množství organické hmoty úměrně snižuje. Toto vede k procesu zvýšení retence pesticidů v orniční vrstvě (Alletto et al. 2009; Novák & Mašek 2018).

3.2.1.5 Vlhkost půdy

Vlhkost půdy ovlivňuje mnoho faktorů, jsou to především srážky, intenzita slunečního záření, větrnostní podmínky, teplota a vlhkost vzduchu atd. Vlhkost půdy podmiňuje rozptýlení herbicidu v půdním roztoku a vytváří v horní vrstvě půdy kompaktní herbicidní film. Svůj význam má i v případě aplikace preemergentních herbicidů, které přijímají aktivní látku svými kořeny. Obecně platí, že účinnost herbicidů klesá s klesající půdní vlhkostí (Jursík et al. 2011-A; Jursík et al. 2011-B).

3.2.1.6 Aktivita mikrobiálních organismů v půdě

Mikrobiální aktivita je ovlivňována půdní teplotou, vlhkostí, obsahem organické hmoty, kyslíku, zásaditým či kyselým charakterem půdy či kvantitou živin. Aktivita je nízká v půdách suchých, chladných na živiny chudých a neokysličených. Zde bývá degradace herbicidu pomalá (Jursík et al. 2011-A).

3.2.1.7 Sorpční schopnost půdy

Sorpční schopnost půdy je schopnost zadržovat nebo poutat různé látky v důsledku chemických procesů. V našich podmínkách převládá záporný náboj půdních koloidů. Pro vyjádření množství kationtů, které je půda schopna poutat se používá kationtová výměnná kapacita (KVK). KVK je ovlivněna dalšími půdními vlastnostmi (zrnitost, množství organické hmoty, pH). Sorpční schopnost půdy je dána více kritérii. Kodešová et al. (2011) zjistili největší adsorpci (nejvyšší hodnota KF) v půdním typu stagnická černoze, což je půda s největším obsahem organických látek (Kodešová et al. 2011). Dále na dystrickém cambisolu a haplickém kambisolu na syenitu. Tento typ půdy je bohatý na obsah organické hmoty a má nízkou hodnotu pH (Kodešová et al. 2011). Naopak nejnižší adsorpci pesticidů (nejnižší hodnotu KF) Kodešová et al. (2011) naměřili v písku a ve spraši. Tyto výsledky se předpokládaly z důvodu velmi malého obsahu organických látek v půdě. Uspokojivá korelace mezi organickou hmotou a koeficientem KF byla zjištěna u všech neiontových pesticidů (Kodešová et al. 2011).

3.3 Adjuvanty

Hlavní složkou herbicidu je aktivní účinná látka, kromě té je součástí i inertní látka neboli inaktivní složka a další komponenty mezi které řadíme např. adjuvanty (Janků et al. 2012). Adjuvanty jsou jakékoliv aditivní látky, které ve spojení s pesticidem zvyšují biologickou aktivitu nebo upravují fyzikální vlastnosti postřikového roztoku (NAPPC 2017). Úkolem adjuvantů je zlepšení dispergačních vlastností při míchání pesticidů o různé hodnotě rozpustnosti, usnadnění dávkování, zabránění usazování postřikové jíchy, zvýšení stability a bezpečnosti při manipulaci (Janků et al. 2012). Další klíčovou roli hrají v případě úpravy fyzikálních vlastností jako je stabilita pesticidu, pění, penetrace, povrchové napětí, velikost kapek roztoku, těkavost látek, adheze a kompatibilita (NAPPC 2017). Jejich použitím je možno dosáhnout nižší aplikační dávky pesticidu bez negativních dopadů na snížení účinnosti či selektivity dané látky (Soukup et al. 2018). V některých případech je možno dosáhnout až desetinásobného snížení účinné látky (Green & Green 1993; Jursík et al. 2011). Vývoj nových účinných látek v zemědělství se dnes orientuje především na adjuvanty. Důvodem jsou ekonomické aspekty, adjuvanty jsou mnohem levnější než herbicidní přípravky, i díky tomu se užívají preventivně, jako záruka účinnosti (Webb 2002). Pochopení složitosti interakcí mezi herbicidem a adjuvancem je nezbytné pro optimální aplikaci herbicidů v cílovém prostředí.

Důsledkem by byla na příklad minimalizace vyluhování herbicidů do podzemních vod, snižování škodlivých účinků na necílové rostliny i zvířata (Pacanoski 2015).

Vliv aditivní látky není vždy stejný, záleží na mnoha faktorech. Kočárek et al. (2018) zkoumali v laboratorním prostředí vliv adjuvantu na chování herbicidu pendimethalin a diethenamid. Jednalo se o sorpční experiment, kdy byla zkoumána část s adjuvancí a část bez něj. Výzkum dokázal, že u demethenamidu se jednalo a zanedbatelně zvýšenou sorpci, na rozdíl od výrazně zvýšené sorpce v případě pentidimethalinu. Z tohoto experimentu je tedy patrné, že jeden adjuvant se nechová vždy stejně, ale záleží na kompatibilitě s určitým pesticidem.

Další pokus vlivu působení adjuvantu prováděl Andr et al. (2017). Cílem této práce bylo porovnání účinnosti a selektivity na slunečnici roční (*Helianthus annuus*) za přítomnosti tří herbicidů (flurochloridon, linuron a oxyfluoren). Herbicidy byly aplikovány samostatně a také v tankové směsi se dvěma různými adjuvancemi. První byl adjuvant na bázi křemíku, druhý parafinový olej. Experiment probíhal ve dvou letech. V obou případech neměly testované pomocné látky vliv na rozptyl žádného z výše uvedených herbicidů v půdě. Zároveň žádný z adjuvantů významně neovlivnil poškození slunečnice roční testovanými herbicidy. Pozitivní účinnost adjuvantu byla prokázána pouze v případě účinku flurochloridonu na opletku obecnou (*Fallopia convolvulus*) v suchých podmínkách. Zde se jednalo o adjuvant na křemíkové bázi.

Aplikují se buď jako příměs do produktu v době formulace či aplikátorem do postřikové směsi těsně před zpracováním. Díky ovlivňování několika fyzikálně-chemických vlastností zároveň je složité jejich členění (Jursík et al 2011). Kirkwood (1994) utřídil adjuvancemi do dvou skupin (modifikátory a aktivátory). UAP Canada a Pacanoski (2004) rozdělili adjuvancemi takto:

a) Adjuvancemi jako aktivátory

Mezi aktivátory se řadí povrchově aktivní látky, penetrační látky, smáčedla, oleje a soli.

b) Adjuvancemi jako modifikátory (modifikují postřiky)

Hlavním účelem je zábránění těkání, jednodušší aplikace a podpora adheze a usazení na povrch rostliny. K této skupině náleží na příklad samolepící pomůcky, zahušťovadla, pěny atd.

c) Adjuvancemi jako modifikátory (upravující aditivní látky)

Slouží k lepší manipulaci. Jsou to činidla stabilizační, kompatibilní, dispergační, pufrovací, protipěnová, vazebná nebo také pomocná rozpouštědla.

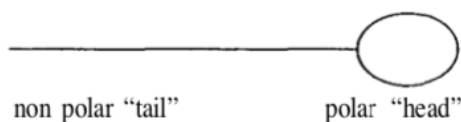
3.2.2 Surfakanty

Surfakanty patří do skupiny adjuvantů, které se chovají jako aktivátory. Konkrétně to jsou povrchově aktivní látky, což je jeden z nejběžněji užívaných druhů aktivátorů. Primárním účelem je docílit, co největší možný kontakt mezi kapičkou postřiku a rostlinou (UAP Canada). Toho jsme schopni dosáhnout díky schopnosti surfakantů snižovat povrchové napětí rostlin. Jestliže je v postřikové jíše snižováno povrchové napětí, tak dochází k nízkému povrchovému napětí i v kapkách. Ty poté zaujmají vyšší kontaktní plochu na rostlinách, a tím je dosaženo vyšší penetrace účinných látek (Janků et al. 2012). Dle UAP Canada název vychází ze slovního spojení „SURFace ACTive AgeNT“.

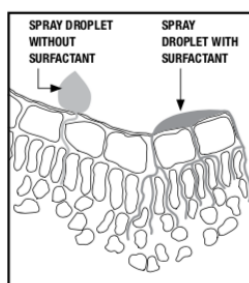
Mezi nejdůležitější faktory působící na účinnost surfakantů patří povětrnostní podmínky, charakter cílového povrchu nebo vzájemné interakce mezi surfakantem a herbicidem (Janků et al. 2012).

3.2.2.1 Princip působení surfakantu

Surfakant je molekula povrchově aktivní látky má proto jak hydrofilní, tak hydrofobní část, jsou tedy amfifilního charakteru. Díky těmto odlišným částem vzniká povrchové napětí. Při zvyšující se koncentraci a průniku do vodného prostředí se molekuly hromadí na povrchu a jejich hydrofilní (vodu milující) neboli polární části se stáčí směrem k polárnímu prostředí, vodě. Hydrofobní částice bývají obvykle uhlíkovodíkové řetězce, ale mohou se vyskytovat i fluorouhlíkové nebo siloxanové řetězce vhodné délky. A naopak hydrofobní (vodu neshánějící), nepolární část směřuje k nepolárnímu prostředí. Tím může být vzduch, pevná částice, či olej). Hydrofobní skupina může být buď iontová nebo neiontová. Poté dochází porušení povrchové vrstvy kapaliny a snížení povrchového napětí (Perkins & Warren 1998; Czarnota & Thomas 2013).



Obrázek 1 - Znárodnění polární a nepolární části surfakantu (Perkins & Warren 1998)



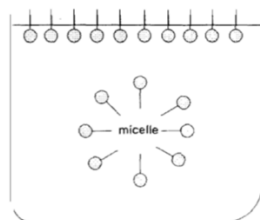
Obrázek 2 - Vliv povrchově aktivní látky na šíření a pronikání postřikového roztoku povrchem listu (Curran & Lingenfelter 2009)

Abychom mohli dospět, co nejlepšího účinku je nutno stanovit podíl jednotlivého surfakantu a herbicidu. K tomu dospějeme stanovením hydrofilní – lipofilní rovnováhy (HLB) (Janků et al. 2012). Pro výpočet HLB se nejčastěji setkáváme s rovnicí dle Griffina (1949):

$$HLB = 20 * Mh / M$$

zde Mh znázorňuje molekulární hmotnost hydrofilní části surfakantu a M hmotnost celé molekuly (Griffin 1949). Podobné hodnoty HLB herbicidu a surfakantu dosahují lepších vlastností herbicidů, jednoduššímu šíření a penetraci (Janků et al. 2012).

Při vysoké koncentraci surfakantů ve vodě vznikají tzv. micely. Děj probíhá samovolným shlukováním lipofilních částí, čímž se tvoří stabilní agregáty. Zde již není výrazné snižování povrchového napětí. V nitru se slučují části hydrofobní části, které mezi sebou vzájemně interagují. Z vnější strany se pak nachází části hydrofilní. (Perkins & Warren 1998; Janků et al. 2012). Okamžik, kdy dochází ke tvorbě micel se nazývá kritická micelární koncentrace (CMC).



Obrázek 3 - Schématické znázornění molekul povrchově aktivních látek na povrchu a micel povrchově aktivních látek v tekutině (Perkins & Warren 1998)

Micely se tvoří i v nepolárním prostředí, ovšem dochází ke shluku opačných částí surfakantu. Do středu agregátu směřují hydrofilní části. Shloučený celek nazýváme reverzní micelou.

3.2.2.2 Klasifikace surfakantů

Povrchově aktivní látky lze rozdělit dle povahy svých hydrofilních částí do tří skupin. Těmi jsou neiontové, iontové (kationtové, aniontové) a amfoterní surfakanty (Perkins & Warren 1998).

Neiontové surfakanty

V této skupině není přítomen iontový náboj, z toho odvozen název. Jsou hydrofobní a biologicky snadno odbouratelné. Jsou řazeny mezi nejběžněji užívané surfakanty do tank-mixů s postmergentními herbicidy (Katagi 2008; Janků et al. 2012). Nejčastěji se můžeme setkat s polyoxyethylenovanými alkylfenoly nebo s polyoxyethylenem lineárním (Perkins & Warren 1998). Největšího snížení povrchového napětí, ze všech adjuvantů, dosahují

organické silikáty. Silikáty oproti organickým silikátům mají výbornou schopnost adheze herbicidu na listech (Janků et al. 2012).

Amonette & O'Connor (1980) studovali vliv neiontových surfaktantů na adsorpci a degradaci herbicidu 2,4-D. Jednalo se o surfaktanty stejné kategorie, které se lišily pouze délkou řetězce. Délka závisela na počtu ethylenoxidových skupin (polární části). Závěrem bylo, že čím delší je řetězec, tím je molekula surfaktantu více rozpustná a její hodnota HBL je vyšší. Pro upřesnění hodnota HBL látky Triton X-35 je 7,8 a její rozpustnost ve vodě je malá, zatímco HBL Tritonu N-150 je 15 a ve vodě se rozpouští velmi dobře. Větší vliv na snížení adsorpce herbicidu měl Triton X-35 s nižší hodnotou HBL.

Iontové surfaktanty

Iontové tenzidy mohou mít buď kladný náboj (kationtové surfaktanty) nebo záporný náboj (aniontové surfaktanty). Nutná je kombinace s herbicidem opačného náboje, čímž dochází k vyšší rozpustnosti polárních herbicidů ve vodě (Janků et al 2012).

Amfoterní surfaktanty

Polární část amfoterních tenzidů obsahuje jak kladný, tak záporný náboj. Přirozeně vyskytující látky, jež patří do této skupiny jsou např. rozpustné proteiny, fosfatidylcholiny, fosfatidylsteriny. Významné ze syntetických tenzidů jsou deriváty betainu (Somerville et al. 2012; Janků et al. 2012).

Další možné dělení je dle chování v roztoku.

3.2.3 Smáčedla

Smáčedla zvyšují schopnost vody vytlačovat kapaliny či vzduch z povrchu rostlinných listů. Z toho důvodu je umožněno navlhčení herbicidem. Pomáhají rozložit aplikovaný roztok rovnoměrně po rostlině (Pacanoski 2015).

3.2.4 Oleje

Oleje zvyšují retenční čas celého roztoku na listech, čímž je umožněn větší průnik herbicidu do nitra rostliny. Dále se jim připisují menší ztráty odpařováním během postřiku a rovnoměrnější velikosti kapek aplikované látky. Za mísitelnost oleje s vodou zodpovídá přítomnost emulgátorů (Pacanoski 2015). V zemědělské praxi se můžeme setkat se dvěma typy:

- Minerální oleje

Minerální oleje jsou produkty frakční destilace ropy. V případě použití minerálních olejů jako adjuvantů je třeba důkladná rafinace. Při té jsou odstraněny nežádoucí látky např. rozpouštědla, aromáty, parafin atd. (Janků et al. 2012). Způsobují změknutí povrchových vosků a zapříčiňují vznik drobných trhlinek na povrchu listů. Drobnými trhlinkami rostlina přijme

více účinné látky herbicidu a dochází k jeho vyšší účinnosti (Jursík et al. 2011; Janků et al. 2012).

- Rostlinné oleje

Základem pro rostlinné oleje jsou oleje získávané buďto lisováním nebo extrakčními rozpouštědly ze slunečnice, sojových bobů, řepky olejky, semen bavlny, arašídů či kukuřice (Janků et al. 2012; Pacanoski 2014). Z experimentů byla zjištěna u adjuvantů Mero 33528 a Dedal 90 EC výborná smáčenlivost a adsorpce, nicméně přesný mechanismus účinku není dosud znám (Janků et al. 2012).

3.2.4.1 Modifikátory postřiku

Modifikátory ovlivňují fyzikálně-chemické vlastnosti postřikového roztoku (Hall et al. 1993). Napomáhají správnému zaměřování aplikovaného roztoku a způsobují, že postřik nepodléhá fotodegradaci, odpařování (Pacanoski 2014). Mezi modifikátory patří:

- Zahušťovadla

Zahušťovadla modifikují viskozitu postřikové směsi. Během aplikace i po ní řídí drift a pomalé odpařování. Drift může být příčinou úniku do okolí až 25 % aplikovaného pesticidu, jak uvádí Aktar et al. (2009). Pomalé odpařování je podstatné především u systémových herbicidů, jelikož kutikulou rostliny proniknou pouze v kapalném stavu (Pacanoski 2014).

- Pěnicí činidla

Aplikaci pěnicích činidel do roztoku se dá regulovat případný drift herbicidu. Snižují odpařování a unášení větrem (Pacanoski 2014).

- Zvlhčovače

Zvlhčovače se zaslouhují o lepší absorpci aktivní látky rostlinou. V případě, že se roztok vysuší a zkrystalizuje, rostlina nemá možnost ho povrchem svých listů vstřebat. K zamezení může pomoci zvlhčovač. Jejich aplikace není v komerčním prostředí hojně užívána (Hess 1999; Pacanoski 2014).

3.2.4.2 Modifikátory rozšiřující podmínky pro použití herbicidu

Při použití těchto modifikátorů nedochází přímo ke zlepšení účinnosti, ale k rozšíření podmínek, za kterých lze herbicid použít. Snižují pěnění, zvyšují rozpustnost, upravují pH nebo snižují úlet aplikovaného postřiku (Pacanoski 2014). Do této skupiny patří:

- Emulgátory

Emulgátory jsou molekuly složené z hydrofilní a hydrofobní části, čímž umožňují dispergaci vody a oleje. Emulgátory jsou obsaženy ve většině rostlinných olejů (Pacanoski 2014).

- Dispergační činidla

Dispergační činidla jsou chemikálie schopny rozkládat olej na malé kapičky, díky čemuž dochází k lepšímu mísení (Pacanoski 2014).

- Stabilizační činidla

Stabilizační činidla působí jako zahušťovadla či gelující látky. Zvyšují viskozitu konečného produktu.

- UV absorbenty

UV absorbenty neboli pohlcovače slunečního záření (zejména ultrafialového UV). Sluneční záření způsobuje rozklad některých herbicidů (Jursík et al. 2011). UV absorbenty se je snaží chránit, buď zvýšením rychlosti prostupu herbicidu do kutikuly nebo absorpcí UV světla (Pacanoski 2014).

- Pufrovací činidla

Použití pufrovačích činidel slouží ke změně pH, tvrdosti vody a zvýšení rozpustnosti či disperze herbicidů.

- Konsolventy

Konsolventy umožňují méně rozpustným, ale kapalným herbicidům se snáze rozpouštět nebo zvyšují chemickou stabilitu aplikovaného roztoku. Musí být organické povahy a podmínkou je jejich mísitelnost s vodou (Pacanoski 2014).

3.3 Interakce půda, pesticidy, adjuvanty

Nejvýznamější fyzikálně-chemickou interakcí pesticidů a půdy je jejich rozdělení do tří skupin. Těmi je půdní vzduch, půdní roztok a pevná fáze. Přítomnost pesticidů v jednotlivých skupinách je podmíněna fyzikálními a chemickými vlastnostmi, jak pesticidů, tak půdy. Rozdělení má vliv na mobilitu pesticidu a jejich dostupnost pro mikrobiální organismy (Graham-Bryce 1981).

3.3.1 Procesy probíhající při aplikaci

Důležité procesy probíhající během aplikace jsou drift (úlet) a volatizace (těkání). Oba tyto procesy jsou nežádoucí a klade se velké úsilí na jejich eliminaci. Z celkového objemu roztoku aplikovaného na nežádoucí rostlinu pouze malé množství dosáhne určeného výsledku (Jursík et al. 2011-A).

3.3.1.1 Drift

Drift neboli úletu dochází během sprejové aplikace pesticidu. Důsledkem je transport určitého množství aktivní látky a následná kontaminace okolí. Příčinou může být povrchové

napětí postřikové jíchy, které určuje velikosti kapiček aplikovaného roztoku (Costa et al. 2007). Povětrnostní podmínky, těm se dá předcházet vhodným výběrem aplikační metody a přizpůsobením datu aplikace na základě meteorologických předpovědí. Aktar et al. (2009) zmiňuje, že driftem může být způsobena ztráta 2-25 % aplikovaného roztoku.

3.3.1.2 Volatizace

Míra volatizace (těkavosti) je míra jakou se pesticidy vypařují v podobě páry nebo plynu. Herbicidy rozpuštěné ve vodní fázi tomuto procesu podléhají snáze, oproti herbicidům nasorbovaným. Významný vliv na těkavost má vegetační pokryv. Hustý vegetační porost brání velkému proudění vzduchu, omezuje evaporaci (výpar z půdy) a evapotranspiraci (výpar z povrchu rostlin). Vytěkání 80-90 % herbicidu může být vykonáno v řádech pár hodin (Aktar 2009). Houbraken (2015) tvrdí, že právě těkavost je hlavní doménou kontaminace životního prostředí.

3.3.1.3 Fotolýza

Fotolýza je definována jako rozklad slunečním zářením, to má velmi širokou amplitudu. V případě fotolýzy se jedná o záření ultrafialové, jehož vlnová délka nabývá hodnot 290-400 nm. Světelnému rozkladu snáze podléhají méně stabilní molekuly herbicidů. Do půdy ultrafialové záření není schopné proniknout, proto je nezbytné ihned po aplikaci zapravení do půdy, zvláště při intenzivním slunečním svitu. Další možné řešení spočívá v použití netkané textilie. Ta chrání aktivní látku před fotodegradací i před výparem. Citlivost herbicidu, zvaný pendimethalin, na ultrafialové záření dle Dureja & Walia (1989) potvrdila studie zabývající se vlivem netkané textilie na zbytkovou aktivitu pendimethalinu. V ní Jursík et al. (2016) zjistili významný účinek látkového potahu. Fotolýzou ve většině případů vznikají pouze transformační produkty, tudíž se nejedná o úplnou fotolýzu (Torstensson 2000). Tím se zabýval Tagle et al. (2005), který v případě fotolýzy trifluralinu objevil tři významné produkty (*N-n*-propyl-2,6-dinitro-4-trifluoromethylaniline; 2-ethyl-7-nitro-5-trifluoromethyl-1*H*-benzimidazole 3-oxide a 2,6-dinitro-4-trifluoromethylaniline).

3.3.2 Chování herbicidů v půdě

Herbicidy se do kontaktu s půdou dostávají velice snadno bez ohledu na termín aplikace, např. smyvem způsobeným srážkami (Jursík et al. 2011-A). V půdě je ovlivňuje poměr kapalné, pevné a plynné složky půdy. Rozdělení do jednotlivých fází záleží na fyzikálně-chemických vlastnostech půdy, chemické struktuře aktivní látky nebo povětrnostních podmínkách (Graham-Bryce 1981; Jursík et al. 2011-A). I přes tyto znalosti platí, že pro většinu procesů, jako je retence, degradace či transport, jsou dosavadní výsledky studií, zkoumající chování pesticidů, vysoce variabilní, v některých případech i rozporuplné (Alletto et al. 2009).

3.3.3 Sorpce

K sorpci dochází zvýšením koncentrace látky na fázovém rozhraní (plynná, kapalná a pevná fáze) v poměru s okolním prostředím, důvodem jsou nevyvážené síly na povrchu sorbentu (Jursík et al. 2011-A).

Sorpce je souhrnný název pro absorpci, adsorpci a chemisorpci. Absorpce je děj, kdy dochází ke vstřebávání jedné látky do druhé v celém svém objemu. V případě navázání látky na povrch půdní částice jedná se o adsorpci. Jestliže na povrchu dané látky vzniká chemická vazba hovoříme o chemisorpci, což je druh adsorpce. Sorpce hraje důležitou roli pro degradaci, perzistenci, povrchový odtok, těkání či vyplavování herbicidů (Jursík et al. 2011-A).

- adsorpce

Schopnost adsorpce herbicidů na půdu, či půdní sedimenty je hlavním faktorem pro případnou degradaci chemikálií a zabránění kontaminaci vody a půdy (Linde 1994). Ovlivňuje mobilitu herbicidů, bioaktivitu, perzistenci, těkavé procesy a absorpci rostlinami (Farmer & Aochi 1987).

Adsorbce je ovlivněna vlastnostmi herbicidů i půdy. Půdy s vysokým obsahem organické hmoty mají největší adsorpční sílu, díky své chemické afinitě s pesticidy (Helling et al. 1971). Což tvrdí i Kočárek (2018), jehož výzkum dokázal, že obsah organických látek byl vlastnost půdy, která nejvýrazněji ovlivňovala sorpci pesticidů. Výjimkou byl hexazinon a chlormequatchlorid. Sorpce jednotlivých pesticidů závisela také na pH_{KCl} .

Dále je prokázáno, že vysoký obsah jílové složky, organický obsah a kapacita výměny kationtů zvyšuje adsorpci a snižuje pohyblivost herbicidů v půdě. Naopak se zvyšující hodnotou pH a teplotou adsorpce klesá (Jenks et al. 1998).

Zvýšení sorpční kapacity také ovlivňuje přítomnost aminových skupin, což dokázal Chan & Chu (2005) v biomase. Konkrétně se jednalo o zvýšení sorpční kapacity pro kovové ionty (měď, olovo a nikl). Sorpční izotermy biomasy pro uvedené kovy byly popsány výše uvedenou Langmuirovou rovnicí.

Adsorpční izotermy K_F a K_L

Adsorpční izotermy jsou důležité pro popis sorpce a předpověď chování organických látek v půdě. Freundlichova a Langmuirova jsou nejčastěji používané adsorpční izotermy. Vyjadřují závislost sorbované koncentrace pesticidu (sorbátu) na původní koncentraci zjištěné v půdním roztoku za konstantní teploty. Průběh adsorpčních izoterm se může lišit při aplikaci různých látek v různých půdách, jak dokazuje Yin et al. (1997).

- Freundlichova adsorpční izoterma

Tato izoterma charakterizuje kvalitu povrchu a množství nasorbované látky na sorbát. Freundlichova adsorpční izoterma je nejčastěji užívaným matematickým vyjádřením. Kodešová et al. (2011) se ve své studii zaměřovali na hodnocení adsorpce pesticidů v půdách. Freundlichovy rovnice použily k popisu adsorpčních izoterm. Pro predikaci Freundlichových adsorpčních koeficientů byly v převážné většině použity lineární regrese. Vícenásobná lineární regrese ukázala závislost koeficientu K_F např. na: obsahu organické hmoty, pH_{KCl} a kapacitě výměny kationtů (Kodešová et al. 2011).

Dobrou korelaci mezi K_F a OH (organickou hmotou) prokázali Singh et al (2001), Liu et al. (2001), a Weber et al. (2003). Singh et al. (2001) ještě navíc poukazují na vyšší koeficient K_F v půdách s vyšším obsahem OH.

Freundlichova rovnice:

$$c_s = K_F * c^{1/n}$$

kde K_F je Freundlichův sorpční koeficient ($cm^{3/n} \mu g^{1-1/n} g^{-1}$), čím větší je hodnota K_F , tím vyšší množství pesticidu je schopna půda navázat (Kodešová et al. 2011)

, $1/n$ je exponent, vyjadřuje zakřivení izotermy, c je koncentrace látky rozpuštěné ($\mu g cm^{-3}$)

a s je koncentrace látky nasorbované ($\mu g g^{-1}$).

- Langmuirova adsorpční izoterma

Langmuirova adsorpční izoterma se používá v případě zjišťování pevnosti vazby a maxima adsorpce. Zde se nebere v potaz heterogenita povrchové aktivity sorbentu, vzájemná interakce mezi sorbovanými molekulami, ani vyšší počet vrstev sorbátu (z toho důvodu je možná aplikace i více koncentrovaných roztoků).

Langmuirova rovnice:

$$a = a_m * b * p / (1 + b * p)$$

kde a je absorbované množství látky za rovnovážného tlaku, p , b a a_m jsou konstanty. b zastává funkce teploty, a_m má význam absorbovaného množství potřebného k úplnému pokrytí povrchu.

3.3.4 Degradace

Na degradaci herbicidů má vliv mnoho podnětů už před vstupem do půdy (drift, volatilace, fotolýza, smyv). S dalšími degradačními faktory se setkají přímo v půdě.

Dle Walker et al. (1987) mají největší podíl na rychlosti a průběhu degradace vlhkost půdy a teplota půdy. Tento fakt dokazuje i studie Jursíka et al. (2016), která sledovala poločas rozpadu herbicidu pendimethalin. Poločas rozpadu se pohyboval mezi 18-85 dny, výrazné ovlivnění učinilo počasí, zejména právě půdní vlhkost. Nejpomalejší degradace byla za suchých podmínek (Jursík et al. 2016).

Pesticidy v půdě podléhají různým chemickým i biologickým procesům, jejichž výsledkem jsou nové produkty, více či méně toxické. V případě biologické degradace se jedná o minerální látky.

Mezi hlavní degradační procesy sepsané dle zdroje Marathon (1992) jsou mikrobiologická degradace, chemická degradace, fotolýza a metabolismus.

3.3.4.1 Mikrobiologická degradace

Působení mikroorganismů na herbicidy.

Mikrobiologická degradace, zkráceným názvem biodegradace je rozkladný proces pesticidů pomocí mikroorganismů. K těmto rozkladným mikroorganismům se řadí zejména houby a bakterie, ty tvoří komplexní půdní mikroflóru. Kromě nich sem ale patří také prvoci či řasy. Díky enzymům přítomných ve svých buňkách jsou schopny rozkladu složitých chemických sloučenin na jednodušší látky. Během biodegradace jedné látky může vzniknout i několik meziproductů (Linde 1994; Singh 2008). Tato rozkladová schopnost mikroorganismů se využívá jako technologie pro odstraňování kontaminantů přímo na postiženém místě, né vždy je metoda účinná. Dosazené mikroorganismy nemusí v novém prostředí přežít. Pro lepší schopnosti a rychlejší degradaci pesticidů byly uměle vyvinuty tzv. super kmeny. Ve srovnání s jinými sanačními procesy (např. spalování, landfarming apod.) se předpokládá velká budoucnost ve vývoji biodegradační metody (Singh 2008).

Podle studií proces příznivě ovlivňují vyšší teploty a relativní vlhkost vzduchu. Tyto faktory mají pozitivní vliv na výskyt půdního mikroedafonu (Jursík et al. 2016).

Působení herbicidů na půdní mikroflóru

Aplikací herbicidů může docházet ke snižování mikrobiální aktivity v půdě, k čemuž dochází inhibicí mikroorganismů. Běžné obnovení mikroflory trvá do 30 dnů a má zanedbatelný vliv na ekologickou zátěž. Při vysokých dávkách perzistentních herbicidů se obnova mikrobiální rovnováhy prodlužuje. Jakmile proces přesáhne dobu 60 dnů hovoří se o závažném ekologickém důsledku.

Důležité je neaplikovat stejný herbicid dlouhodobě na stejném místě. Hrozí adaptace mikroorganismů na danou látku a rychlejší degradace, čímž se ztrácí předčasně účinnost aktivní látky (Jursík et al. 2011-A).

3.3.4.2 Chemická degradace

V půdách extrémně kyselých či extrémně zásaditých se výrazně snižuje proces biodegradace. Z toho důvodu nastupuje druhý degradační děj, čímž je chemická degradace.

V té dominuje hydrolyza a reakce oxidačně-redukční, které probíhají v půdním roztoku (Kočárek 2007; Jursík et al. 2011-A).

Během hydrolyzy dochází k rozpadu molekuly pesticidu za přítomnosti vody. Vyměňují se při ní některé chemické skupiny s hydroxylovými. Reakce závisí na hodnotě pH půdy, z důvodu působení vodíkových a hydroxidových iontů jako katalyzátorů (Kočárek 2007; Zacharia 2011). Dálším rozhodujícím faktorem je reaktivita molekuly herbicidu (substituenty a typy vazeb). Vazby násobné se hydrolyzují lépe než vazby jednoduché (Linde 1994). Podstatný vliv nese také teplota, s jejímž zvýšením se zvyšuje rychlost pohybu molekul a dochází ke většímu množství reakcí a zároveň se zvyšuje rozpustnost dané látky. Při zvýšení teploty o 10 °C, hydrolytická reakce zvýší svou rychlost až na dvojnásobek (Linde 1994; Racke et al. 1997).

Redoxní reakce se rozlišují na oxidační, během kterých je nutný přístup kyslíku. Pokud kyslík přístupný není, dochází k dějům redukčním. Díky přenosu elektronů zde vznikají oxidované a redukované formy.

3.3.5 Transport

Transport veškerých látek v půdě, včetně herbicidů probíhá třemi způsoby:

- vertikální transport půdními makropory, vyskytuje se převážně po srážkách, či závlaze
- horizontální transport probíhá na utužené půdě po přívalových srážkách
- všestranný transport je kombinace dvou předchozích

Mezi nejvýznamější vnější faktory ovlivňující konvekci neboli pohyb účinných látek v půdě patří zrnitostní rozbor, povětrnostní podmínky a obsah organické hmoty. Rozpustnost ve vodě, sorpce, chemická struktura účinné látky, formulace a perzistence herbicidů jsou faktory vnitřní (Richter et al. 1996). Dle Lua et al. (2012) záleží především na porovitosti, která určuje rychlost transportu látek. V půdě se nachází makropory, mezopory a mikropory. Zpočátku probíhá transport rychle makropory a mezopory, později se přenos látek v mikroporech výrazně zpomaluje. Znalost mobility aktivních látek užívaných v zemědělství napomáhá předpovědi možné kontaminace povrchových a podzemních vod (Jursík et al. 2011-A).

3.3.6 Povrchový odtok

Tato část je věnována povrchovému odtoku neboli vodě vzniklé na povrchu půdy, při její maximální možné infiltraci. Aglicky runoff. Runoff značí pohyb půdní vody, půdních částic a veškerých nečistot po spádu povrchu. Vyskytuje se po zavlažování, velkých dešťových srážkách nebo rychlém tání sněhu. Hlavní příčinou je maximální nasycenost půdního prostředí vodou a její neschopnost polhcovat další kapalinu. S tím úzce souvisí porovitost a textura půdy. Povrchový odtok je příčinou eroze a následné kontaminace prostředí. Půdní částice, které adsorbovaly pesticid se s povrchovým odtokem, stejně jako kontaminovaná voda, dostávají na jiná místa (Garden Ron, 2018)

3.3.7 Poločas rozpadu

Pojem poločas rozpadu (DT-50) určuje dobu potřebnou pro rozklad poloviny původního množství pesticidu. Ve studii Jursíka et al. (2016) byl zkoumán herbicid pendimethalin a ovlivnění poločasu rozpadu aplikační dávkou. V tomto případě nebyl viditelný žádný rozdíl mezi odlišným množstvím během dávkování.

3.3.8 Perzistence

Perzistence je schopnost pesticidů odolávat degradačním procesům. Dle perzistence lze dělit pesticidy do tří kategorií. První skupinou jsem látky, jejichž poločas rozpadu je menší než 30 dnů (např. malathion, dicamba). Škála druhé skupiny se pohybuje od 30 do 100 dní (např. benomyl) a nazývají se středně perzistentní pesticidy. Poslední jsou vysoce perzistentní pesticidy, které mají poločas rozpadu 100 dní a více (Kerle et al. 1994; ALS Czech Republic).

4 Metodika

Pro studium degradace pesticidů byla náhodně vybrána zemědělská půda na západě České republiky. Byly odebrány 2 kg půdy. Půda byla odebrána 5.10. 2019 a použita pro stanovení jejích fyzikálně-chemických vlastností a degradační experiment.

4.1 Základní chemické a fyzikální vlastnosti půdy

Půda byla vysušena při pokojové teplotě, nadrcena a prosáta přes síto 2 mm a použita pro stanovení půdních vlastností uvedených v tabulce 5.

Tabulka 5 – Chemické a fyzikální vlastnosti půdy

APLIKOVANÁ METODA	PROSTŘEDEK MĚŘENÍ	VÝSLEDEK
pH (H ₂ O) ^(a)	skleněná elektroda	7,87
pH (KCl) ^(a)	skleněná elektroda	7,3
V _a (mmol/100g zeminy) ^(b)	titrace, výpočet	0,14
Q _{4/6}	spektrofotometr	4,42
Specifická hmotnost (g cm ⁻³)	piknometr	4,1

a. ISO 10390:1994 Soil quality – Determination of pH

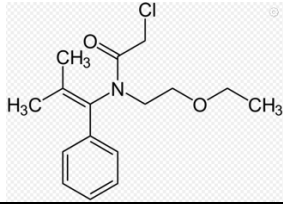
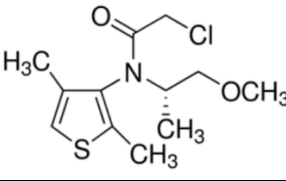
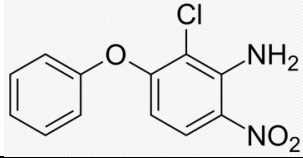
b. Hendershot et al., 1993

4.2 Použité látky

Pro degradační pokus byly použity dva roztoky herbicidů:

1. aclonifen, dimethenamid-P, a pethoxamid
2. aclonifen, dimethenamid-P, a pethoxamid, adjuvant MERO

Tabulka 6 - Chemické a fyzikální vlastnosti aplikovaných látek

HERBICID	PETHOXAMID	DIMETHENAMID-P	ACLONIFEN
strukturní vzorec (a)			
molekulární vzorec	C ₁₆ H ₂₂ ClNO ₂	C ₁₂ H ₁₈ ClNO ₂ S	C ₁₂ H ₉ ClN ₂ O ₃
molekulární hmotnost	295,8 g/mol	275,79 g/mol	264,66 g/mol
skupina	chloroacetamidy	chloroacetamidy	difenyletery
rozpuštnost ve vodě (20°C) (b)	400 mg/l	1449 mg/l	1,4 mg/l
poločas rozpadu DT50 (lab) (b)	6,3	23	62,3
rozdělovací koef. Oktanol/voda (b)	2,96	1,89	4,04 (c)
GUS (b)	1,96	1,39	0,28
Kf	4,4	3,69	138,1

- a. Sigma-Aldrich web page
 b. Pesticide Properties DataBase (PPDB) web page
 c. The Good Scents Company Information System web page

Roztok přidávaný k půdě měl 2,5 ml a byl namíchán dle těchto kritérií:

Pethoxamid obsažený v přípravku Somero, kde činí v jednom litru 600 g. Aplikáční dávka je 600 g/ha.

Outlook je zemědělský přípravek, který obsahuje 720 g dimethenamidu-P na litr. Aplikáční dávka je 500 g/ha.

Aclonifen je obsažen 600 g v jednom litru přípravku Bandur 600 SC.

Methylester řepkového oleje, tzv. MERO byl použit jako adjuvant. Aplikáční dávka Mera je 2 l/ha. Roztok herbicidů bylo nutné naředit 1 ml/l acetonu a vložit do ultrazvuku, kvůli nízké rozpustnosti aclonifenu.

MERO 33528 je adjuvant podoby emulgovatelného koncentrátu. Účinnou látkou je methylester řepkového oleje (733 g/l), získávaný lisováním řepkových semen a dále esterifikací. Sám o sobě nemá přípravek žádný herbicidní účinek. Ale slouží jako nápomocná látka pro použití s přípravky na ochranu rostlin nebo herbicidních přípravků na bázi sulfonylmočoviny.

Snižuje povrchové napětí aplikovaného herbicidu a umožňuje tak lepší kontakt s povrchem listu. Dále také urychluje prostup herbicidu rostlinou až k jejím pletivům

Těmi jsou např. MaisTer, Husar, Chevalier nebo Atlantis WG (Bayer s.r.o.).

4.3 Laboratorní degradační experiment

Půda (viz kapitola 4.1) o množství 10 g byla navážena do PE kyvet. Od odběru půdy do založení pokusu uběhlo 5 dnů. Do půdy byl aplikován mix pesticidů a mix pesticidů s adjuvancem. 2,5 ml roztoku s herbicidy o koncentraci: aclonifen 22,8 mg L⁻¹, pethoxamid 13,76 mg L⁻¹ a dimethenamid-P 11,5 mg L⁻¹. Varianta s adjuvancem obsahovala adjuvant MERO (methylaester řepkového oleje) o koncentraci 45 μl L⁻¹. Skutečná koncentrace jednotlivých herbicidů v počátečním roztoku (C_i) byla stanovena metodou HPLC-UV. HPLC je anglická zkratka (high – performance liquid chromatography) pro kapalinový chromatograf. UV označuje, že detekce probíhala v detektoru UV záření. Metoda HPLC je podrobně popsána ve studii Kočárek et al. (2016).

4.4 Odběr půdy

Půdní vzorky byly odebrány 0, 1/24, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 25, 40, 65, 90 a 120 dnů po aplikaci. Experiment trval 120 dnů, ale kvůli okolnostem týkajících se COVID-19 byla možná analýza pouze do 40 tého dne. Vzorky byly zmrazeny, vysušeny (lyofilizace) a použity pro extrakci herbicidů z půdy.

4.5 Extrahování vzorků

Extrakce herbicidů z půdy byla provedena dvěma způsoby. Pro extrakci první sady vzorků byl použit jako extrakční činidlo methanol. Zjištěné koncentrace herbicidů byly použity pro stanovení poločasů rozpadů herbicidů. Druhá sada vzorků byla nejprve extrahována vodou a následně methanolem.

Poměr extrakčního činidla ku vzorku půdy byl 1:1. Extrahování vodou probíhalo 1 hodinu a methanolem 20 hodin. Poté byla oddělena pevná a kapalná fáze v centrifuze Sigma 6K (doba 8 min, 4600 otáček a teplota 10°C). Kapalná složka byla filtrována (stříkačkovým membránovým filtrem 0,75 μm) do vialek a koncentrace herbicidů v extraktech byla stanovována na kapalinovém chromatografu s detektorem UV-záření.

Cílem druhé sady vzorků bylo stanovit, jaké množství herbicidů je možné desorbovat z půdy do vodní fáze např. během dešťů a povodní. Herbicidy obsažené ve vodní fázi jsou snadno dostupné pro transport a mikrobiální degradaci. Riziko nastává během úplného nasycení půdního prostředí a odtoku vody do říčního koryta, nebo při proplavení vody s herbicidy do spodních vod. Po extrakci a odebrání potřebného množství do vialek se odstředěná voda odstranila. Vzorky byly vysušeny a následně extrahovány methanolem. Množství zbytkové vody v půdních vzorcích bylo stanoveno na základě rozdílů hmotností před extrakcí a po slití.

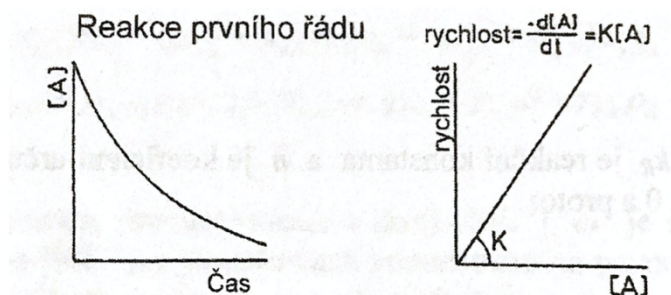
Druhá sada vzorků byla porovnáována s rovnicí prvního a druhého řádu reakce. Dále se vypočítal poločas rozpadu DT₅₀ dle níže uvedené rovnice.

4.5.1 Degradální rovnice prvního řádu reakce

Při degradaci prvního řádu se rychlost degradace v čase lineárně zvyšuje a úbytek herbicidů lze popsat exponenciální řadou, jak ukazuje obr. 4. Úbytek jednotlivých herbicidů v čase byl vypočítán pomocí rovnice prvního řádu (Hurle & Walker, 1980).

$$C = C_0 e^{-kt}$$

kde C je koncentrace v daném čase (mg g^{-1}), C_0 počáteční koncentrace (mg g^{-1}), e eulerovo číslo, k rychlostní konstanta, t čas (dny).



Obrázek 4 - Grafy zobrazující průběh rovnice 1. řádu (Appelo & Postma, 1996; Kodešová 2005)

Dále se použila rovnice pro výpočet poločasu rozpadu dané látky:

$$DT_{(50)} = \ln(2) / -k$$

$$DT_{(90)} = \ln(10) / -k$$

kde $DT_{(50)}$ je čas, za který se rozpadne polovina množství dané látky a k je rychlostní konstanta.

Poté byly srovnány hodnoty pro roztoky samotných herbicidů a mixu herbicidů s adjuvantem.

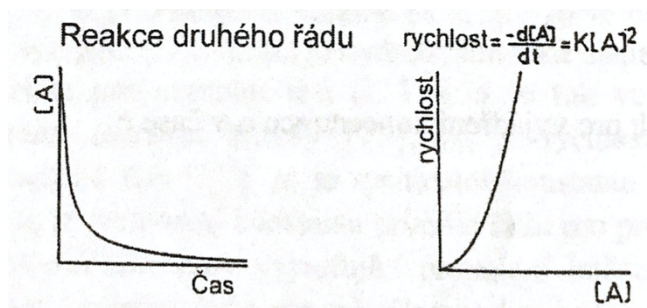
4.5.2 Degradální rovnice druhého řádu reakce

Pro degradační rovnici druhého řádu byly použity dva výpočty:

$$1/C_t - 1/C_0 = kt$$

$$T1/2 = 1/(C_0 k)$$

kde k je rychlostní konstanta, C_0 počáteční koncentrace (mg g^{-1}), t čas (dny)



Obrázek 5 – Grafy zobrazující průběh rovnice 2. řádu (Appelo & Postma, 1996; Kodešová 2005)

5 Výsledky

Výsledky laboratorního experimentu jsou zobrazovány prostřednictvím tabulek a grafů.

5.1 Extrakce methanolem

Půdní vzorky byly extrahovány v organickém činidle, kterým byl methanol. Byla určována výtěžnost a poločas rozpadu tří herbicidů (dimethenamid-P, pethoxamid a aclonifen).

V tabulce 7 jsou zobrazeny počáteční koncentrace mixu herbicidů. Měření probíhalo ve třech opakování před aplikací roztoků a poté ve třech opakování po aplikaci.

Tabulka 7 - Porovnání počáteční koncentrace herbicidů aplikovaných s adjuvancí (Ci0) a bez adjuvancí (CiA)

	DIMETHENAMID-P ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	PETHOXAMIDE ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	ACLONIFEN ($\mu\text{g ml}^{-1}$)
Ci0	1.9733	2.8777	3.6009
Ci0	1.9771	2.8796	3.6204
Ci0	1.9655	2.8526	3.5723
Ci0	2.0284	2.9600	3.1229
Ci0	2.0022	2.9433	3.0459
Ci0	1.9934	2.9386	3.0083
CiA	2.0300	2.9697	3.5860
CiA	2.0170	2.9620	3.5984
CiA	2.0328	2.9622	3.5893
CiA	1.9926	2.9211	3.2224
CiA	1.9812	2.8882	3.2179
CiA	1.9137	2.8046	3.0667
p-Value	0.8283	0.7739	0.7468

5.1.1 Výtěžnost extrakce methanolu

V tabulkách 8 a 9 jsou zobrazeny výtěžnosti, jiným názvem recovery. Výtěžnost daného herbicidu je poměr aplikovaného množství herbicidu ku množství herbicidu získané první extrakcí z půdy. Vyšší hodnoty výtěžnosti byly u herbicidů pethoxamid a aclonifen v aplikaci s adjuvancí. Dimethenamid-P měl vyšší výtěžnost v aplikaci bez adjuvancí. Nejvyšší hodnota výtěžnosti byla detekována pro aclonifen a nejnižší pro dimethenamid-P.

Tabulka 8 – Výtěžnosti jednotlivých herbicidů bez adjuvantu

Herbicide bez ADJ	Dimethenamid-P	Pethoxamid	Aclonifen
Recovery (%)	99,55	99,76	100,65

Tabulka 9 – Výtěžnosti jednotlivých herbicidů s adjuvancí

Herbicide s ADJ	Dimethenamid-P	Pethoxamid	Aclonifen
Recovery (%)	97,54	102,57	104,15

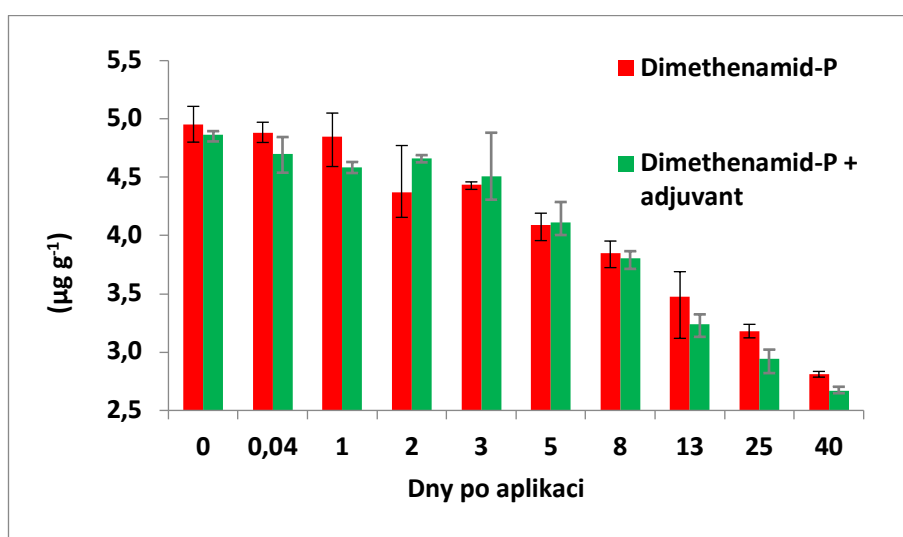
5.1.2 Koncentrace herbicidů po extrakci methanolem v průběhu experimentu

Grafy zobrazují postupný úbytek herbicidů v čase. Pro každý herbicid je vytvořeno grafické zobrazení, v němž je vidět srovnání aplikace bez adjuvantu a s adjuvancí.

5.1.2.1 Dimethenamid-P

Obrázek 6 porovnává koncentrace herbicidu dimethenamidu-P, v aplikaci herbicid+adjuvant a samotný herbicid, v čase.

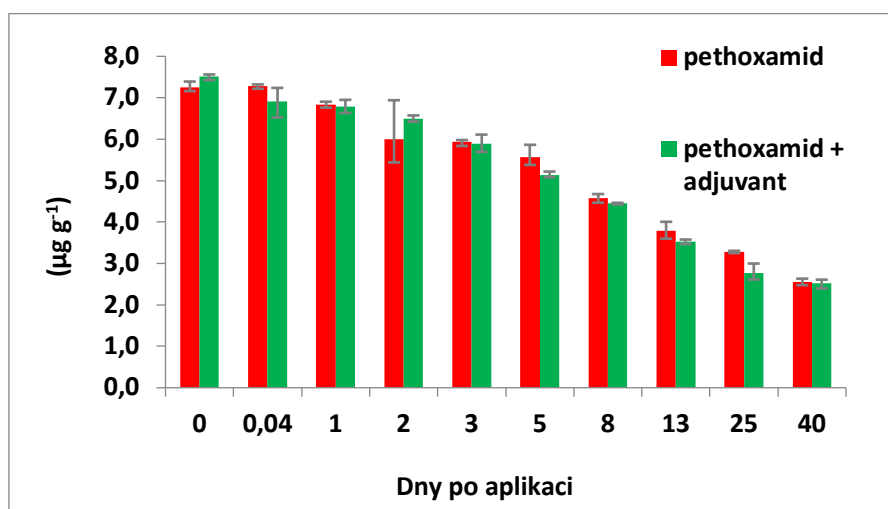
V první fázi experimentu (0-14 dnů) nebyl prokázán rozdíl mezi koncentrací samostatně aplikovaného dimethenamidu-P a dimethenamidu aplikovaného s adjuvancí. Od 25. dne po aplikaci byla zjištěna vyšší koncentrace dimethenamidu-P aplikovaného bez adjuvantu než dimethenamidu-P aplikovaného s adjuvancí.



Obrázek 6 – Průměrné koncentrace dimethenamidu-P v půdě v jednotlivých termínech odběrů. Po extrakci methanolem. Chybové úsečky označují maximální a minimální měřené hodnoty.

5.1.2.2 Pethoxamid

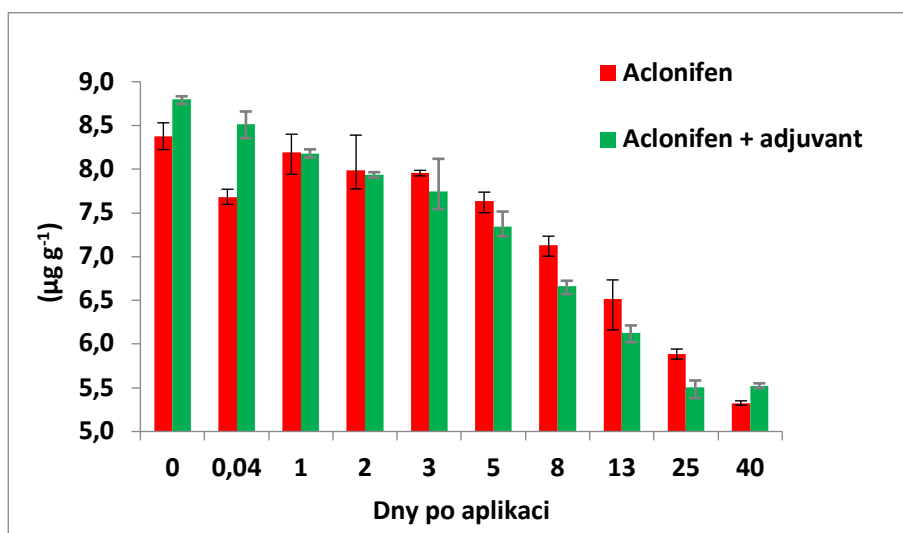
Obrázek 7 zobrazuje ubýtek pethoxamidu v čase. Vyšší koncentrace herbicidu s adjuvancem byla prokázána ihned po aplikaci prvním odběrem vzorků. Poté byla 5. a 25. den prokázána vyšší koncentrace ve variantách bez adjuvancu.



Obrázek 7 – Průměrné koncentrace pethoxamidu v půdě v jednotlivých termínech odběrů. Po extrakci methanolem. Chybové úsečky označují maximální a minimální měřené hodnoty.

5.1.2.3 Aclonifen

Obrázek 8 zobrazuje úbytek aclonifenu v čase. V počáteční (0-0,04 den) i v konečné (40. den) fázi bylo větší množství aclonifenu detekováno v aplikacích s adjuvancem. Vyjimka byla patrná 25. den, kdy byla prokazatelně vyšší koncentrace aclonifenu v aplikaci bez adjuvancu.

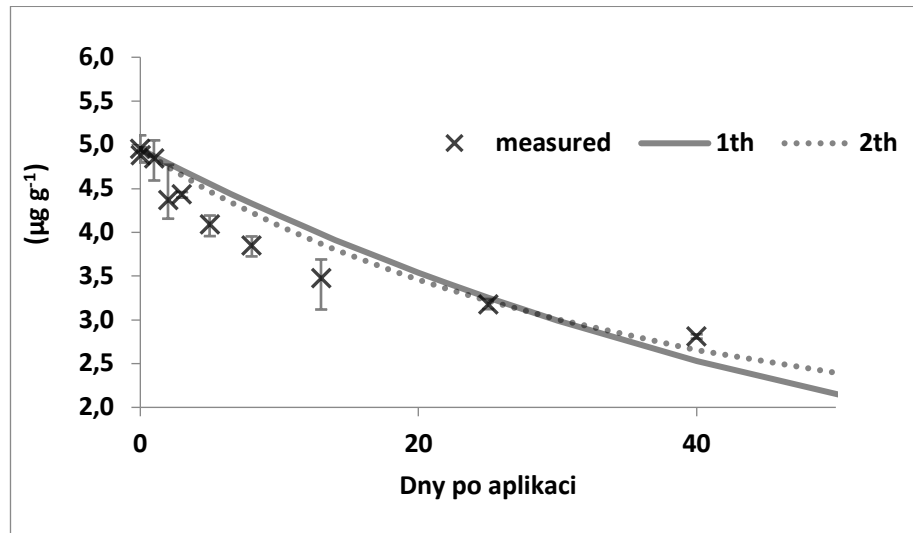


Obrázek 8 - Průměrné koncentrace aclonifenu v půdě v jednotlivých termínech odběrů. Po extrakci methanolem. Chybové úsečky označují maximální a minimální měřené hodnoty.

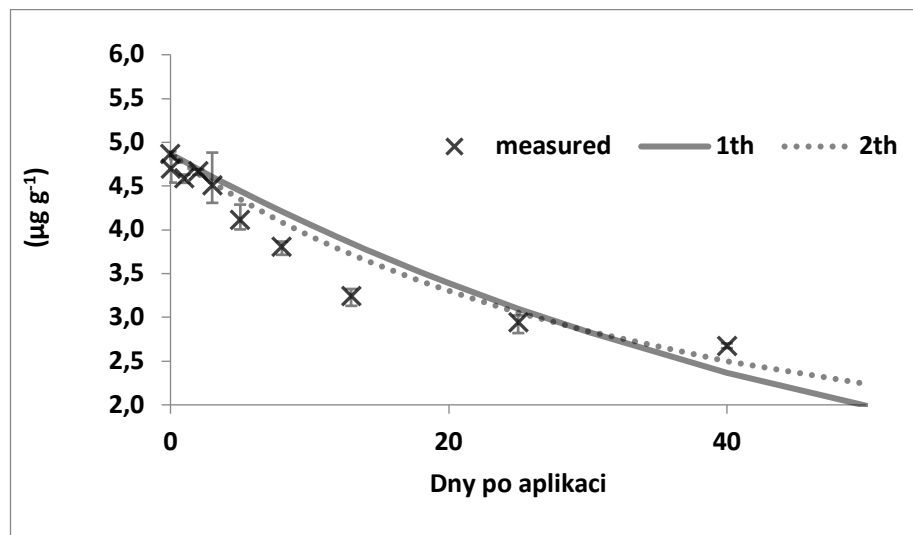
5.1.3 Grafické znázornění degradační křivky

5.1.3.1 Dimethenamid-P

Obrázky 9 a 10 zobrazují srovnání degradační křivky rovnice I. řádu degradace, II. řádu degradace a vyhodnocených výsledků.

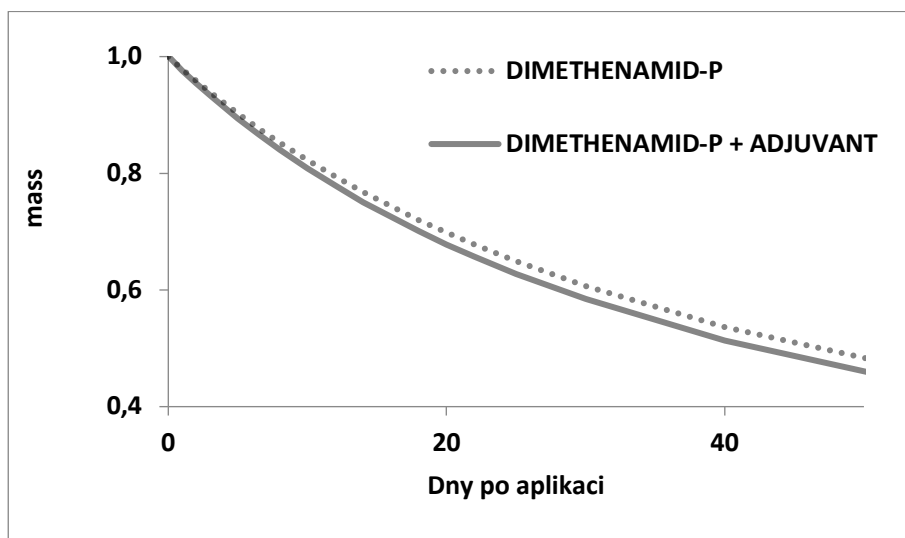


Obrázek 9 - Srovnání degradační křivky I. řádu, II. řádu a měřených hodnot pro dimethenamid-P bez adjuvantu.



Obrázek 10 – Srovnání degradační křivky I. řádu, II. řádu a měřených hodnot pro dimethenamid-P s adjuvantem.

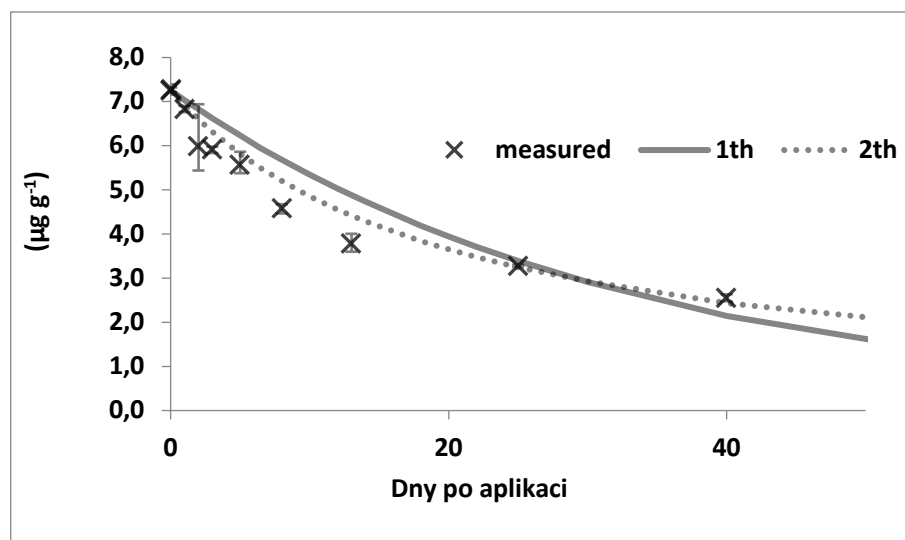
Obrázek 11 zobrazuje srovnání křivky degradace dimethenamidu-P za přítomnosti adjuvantu a bez jeho přítomnosti. Z obrázku je vidno, že v aplikaci s adjuvancem byla degradace nepatrně rychlejší než v případě opačném.



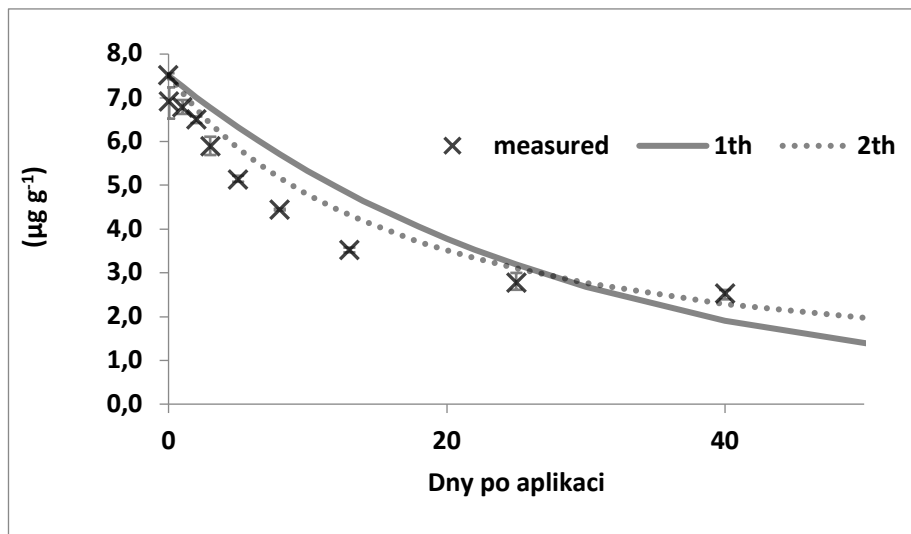
Obrázek 11 – Srovnání degradačních křivek dimethenamidu-P v aplikaci s adjuvancem a bez.

5.1.3.2 Pethoxamid

Obrázky 12 a 13 zobrazují srovnání degradační křivky rovnice I. řádu degradace, II. řádu degradace a vyhodnocených výsledků. Křivka výsledného měření je více podobná křivce II. řádu a to jak v aplikaci s adjuvancem, tak v aplikaci bez adjuvantu.

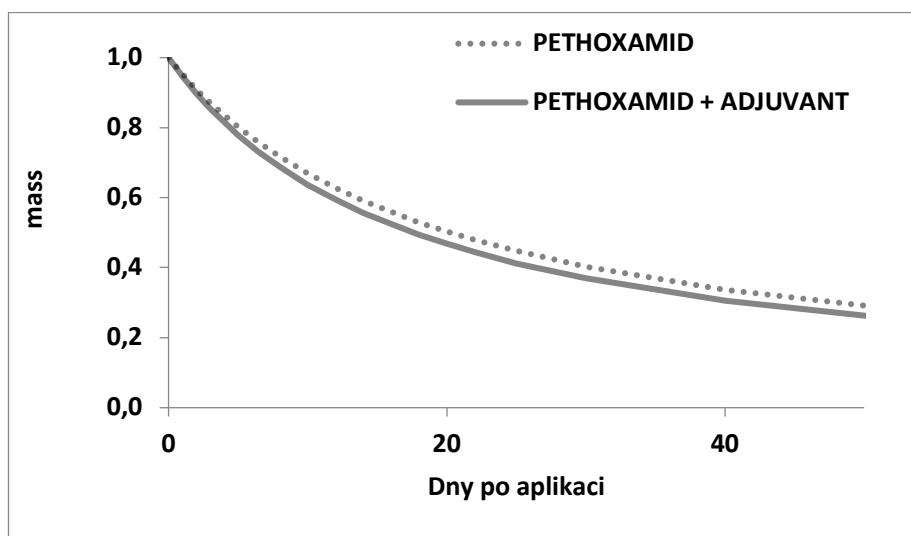


Obrázek 12 - Srovnání degradační křivky I. řádu, II. řádu a měřených hodnot pro pethoxamid bez adjuvantu.



Obrázek 13 – Srovnání degradační křivky I. řádu, II. řádu a měřených hodnot pro pethoxamid s adjuvantiem.

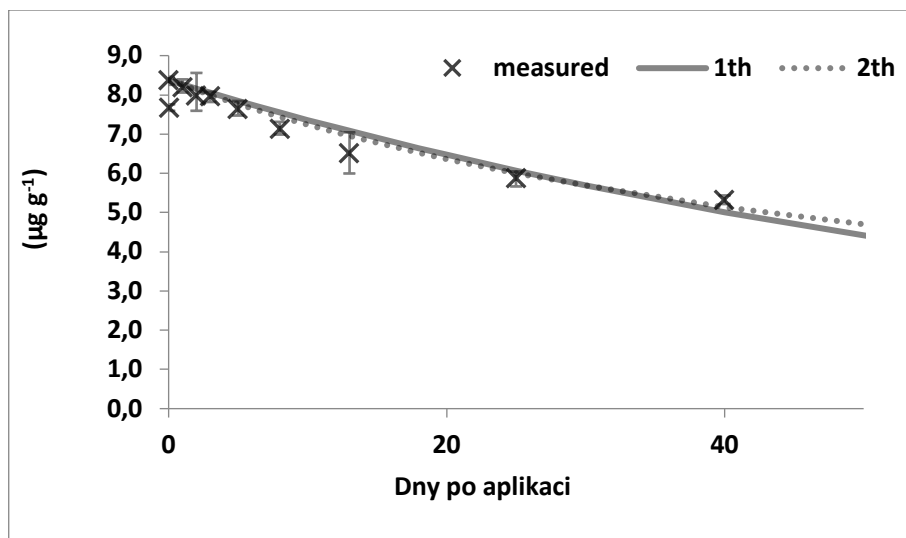
Obrázek 14 zobrazuje srovnání křivky degradace pethoxamidu za přítomnosti adjuvantu a bez jeho přítomnosti. Příklad je obdobný jako v předchozím případě u dimethenamidu-P.



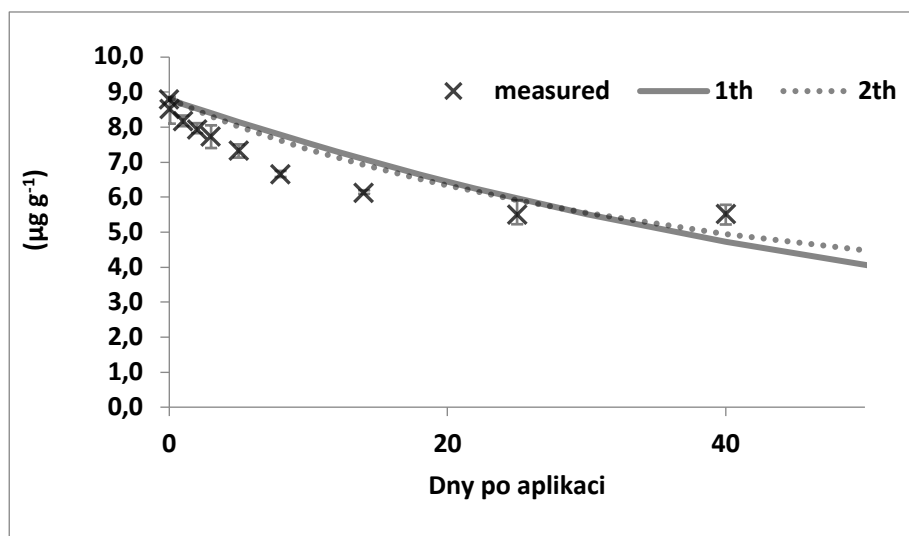
Obrázek 14 – Srovnání degradačních křivek pethoxamidu v aplikaci s adjuvantiem a bez.

5.1.3.3 Aclonifen

Obrázky 15 a 16 zobrazují srovnání degradační křivky rovnice I. řádu degradace, II. řádu degradace a vyhodnocených výsledků. Naměřená křivka se od zbylých dvou odlišuje v první části rychlým sklonem a poté postupnou téměř linearitou.

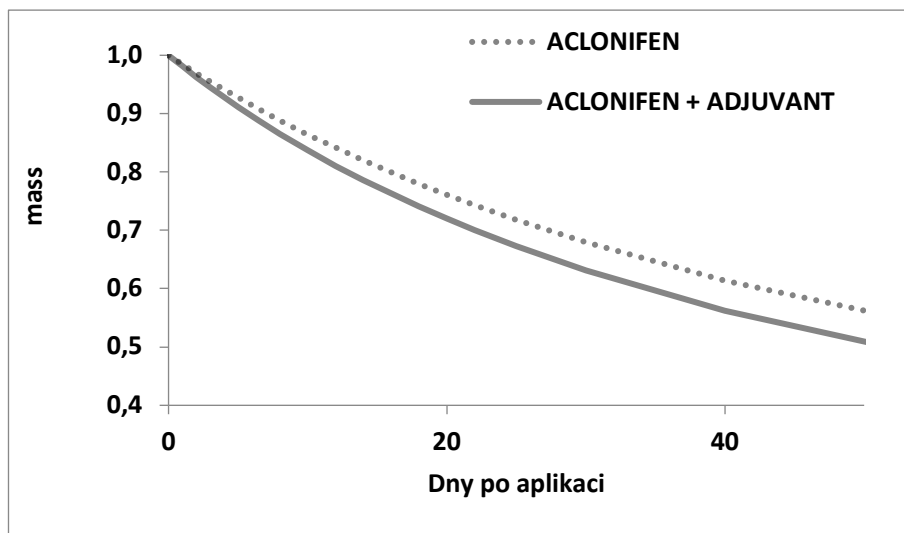


Obrázek 15 - Srovnání degradační křivky I. řádu, II. řádu a měřených hodnot pro aclonifen bez adjuvantu.



Obrázek 16 – Srovnání degradační křivky I. řádu, II. řádu a měřených hodnot pro aclonifen s adjuvantem.

Obrázek 17 zobrazuje srovnání křivky degradace aclonifenu za přítomnosti adjuvantu a bez jeho přítomnosti. Oproti srovnání křivek dimethenamidu-P a pethoxamidu je zde největší rozdíl mezi aplikací s adjuvantem a bez adjuvantu. Opět aplikace s adjuvantem rychleji degraduje.



Obrázek 17 – Srovnání degradačních křivek aclonifenu v aplikaci s adjuvantem a bez.

5.1.4 Poločasy rozpadu DT_{50}

Tabulka 10 a 11 obsahuje srovnání hodnot poločasů rozpadu (DT_{50}) pro aplikaci mixu tří herbicidů s adjuvantem a bez adjuvantu. U všech herbicidů je poločas rozpadu v aplikaci s adjuvantem kratší. Toto platí, jak pro I. rovnici degradace, tak pro II. rovnici degradace.

Tabulka 10 – Poločasy rozpadu (DT_{50}) jednotlivých herbicidů s adj a bez adjuvantu, dle I. degradační rovnice

Herbicity	Dimethenamid-P	Pethoxamid	Aclonifen
Bez adjuvantu	41,37	22,8	53,89
S adjuvantem	38,54	20,26	44,55

Tabulka 11 – Poločasy rozpadu (DT_{50}) jednotlivých herbicidů s adj a bez adjuvantu, dle II. degradační rovnice

Herbicity	Dimethenamid-P	Pethoxamid	Aclonifen
Bez adjuvantu	46,4	20,4	63,7
S adjuvantem	42,3	17,6	51,4

5.2 Extrakce vodou

Vzorky půdy, ke kterým byl aplikován mix herbicidů s adjuvantem a bez adjuvantu byly extrahovány vodou.

5.2.1 Výtěžnost herbicidů extrahovaných vodou

Výtěžnost je procentuální hodnota množství herbicidu, jaké bylo schopno extrakční činidlo, v tomto případě voda, vyextrahovat z půdy. V tabulce 12 jsou hodnoty výtěžnosti v aplikaci bez adjuvantu a v tabulce 13 jsou hodnoty výtěžnosti v aplikaci s adjuvantem.

Pro všechny tři herbicidy (dimethenamid-P, pethoxamid, aclonifen) platí, že v aplikaci s adjuvantem byla jejich výtěžnost vyšší než v aplikaci bez adjuvantu. Nejmenší rozdíl mezi aplikacemi s adjuvantem a bez adjuvantu byl u patrný u aclonifenu a největší u dimethenamidu-P.

Tabulka 12 – Výtěžnost extrahování vodou bez přítomnosti adjuvantu

Herbicidy bez ADJ	Dimethenamid-P	Pethoxamid	Aclonifen
Recovery (%)	15,12	9,69	0,14

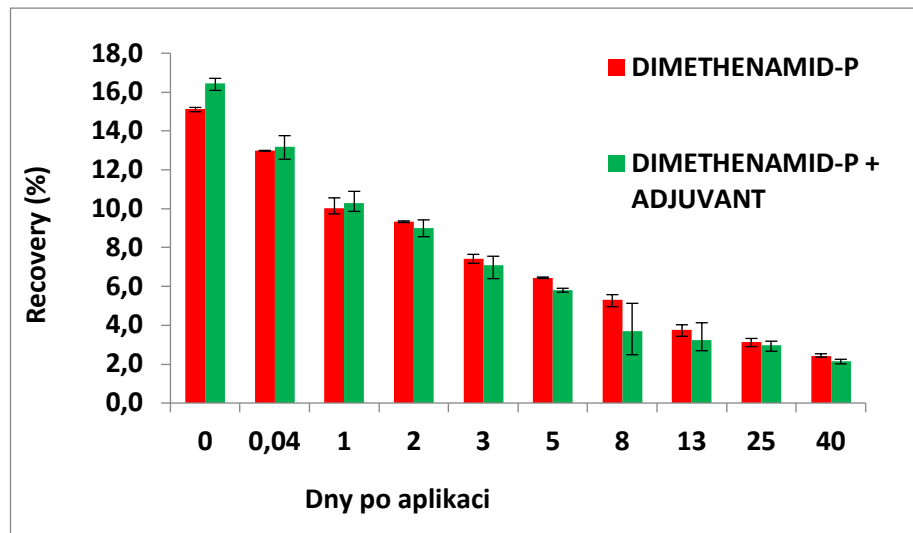
Tabulka 13 – Výtěžnost extrahování vodou s přítomností adjuvantu

Herbicidy s ADJ	Dimethenamid-P	Pethoxamid	Aclonifen
Recovery (%)	16,44	10,63	0,22

5.2.2 Výtěžnost pesticidů vodou v průběhu experimentu

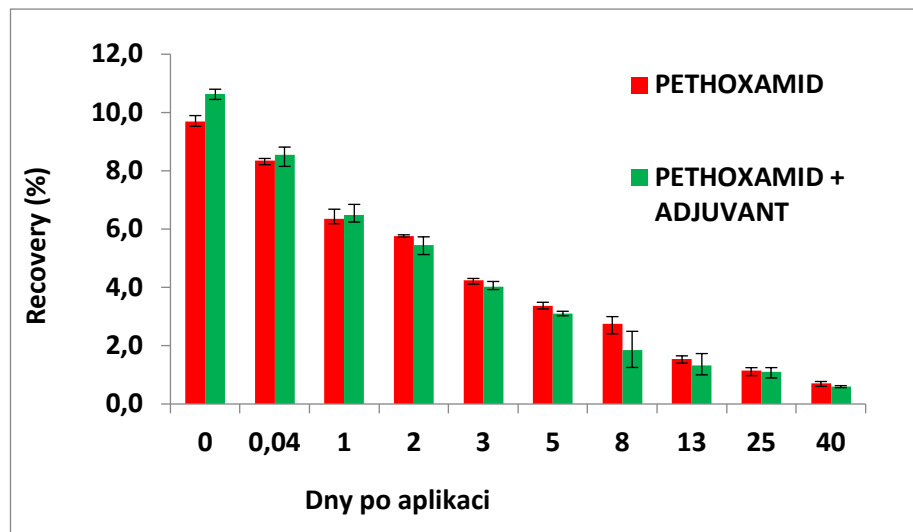
5.2.2.1 Dimethenamid-P

Obrázek 18 zobrazuje srovnání úbytku dimethenamidu-P v aplikaci s adjuvantem a bez adjuvantu v určitém čase. Zatímco na počátku měření (0. den) bylo větší množství dimethenamidu-P vyextrahováno z aplikace s adjuvantem, tak poslední den měření a 5. den byla situace opačná. 40. den a 5. den bylo více herbicidu vyextrahováno v aplikaci bez adjuvantu. Podle měření je tedy možné, že adjuvant způsobil rychlejší degradaci dimethenamidu-P.



Obrázek 18 – Srovnání úbytku dimethenamid-P s adj a bez v určitém čase, po extrahování vodou. Chybové úsečky označují maximální a minimální měřené hodnoty.

Obrázek 19 znožňuje průběh degradace pethoxamidu v čase po extrahování vodou. Dále srovnává aplikaci mixu herbicidů s adjuvancem a bez adjuvancu. Průběh degradace je obdobný jako u dimethenamid-P (obrázek 18). Vyšší koncentrace v aplikaci s adjuvancem prokazatelně nastala ihned po aplikaci. 5. den byla vyšší koncentrace detekována v aplikaci bez adjuvancu.

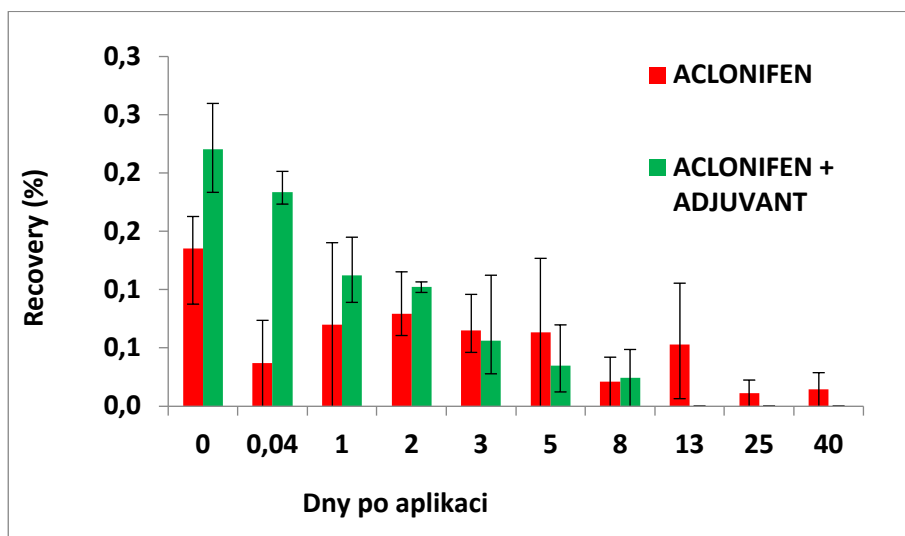


Obrázek 19 - Srovnání úbytku pethoxamidu s adj a bez v určitém čase, po extrahování vodou. Chybové úsečky označují maximální a minimální měřené hodnoty.

5.2.2.2 Aclonifen

Úbytek herbicidu aclonifen se v čase liší. První dva odběry byla vyšší koncentrace aclonifenu detekována v aplikaci s adjuvancem. Po 13. dni již není aclonifen v aplikaci

adjuvantu detekován. V roztoku bez přítomnosti adjuvantu ho můžeme detekovat i 40. den po aplikaci.



Obrázek 20 - Srovnání úbytku aclonifenu s adj a bez v určitém čase, po extrahování vodou. Chybové úsečky označují maximální a minimální měřené hodnoty.

6 Diskuze

V této části jsou diskutovány získané výsledky a jejich porovnání s obdobnými experimenty.

6.1 Extrahování methanolem

6.1.1 Hodnocení vlivu adjuvantu na výtěžnosti herbicidů v čase T0

Při extrahování methanolem byla prvním provedeným výpočtem výtěžnost viz. tabulky 8 a 9. Vyšší hodnoty výtěžnosti byly u herbicidů pethoxamid a aclonifen v aplikaci s adjuvantem. Dimethenamid-P měl vyšší výtěžnost v aplikaci bez adjuvantu. Nejvyšší hodnota výtěžnosti byla detekována pro aclonifen a nejnižší pro dimethenamid-P.

V porovnání mezi sebou měl nejvyšší hodnotu výtěžnosti aclonifen, prostřední hodnotu měl pethoxamid a nejnižší výtěžnost byla u dimethenamidu-P. Výtěžnost souvisela s rozpustností herbicidů ve vodě. Čím nižší je rozpustnost ve vodě, tím je i nižší rozpustnost v organickém činidle. Aclonifen s nejnižší hodnotou rozpustnosti měl hodnotu výtěžnosti nejnižší, dimethenamid-P s vysokou hodnotou rozpustnosti měl nejvyšší hodnotu i výtěžnosti.

6.1.2 Porovnání poločasů rozpadu v aplikaci s adjuvantem a bez adjuvantu

Dalším výpočtem byla doba poločasu rozpadu (viz. tabulky 10 a 11), která byla provedena dle I. i II. degradační rovnice. V aplikaci s adjuvantem byla doba degradace, pro všechny tři herbicidy, kratší než v aplikaci bez adjuvantu. To platí pro obě dvě rovnice degradace. DT_{50} pethoxamidu, dimethenamidu-P a aclonifenu byly porovnány s hodnotami DT_{50} uvedenými v databázi PPDB (viz tab. 6). Konkrétní hodnoty poločasu rozpadu DT_{50} , zmíněné v databázi PPDB, jsou pro pethoxamid 6,3 dnů, dimethenamid-P 23 dnů a pro aclonifen 62,3 dnů. V porovnání s těmito hodnotami byly poločasy rozpadů herbicidů vypočtené podle degradace prvního i druhého řádu vyšší. Dle rovnice I. řádu byly hodnoty pro pethoxamid 20,4 dnů, dimethenamid-P 46,4 dnů a aclonifen 63,7 dnů. V aplikované dávce s adjuvantem byly hodnoty poločasů rozpadů všech tří herbicidů nižší. Pethoxamid 17,6 dnů, dimethenamin-P 42,3 dnů a aclonifen 51,4 dnů. Poločas rozpadu dimethenamidu-P v polních podmínkách byl také sledován Kočárkem et al. (2018). Při aplikaci herbicidu s adjuvantem byla hodnota DT_{50} vyšší než při aplikaci bez adjuvantu. Opačně tomu bylo u mého experimentu.

Největší množství herbicidu degradovalo v případě pethoxamidu, kde 40. den bylo detekováno pouze 35 % ve srovnání s časem 0. Na vysokou rychlost degradace pethoxamidu poukazuje i Rodríguez-Cruz et al. (2019), který dokázal např. i to, že rychlost degradace pethoxamidu klesá s aplikovanou dávkou. Nejmenší procentuální rozdíl mezi detekovaným herbicidem 0. a 40. den byl pro aclonifen. 40. den bylo detekováno 64 % aclonifenu vyextrahovaného z půdy 0. tý den. Stejně pořadí bylo za přítomnosti adjuvantu.

6.1.3 Porovnání průběhu degradace jednotlivých herbicidů v aplikaci s adjuvantem a bez adjuvantu

Při měření koncentrace herbicidů po extrakci v methanolu se porovnávaly hodnoty pro aplikaci mixu herbicidů s adjuvantem a pro aplikaci samotného mixu herbicidů. Aclonifen

i pethoxamid měly při prvním odběru vyšší koncentraci v aplikaci s adjuvancem. U dimethenamidu-P toto tvrzení nebylo prokázáno.

25. den byla u všech tří herbicidů prokázána vyšší koncentrace herbicidu bez adjuvancu. U dimethenamidu-P tak bylo i 40. den. Pro aclonifen se hodnoty změnila a vyšší koncentrace aclonifenu byla detekována v aplikaci bez adjuvancu. V případě pethoxamidu nebyla, 40. den, prokázána vyšší koncentrace jedné z variant.

6.2 Extrahování vodou a porovnání s extrahováním v methanolu

6.2.1 Hodnocení vlivu adjuvancu na výtěžnosti a porovnání s extrahováním v methanolu

Obdobně jako u extrahování methanolem byla nejprve zjišťována výtěžnost. Výtěžnost herbicidů aplikovaných s adjuvancem byla opět vyšší, jako tomu bylo při extrahování methanolem. Z výsledků tedy vyplývá, že adjuvant měl vliv na hodnoty výtěžnosti, jak po extrahování methanolem, tak po extrahování vodou.

Po extrahování vodou byly hodnoty výtěžnosti několikanásobně nižší než po extrahování methanolem. Hodnoty souvisí s rozpustností jednotlivých herbicidů ve vodě. To je důvodem tak malého recovery v případě aclonifenu. Opakem je dimethenamid-P, který má vysokou schopnost rozpustnosti ve vodě, a proto je v prostředí mobilní (Legrini et al 1993). Dle databáze PPDB (viz. tabulka 6) je rozpustnost aclonifenu 1,4 mg l⁻¹ a dimethenamidu-P 1449 mg l⁻¹. Čím nižší hodnoty rozpustnosti jsou, tím je menší riziko desorbování herbicidů do vodní fáze během přívalových dešťů, povodní a kontaminování vodního systému, včetně podzemních vod.

6.2.2 Porovnání koncentrací jednotlivých herbicidů v aplikaci s adjuvancem a bez adjuvancu a porovnání s výsledky po extrakci methanolem

Porovnání výtěžností herbicidů aplikovaných s adjuvancem a bez adjuvancu, extrahovaných vodou a methanolem.

Na grafech 18, 19 a 20 je zobrazeno, jak ubývá množství daného herbicidu v čase. Graf 18 zobrazuje chování dimethenamidu-P, graf 19 pethoxamidu a graf 20 aclonifenu. Hodnoty výtěžností aclonifenu extrahovaného vodou, v čase, se výrazně liší. Není zde žádná pravidelná posloupnost, jako je tomu u dimethenamidu-P a pethoxamidu. Aclonifen v aplikaci s adjuvancem nebyl po 8. dni detekovatelný. Na rozdíl od aplikace bez adjuvancu. Zde je 40. den ještě detekovatelné 0,0012 % aclonifenu.

V případě aplikace aclonifenu aplikovaného s adjuvancem byl s časem zanedbán klasický trend ve výtěžnosti herbicidu. Ve variantě bez adjuvancu nebyl nalezen žádný trend ve výtěžnosti aclonifenu v čase.

Důvodem absence trendu je nízká rozpustnost aclonifenu ve vodě. V aplikaci s adjuvancem jsou hodnoty pravidelnější a lineárně s časem klesají.

Při prvním měření, tedy v čase 0, platí ve všech případech (aplikace aclonifenu, dimethenamidu-P a pethoxamidu), že větší množství herbicidu bylo detekováno v aplikaci mixu herbicidů s adjuvancem. Ve všech případech také platí, že v aplikaci s adjuvancem herbicidy rychleji degradovaly. Dokazuje to měření 40. dne, kdy je pro všechny herbicidy nižší hodnota v aplikaci s adjuvancem než bez adjuvancu. Dimethenamid-P po extrahování

methanolem měl v počátku měření vyšší hodnoty v aplikaci bez adjuvantu, na rozdíl po extrakci vodou, kdy byly hodnoty v počátku měření opačné. Stejný průběh probíhal i po extrahování methanolem a vodou u pethoxamidu.

Výrazně odlišné byly grafy aclonifenu. Rozdílnost byla způsobena malou rozpustností aclonifenu ve vodě.

7 Závěr

Závěrem bakalářské práce jsou výsledky degradačního experimentu doprovázeny teoretickou částí. Teoretická část obsahuje informace potřebné k založení a úspěšnému dokončení praktické části. Je rozdělena do čtyř celků. Prvním je charakteristika pesticidů, jejich rozdělení a vlastnosti. Druhým celkem je půda a její vlastnosti. Třetí část je věnována adjuvantům neboli látkám zlepšující vlastnosti pesticidů. A poslední nejdůležitější část je věnována interakci mezi půdou, herbicidy a adjuvanty. Bez dokonalé znalosti vlastností půdy, herbicidů a adjuvantů nebudeme znát procesy, které se v půdě odehrávají.

První část degradačního experimentu se zaměřovala na vliv adjuvantu MERO na tři vybrané herbicidy. Těmi byly pethoxamid, dimethenamid-P a aclonifen. U všech tří herbicidů byl prokázán vliv adjuvantu. Poločasy rozpadů byly za přítomnosti adjuvantu nižší než v aplikaci samotných herbicidů. Dále také platí, že díky adjuvantu byla zvýšena hodnota výtěžnosti. Na obr. 6, 7, 8 je znázorněno, jak adjuvant ovlivňuje průběh degradace.

Druhou částí degradačního experimentu bylo zjistit, jaké množství herbicidu se může uvolnit do půdní vody při použití samotných herbicidů a herbicidů s adjuvantem. V případě, že se herbicid desorbuje do půdní vody je také vodou transportován a je dostupnější pro degradační procesy. Transport může být vertikální, čímž by hrozila kontaminace spodních vod nebo horizontální a tím by se herbicidy mohly rozšiřovat do širokého okolí. Množství herbicidu, které se z půdy desorbuje do vodní fáze velmi záleží na jeho rozpustnosti. Ukázkou toho je desorbce minimálního množství aclonifenu do půdní vody, po extrakci vodou. Dimethenamid-P je herbicid s větší rozpustností, a proto byla ve vodní fázi detekována jeho větší koncentrace. Nebezpečnější jsou v tomto případě herbicidy s větší rozpustností. Adjuvant měl i v tomto případě vliv na všechny tři herbicidy stejný a to ten, že zvyšoval hodnotu výtěžnosti ihned po aplikaci. V aplikaci s adjuvantem se tak do vody uvolnilo více herbicidů. Herbicidy v aplikaci s adjuvantem, ale degradovaly nepatrně rychleji oproti variantám, kde byl samotný mix herbicidů.

V experimentu se potvrdily všechny výše uvedené hypotézy. Adjuvant ovlivnil rychlost degradace herbicidů. Nejrychleji degradovaly herbicidy s vysokou rozpustností ve vodě. Adjuvant měl vliv na množství herbicidů desorbovaných do vodní fáze. Do vodní fáze se desorbowały herbicidy v závislosti na jejich rozpustnosti ve vodě.

Závěrem této práce je fakt, že adjuvanty ovlivňují degradaci herbicidů v půdě. V tomto degradačním pokusu byly zjištěny nižší poločasy rozpadů u herbicidů aplikovaných s adjuvantem než u herbicidů aplikovaných bez adjuvantu. Nicméně adjuvanty jsou látky, které mají mnoho neznámých a díky jejich častému používání v zemědělství by se měly vynakládat větší síly a finance na jejich podrobné testování.

8 Literatura

- Aktar MW, Sengupta D, Chowdhury A. 2009. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. *Interdisciplinary Toxicology* **2**:1-12. Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2984095/>
- Alfonso LF, Germán G, del Carmen P, Hossein G. 2016. Adsorption of organophosphorus pesticides in tropical soils: The case of karst landscape of northwestern Yucatan. *Chemosphere* **166**:292-299.
- Alletto L, Coquet Y, Benoit P, Heddadj D, Barriuso E. 2009. Tillage management effects on pesticide fate in soils. EDP Sciences. Available from: www.agronomy-journal.org
- Amonette J, O'Connor G. 1980. Nonionic surfactant effects on adsorption and degradation of 2,4-D. *Soil Science Society of America Journal* **44**:540-544.
- ALS Czech Republic. Brožura ALS Pesticidy. ALS Envirmental. Available from <https://www.alsglobal.cz/media-cz/pdf/pesticidy-2015.pdf>
- Andr J, Kočárek M, Jursík M, Fendrychová V, Tichý L. 2017. Effect of adjuvants on the dissipation, efficacy and selectivity of three different pre-emergent sunflower herbicides. Czech University of Life Sciences. Praha. Available from: https://www.agriculturejournals.cz/publicFiles/365_2017-PSE.pdf
- Andreu V, Pico' Y. 2004. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. *Trends Anal Chemistry*.23(10–11):772–789.
- Appelo C.A.J, Postma D. 1996. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Revised edition, A.A. Balkema. Rotterdam.
- Bayer s.r.o. 2005. Revize 2016. Pomocný prostředek na ochranu rostlin – adjuvant (MERO 33528). Available from https://www.agromanual.cz/download/pdf_etiketa/e_mero_33528.pdf
- Calderbank A. 1989. The Occurrence and Significance of Bound Pesticide Residues in Soil. In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Pp 71-103.
- Costa A.G.F, Velini E.D, Negrisoli E, Carbonari C.A, Rossi C.V.S, Correa M.R, Silva F.M.L. 2007. Effect of wind intensity, pressure and nozzles on spray drift from preemergence herbicide applications. *Planta Daninha*. Pp. 203–210.
- Cremlyn R. 1985. *Pesticidy*. SNTL – Nakladatelství technické literatury. Praha.
- Curran W. S, Lingenfelter D. D. 2009. *Adjuvants for Enhancing Herbicide Performance*. The Pennsylvania State University.

- Czarnota M. A, Thomas P.A. 2013. Using surfactants, wetting agents and adjuvants in the greenhouse. UGA Cooperative Extension. Available from https://secure.caes.uga.edu/extension/publications/files/pdf/B%201319_5.PDF (accessed February 2019).
- Čermák P, Sušil A. 2003. Porovnání vývoje agrochemických vlastností půd za období 1993–1996 a 1999–2002. Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Brno, 2010. Available from http://eagri.cz/public/web/file/249861/Porovnavaci_zprava_AZZP_99_03_a_05_09.pdf
- Dureja P, Walia S. 1989. Photodecomposition of pendimethalin. 25: 105–114.
- Farmer W.J, Aochi Y. 1987. Chemical conversion of pesti-cides in the soil-water environment. In: Biggar J. W. and Seiber, J. N. (Eds.), Fate of pesticides in the environment. University of California, Publication 3320.
- Gardner R. 2018. The Problem of Runoff. Pesticide Enviromental Stewardship. Cornell University – Cooperative Extension. Available from <https://pesticidestewardship.org/water/runoff/>
- Graham-Bryce I.J. 1981. The behavior of pesticides in soil. In Greenland DJ, Hayes MB (Ends), Chemistry of Soil Processes. John Wiley & Sons, New York
- Green J. M, Green, J. H. 1993. Surfactant structure and concentration strongly affect rimsulfuron activity. Weed Technology, 7, p. 633–640.
- Griffin W. 1949. Classification of surface-active agents by „HLB“. Journal of Cosmetic Science 1:311-326.
- Hajšlová J, Tichá J, Kocourek V. 2005. Rezidua pesticidů v ovoci a zelenině, možnosti minilalizace, Vědecký výbor fytosanitární a životního prostředí. Praha.
- Hall FR, Chapple AC, Downer RA, Kirchner LMJ, Thacker RM. 1993. Pesticide application as affected of spray modifiers. Pesticide Science. 38 (2-3) pp. 123-133.
- Helling, C. S., Kearney, P. C., & Alexander, M. 1971. Behavior of pesticides in soil. Advances in Agronomy, 23, pp. 147–240.
- Hendershot W.H, Lalande H, Duquette M. 1993. Soil Reaction and Exchangeable acidity, in Soil Sampling and Method of Analysis, Canadian Society of Soil Science, Lewis Publisher, USA. Pp. 141–185.
- Hess FD. 1999. Surfaccants and additives. Proceedings of the California weed science society. 51 pp. 156-172.

- Houbraken M, Senaeve D, Fevery D, Spanoghe P. 2015. Influence of adjuvants on the dissipation of fenpropimorph, pyrimethanil, chlorpyrifos and lindane on the soil/gas interface. *Chemosphere* 138 pp. 357-363.
- Hurle K, Walker A. 1980. Interactions between herbicides and the soil. In: Hance R.J. (ed.): *Interactions between Herbicides and the Soil*. London, European Weed Research Society. Pp. 83-122.
- International Organization of Standardization, Standard of Soil quality – Determination of pH (ISO 10390:1994).
- Jandák J. at al. 2003. *Cvičení způdoznalství*. 1.vydání. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně. Pp. 92. ISBN 80-7157-733-2.
- Janků J, Jursík M, Soukup J. 2012. Adjuvanty. *Agromanual.cz*. Available from <https://www.agromanual.cz/cz/clanky/ochrana-rostlin-a-pestovani/ochrana-obecne/adjuvanty> (accessed January 2019).
- Jenks B. M., Roeth F. W, Martin A. R, McCallister D. L. 1998. Influence of surface and subsurface soil properties on atrazine sorption and degradation. *Weed Science*, 46 pp. 132-138.
- Jursík M, Kočárek M, Soukup J, Holec J, Hamouz P. 2011-A. Důležité aspekty herbicidní ochrany: Chování herbicidů v prostředí. *Listy cukrovarnické a řepařské*, 127: pp. 223-230.
- Jursík M, Kováčová J, Kočárek M, Hamouzová K, Soukup J. 2016. Effect of a non-woven fabric covering on the residual activity of pendimethalin in lettuce and soil. *Pest Management Science* 73: 1024-1030. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ps.4421>
- Jursík M, Soukup J, Holec J, Andr J. 2011-B. Důležité aspekty herbicidní ochrany: Vnější faktory ovlivňující účinnost herbicidů. *Listy cukrovarnické a řepařské* 127:348-351.
- Jursík M, Soukup J, Janků J, Holec J. 2011-C. Důležité aspekty herbicidní ochrany – Adjuvanty. *Listy cukrovarnické a řepařské* 127: 384-388.
- Jursík M., Soukup J., Holec, J. 2010. Úvod do problematiky mechanismu působení herbicidů. *Listy cukrovarnické a řepařské*. 126(1). Pp. 14-16. Available from: http://www.cukr-listy.cz/on_line/2010/PDF/14-16.PDF
- Jursík M, Soukup J, Holec J, Andr J, Hamouzová K. 2015. Efficacy and selectivity of pre-emergent sunflower herbicides under different soil moisture conditions. *Plant Protection Science*, 51: 214-222.
- Kah M, Brown CD. 2007. *Behaviour of ionisable pesticides in soils*. The University of York, York.

- Katan J, Fuhremann TW, Lichtenstein EP. 1976. Binding of [¹⁴C] parathion in soil: A reassessment of pesticide persistence. *Science* 193:891–894.
- Kerle J, Jenkins J, Vogue P.A. 1994. Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection, Oregon State University, Extension Service. Available from: <https://pdfs.semanticscholar.org/1c95/218b5d19d162fa20d8c28cb7007a200bf95e.pdf>
- Kirkwood R.C. 1994. Surfactant-pesticide-plant interactions. *Biochem. Soc. Transactions* 22:611-616.
- Kodešová R. 2005. Modelování v pedologii. Česká zemědělská univerzita. Praha. P. 73.
- Kodešová R, Kočárek M, Kodeš V, Drábek O, Kozák J, Hejtmánková K. 2011. Pesticide adsorption in relation to soil properties and soil type distribution in regional scale, *J. Hazard. Mater.* P. 540–550.
- Kočárek M. 2007. Modelování degradace pesticidů v půdě (disertační práce). Česká zemědělská univerzita. Praha.
- Kočárek M, Artikov H, Voříšek K, Borůvka L. 2016. Pendimethalin Degradation in Soil and Its Interaction with Soil Microorganisms. Czech University of Life Sciences. Praha. Available from: https://www.agriculturejournals.cz/publicFiles/226_2015-SWR.pdf
- Kočárek M, Kodešová R, Sharipov U, Jursík M. 2018. Effect of adjuvant on pendimethalin and dimethenamid-P behaviour in soil, *J. Hazard. Mater.*
- Kozák J. 1996. Soil organic matter as factor influencing the fate of organic chemicals in the soil environment. In: *Humanic substances in terrestrial ecosystem*. Amsterda, The Netherlands.
- Kozák J, Němeček J, Matula S, Valla M, Borůvka L. 2011. *Pedologie*. Vysoká škola zemědělská v Praze. Praha.
- Kudsk P. 2002. Optimising herbicide performance. In: Naylor R.E.L. (ed.): *Weed Management Handbook*. Oxford, British Crop Protection Council, Blackwell Science.
- Kutílek M. 1978. *Vodohospodářská pedologie*. Státní nakladatelství technické literatury. Praha.
- Legrini O, Oliveros E, Braun AM. 1993. Photochemical processes for water-treatment. *Chemical rew.* Vol 93. p. 671-698.
- Linde CD. 1994. Physico-chemical properties and environmental fate of pesticides. US EPA, Sacramento. Available from <http://www.panna.org/sites/default/files/eh9403.pdf> (accessed October 2018).

- Liu W.P, Liu H.J, Zheng W, Lu J.H. 2001. Adsorption of chloroacetanilide herbicides on soil (I)—structural influence of chloroacetanilide herbicide for their adsorption on soils and its components, *J. Environ. Sci. China*. p. 37–45.
- Luo L, Lin S, Huang H, Zhang S. 2012. Relationships between aging of PAHs and soil properties. *Environmental Pollution*, Volume 170 November, pp. 177-182.
- Marathon-Agricultural and environmental consulting, Inc. 1992. Video cassettes – Fate of Pesticides in the Environment. Box 6969. Las Cruces, NM.
- Mendelova univerzita v Brně. 2020. Půdoznalství – laboratorní cvičení. Inovace studijních programů AF MENDELU směrem k internacionalizaci studia wertyuo. Available from http://web2.mendelu.cz/af_291_projekty2/vseo/print.php?page=5498&typ=html
- Mesnager R, Antoniou M. 2018. Ignoring adjuvant toxicity falsifies the safety profile of commercial pesticides. *Frontiers in Public Health* **22**:1-8.
- Mostafalou S, Abdollahi M. 2017. Pesticides: an update of human exposure and toxicity. *Arch Toxicol*.
- NAPPC Pesticide Task Force. 2017. Adjuvants 101. NAPPC. Available from <https://pollinator.org/assets/globals/Adjuvants-101-NAPPC-December-2017-Online-version.pdf> (accessed February 2019).
- Novák P, Mašek J. 2018. Současné trendy zpracování půdy. Technická fakulta, Česká zemědělská univerzita. Praha. Available from: <https://www.agrojournal.cz/clanky/soucasne-trendy-zpracovani-pudy-327>
- OECD. 2017. Adsorption-Desorption Using a Batch Equilibrium Method. *Oecd Guidel Test Chem*, 20181–44 http://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-106-adsorption-desorption-using-a-batch-equilibrium-method_9789264069602-en (accessed 13 April 2017)
- Perkins, Warren S. 1998. Surfactants – A Primer. ATI. Available from: <https://p2infohouse.org/ref/03//02960.pdf>
- Pacanoski Z. 2014. Herbicides and Adjuvants, Herbicides, Physiology of Action, and Safety, Andrew Price, Jessica Kelton and Lina Sarunaite, IntechOpen, DOI: 10.5772/60842. Available from: <https://www.intechopen.com/books/herbicides-physiology-of-action-and-safety/herbicides-and-adjuvants>
- Pesticide Properties DataBase (PPDB) web page. Available from <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>
- Racke KD, Skidmore M, Hamilton D, Unsworth J, Miyamoto J, Cohen S. 1997. Pesticide fate in tropical soils. *Pure and Applied Chemistry* **69**: 1349-1371.

- Richter O, Dieckkrüger B, Nörtersheuser P. 1996. Environmental Fate Modelling of Pesticides. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.
- Sigma-Aldrich web page. Available from <https://www.sigmaaldrich.com>
- Singh D.K. 2008. Biodegradation and remediation of pesticide in soil: concept, method and recent developments. Indian Journal of mikrobiology. Pp 35-40
- Singh N, Kloeppe H, Klein W. 2001. Sorption behavior of metolachlor, isoproturon and terbuthylazine in soils. J. Environ. Sci. Health Part B 36 (4) pp. 397–407.
- Somervaille A, Betts G, Gordon B, Green V, Burgis M, Henderson R. 2012. Adjuvants – Oils, surfactants and other additives for farm chemicals. Grains Research and Development Corporation. Available from: https://grdc.com.au/_data/assets/pdf_file/0017/222155/adjuvants-oils-surfactants-and-other-additives-for-farm-chemicals-revised-2012-edition.pdf.pdf
- Soukup J, Jursík M, Valíčková V, Košnarová P, Hamouzová K, Hamouz P, Holec J. 2018. Biologické vlastnosti a regulace sverepu jalového a příbuzných druhů na orné půdě. Česká zemědělská univerzita v Praze. Praha. Available from: <http://metodiky.agrobiologie.cz/PDF/KAB/metodika-biologicke-vlastnosti-regulace-sverepu.pdf>
- The Good Scents Company Information System web page. Available from <http://www.thegoodscentcompany.com>
- TorsTensson I. 2000. Degradation studies. In CorneJo, J.; JameT, p. (Eds.): Pesticide/soil interaction. Institut National de la Recherche Agronomique. Paris. pp. 207–214.
- Valla M, Kozák J, Němeček J, Matula S, Borůvka L, Drábek O. 2000. Pedologické praktikum. Česká zemědělská univerzita. Praha. pp. 149.
- Vlček V, Pohanka M. 2011. Environmentální aspekty užití organofosforových a karbamátových pesticidů schválených k užití v České republice. Chemické listy. 105(12). 908-912. Available from: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_12_908-912.pdf
- Walker A. 1987. Evaluation od a simulation model for herbicide movement and persistence in soil. Weed Research, 27, pp. 143-152.
- WeBB, D. 2002. Herbicide Formulation and Delivery. In naylor, r. e. l.: Weed Management Handbook. British Crop Protection Council, Oxford: Blackwell Science.
- Weber J.B, McKinnon E.J, Swain L.R. 2003. Sorption and mobility of C-14-labeled imazaquin and metolachlor in four soils as influenced by soil properties, J. Agric. Food Chem. 51 (19). pp. 5752–5759.

- Yin Y, Allen H. E, Huang C. P, Sanders P. F. 1997. Adsorption/Desorption isotherms of Hg(II) by soil. Soil Science. Vol. 162, No. 1, pp. 35-45.
- Youdeowei A. 1983. Pest and Vector Management in the Tropics, Longman, London and New York
- Zacharia JT. 2011. Identity, physical and chemical properties of pesticides. Pesticides in the modern world – trends in pesticides analysis, Dr. Margarita Stoytcheva. ISBN: 978-953-307-437-5, InTech. Available from http://cdn.intechopen.com/pdfs/20983/InTech-Identity_physical_and_chemical_properties_of_pesticides.pdf (accessed October 2018)

