

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



**Vliv přítomnosti triazolového fungicidu v půdě na mobilitu
a biopřístupnost mikroprvků**

Diplomová práce

Bc. Kamila Vojtěchová
Technologie zpracování a využití odpadů

Ing. Michal Jakl, Ph.D.

© 2019 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Vliv přítomnosti triazolového fungicidu v půdě na mobilitu a biopřístupnost mikroprvků" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové 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 diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne 12.4.2019

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala panu Ing. Michalovi Jaklovi, Ph.D. za vedení a pomoc při zpracování diplomové práce. Zároveň bych chtěla poděkovat svým přátelům, blízkým, a hlavně své rodině za všestrannou podporu během celého studia.

Vliv přítomnosti triazolového fungicidu v půdě na mobilitu a biopřístupnost mikroprvků

Souhrn

V době, kdy je v důsledku zvyšující se populace žádoucí zvyšovat kvalitu a produkci zemědělských plodin, je nutné zamezovat škodám na těchto plodinách způsobeným různorodými chorobami. Mezi onemocnění patří i ta způsobená houbovými patogeny, proti kterým se aplikují fungicidní látky. Triazoly jsou v současné době jednou z nejvíce používaných skupin účinných látek řady fungicidních přípravků. Kromě jejich schopnosti hubit a omezovat patogeny v zemědělství, se triazolové fungicidy používají i ve farmakologii pro své schopnosti léčit onemocnění mykotického původu.

Stejně jako je nutné sledovat cílené působení pesticidů proti škůdcům, je nutné sledovat, jaké následky má jejich používání na necílové organismy i na fyzikálně-chemické interakce v půdě, které mohou ovlivnit přístupnost živin edafonu i pěstovaným plodinám. Většina rostlinných živin (reprezentovaných makro- a mikroprvky) se nachází v půdě, která slouží jako jejich rezervoár a zdroj pro rostlinu. Na mobilitu a biodostupnost živin má půdní matrice a její vlastnosti zásadní vliv. Skutečné půdní vlastnosti jsou pak v relaci s aciditou půdy, kationtovou výměnnou kapacitou, či množstvím a kvalitou půdní organické hmoty. Tok živin může být ovlivněn skokovým vstupem xenobiotik, umožňujících vznik nových vazeb. Cílem této práce bylo zjistit, jestli má fungicid ze skupiny triazolů, propikonazol, vliv na mobilitu a biodostupnost prvků v půdě. Pro stanovení byly použity extrakční postupy a technika difúzního gradientu v tenké vrstvě (DGT).

Na základě výsledků výzkumu je možné říci, že opravdu dochází k ovlivnění těchto charakteristik. Propikonazol ovlivnil jak mobilitu, tak biodostupnost analyzovaných prvků. Zároveň byl učiněn závěr, že je nutné sledovat půdní pH, neboť ovlivnění prvků bylo u každé z použitých půd jiné. K největším rozdílům došlo u půdy s nízkým, tedy kyselým pH, a je proto možné předpokládat, že právě kyselé prostředí má na chování triazolových fungicidů v půdách největší vliv.

Klíčová slova: biopřístupnost, DGT, mikroprvky, mobilita, propikonazol, sorpce, triazoly, živiny

Effect of triazole fungicide in soil on mobility and bioavailability of microelements

Summary

At a time when increasing crop quality and production is desirable because of the increasing populations, it is necessary to prevent damage to these crops caused by diverse diseases. In these diseases there are also included those caused by fungal pathogens against which fungicides are applied. Triazoles are currently one of the most used classes of active substances from the various fungicides. Besides their ability to kill and reduce pathogens in agriculture, triazole fungicides are also used in pharmacology for their ability to cure the fungal disease.

Just as it is necessary to monitor targeted action of pesticides against pests, it is also necessary to monitor the consequences of their use on non-targeted organisms and physico-chemical interactions in soil which can influence the accessibility of nutrients to edaphon and to the planted crops. Most of the plant nutrients (represented as macro and microelements) can be found in soil, which serves as their reservoir and as a source for the plants. Soil matrix and its qualities has significant influence on mobility and bioavailability of the nutrients. Actual soil properties are then in relation of the soil acidity, cation exchange capacity, or the quantity and quality of soil organic matter. The flow of nutrients can be influenced by abrupt input of the xenobiotics which allows the formation of new bonds. The aim of this thesis was to find out if fungicide from classes of triazoles, propiconazole, would influence the mobility and bioavailability of the elements in soil. Extraction procedures and diffusion gradient technique (DGT) in thin layer were used for the assessment.

Based on the results of the research it can be said that these characteristics are really affected. Propiconazole influenced as the mobility as the bioavailability of analysed elements. At the same time, it was concluded that it was necessary to monitor the soil pH, as the influence of the elements was different for each of used soils. The largest differences were between the soil with low, so acidic, pH and based on that fact it is possible to assume that the acidic environment has the greatest influence on triazole fungicides behaviour in soils.

Keywords: bioavailability, DGT, microelements, mobility, nutrients, propiconazole, triazoles, sorption

Obsah

1	Úvod	1
2	Cíl práce a hypotéza	2
3	Literární rešerše	3
3.1	Rostlinné živiny	3
3.1.1	Hliník	5
3.1.2	Vápník	5
3.1.3	Měď	6
3.1.4	Železo	6
3.1.5	Hořčík	7
3.1.6	Mangan	8
3.1.7	Síra	8
3.1.8	Zinek	9
3.2	Půdní vlastnosti	9
3.2.1	Složky půdy	10
3.2.2	Zrnitost půdy – půdní druhy	10
3.2.3	Organická hmota v půdě	12
3.2.4	Půdní reakce (pH)	12
3.2.5	Sorpční komplex	14
3.3	Mobilita a biopřístupnost	15
3.4	Fungicidy a jejich dělení	17
3.5	Triazolové fungicidy	20
3.5.1	Propikonazol	21
3.5.1.1	Nebezpečí a toxicita	22
4	Materiál a metody	23
4.1	Použité půdy a jejich vlastnosti	23
4.1.1	Vlastnosti půd	23
4.1.2	Stanovení vlastností půd	24
4.1.2.1	Fyzikální vlastnosti půd	24
4.1.2.2	Aktivní a výměnná půdní reakce	25
4.1.2.3	Kationtově výměnná kapacita	25
4.1.2.4	Množství oxidovatelného uhlíku	25
4.1.2.5	Extrakce prvků v půdě	26
4.2	Mobilní frakce prvků	27
4.3	Půdní sorpční experiment	28
4.4	DGT	29

4.4.1	Princip DGT	29
4.4.2	Založení DGT pokusu	31
5	Výsledky	35
5.1	Vlastnosti půd	35
5.1.1	Extrakce prvků	35
5.2	Mobilní frakce prvků	36
5.2.1	Humpolec.....	37
5.2.2	Poděbrady.....	39
5.2.3	Suchdol.....	41
5.3	Půdní sorpční experiment.....	43
5.3.1	Humpolec.....	43
5.3.2	Poděbrady.....	45
5.3.3	Suchdol.....	47
5.4	DGT.....	49
5.4.1	Humpolec.....	49
5.4.2	Poděbrady.....	50
5.4.3	Suchdol.....	51
5.4.4	Porovnání výsledků DGT	53
5.5	Statistické šetření.....	56
5.5.1	Mobilní frakce prvků	56
5.5.1.1	Hliník.....	57
5.5.1.2	Vápník.....	57
5.5.1.3	Železo	58
5.5.1.4	Hořčík	58
5.5.1.5	Mangan	59
5.5.1.6	Síra.....	59
5.5.2	Půdní sorpční experiment.....	60
6	Diskuze	61
6.1	Vliv na sorpční schopnost půdy a mobilní frakci prvků	61
6.2	Vliv na biopřístupnost prvků	63
7	Závěr	64
8	Literatura.....	65
9	Seznam použitých zkratk a symbolů.....	72
10	Samostatné přílohy	I
10.1	Extrakce půdy lučavkou královskou	I
10.2	Mobilní frakce prvků	I

10.3	Půdní sorpční experiment.....	III
10.4	DGT.....	IV

1 Úvod

Fungicidy patří mezi klíčové látky používající se nejen v oblasti zemědělství při zamezení škod způsobených na plodinách houbami a plísněmi, ale i v oblasti medicíny k léčbě mykotických onemocnění. Až skoro do poloviny 20. století byly pro ochranu rostlin před škůdci a chorobami používány spíše anorganické látky bez bližší specifikace, neboť si je většinou zemědělec připravoval sám. Se zvyšujícím se nárokem na produkci plodin bylo nutné, aby fungicidy dosahovaly lepších výsledků při ochraně před houbovými onemocněními rostlin. Spolu s dalšími látkami byla skupina triazolů představena poprvé v 70. letech minulého století (Russell 2005).

Stejně, jako je nutné sledovat v půdách například rezidua antibiotik, které se do prostředí dostávají ve značném množství díky jejich nadměrnému využívání, je nutné sledovat i rezidua pesticidních látek. Stejně jako zmíněná antibiotika jsou pesticidy v prostředí velmi persistentní a odolné degradaci. Tyto látky si jsou velmi podobné i v množství, ve kterých se nalézají v půdách, a to od minimálních koncentrací až do několika g na kilogram půdy (Thiele-Bruhn 2003).

Kontaminace zemědělských půd anorganickými fungicidy používanými v minulosti, které byly na bázi mědi, a proto se v půdách objevuje často nadlimitní množství tohoto prvku, a kontaminace organickými látkami používanými v dnešní době, představuje velké problémy environmentální a toxikologické. Dříve byla kontaminace fungicidy celosvětově považována za méně závažnou, než znečištění prostředí například herbicidy a insekticidy. Pozdější studie však ukázaly, že je nutné řešit i rezidua právě těchto látek (Munier-Lamy & Borde 2000).

Znečištění půdy, ať už látkami organické nebo anorganické povahy, je celosvětový problém. V diplomové práci je proto zkoumán vliv různých koncentrací pesticidu ze skupiny triazolů v půdě na mobilitu a biopřístupnost prvků. Pro analýzy těchto procesů jsou použity 3 různé půdy, aby bylo nejen možné tyto jevy sledovat, ale i posoudit vliv půdních vlastností na chování rostlinných živin v důsledku různé koncentrace použitého fungicidu.

2 Cíl práce a hypotéza

Cílem práce je zhodnotit negativní vlivy komerčně používaného triazolového fungicidu propikonazol na mobilitu a biopřístupnost prvků v půdě. Tedy dopad hnojení tímto pesticidem na dostupnost prvku jakožto živiny pro rostlinu a ovlivnění schopnosti půd vázat prvky na sorpční komplex.

Diplomová práce má dva dílčí cíle:

- Stanovení potencionální změny sorpce mikroživin v půdách v důsledku přítomnosti rozdílných koncentrací účinné látky pesticidu (propikonazol) v půdě
- Pomocí techniky DGT stanovit teoretické koncentrace živin přijatelných kořeny rostlin, ovlivněné různými koncentracemi látky (propikonazol)

Hypotéza je taková, že přidavkem účinné látky (propikonazol) dochází ke změně sorpce a/nebo teoretické přístupnosti živin (mikroprvků) v půdě, a to v závislosti (úměrně) její koncentraci.

3 Literární rešerše

Teoretická část diplomové práce se zabývá několika oblastmi, které jsou pro osvětlení dané problematiky zásadní. Jsou jimi:

- rostlinné živiny a jejich důležitost pro rostlinu
- půda a půdní vlastnosti ovlivňující příjem živin
- fungicidy, jejich základní rozdělení a použitý propikonazol

U každé z uvedených rostlinných živin je uvedena její základní charakteristika, včetně forem, ve kterých se vyskytuje v půdách. Také je uvedeno, jakou funkci má tento prvek pro rostlinu a jaký následek vyvolává jeho deficit, popřípadě nadbytek.

Zároveň je nutné definovat půdní vlastnosti, které ovlivňují právě příjem prvků rostlinou a jejich schopnost se půdním profilem pohybovat, vázat se zde na půdní částice a být pro rostlinu dostupné.

Při posuzování vlivu triazolové fungicidu na mobilitu a biopřístupnost prvků byl použit propikonazol, patřící právě do skupiny těchto fungicidů. Je proto nutné definovat samotné fungicidy a zařadit zmiňované triazoly a propikonazol do pomyslného systému těchto přípravků.

3.1 Rostlinné živiny

Rostlinná živina je takový chemický prvek, který je esenciální, to znamená velmi podstatný, pro růst a reprodukci. Esencialita prvků spočívá v jejich účasti na základních biochemických procesech nezbytných pro růst a vývoj rostlin. Již v roce 1972 byla definována 2 základní kritéria pro hodnocení esenciality prvků:

- při absenci prvku není rostlina schopna dokončit svůj životní cyklus
- prvek je nedílnou součástí rostlinného orgánu či metabolitu (Epstein 1972)

Při absenci prvku není rostlina schopna přežít a hyne před dokončením cyklu, tzn. cyklu od semene k semeni. Prvek má přímý vliv na růst a reprodukci rostliny. Toto kritérium je historickým podkladem pro určení esenciality prvků (Arnon & Stout 1939). Zároveň není prvek možné nahradit jiným, tzn. že je nepostradatelným při metabolismu a fyziologických pochodech v rostlině (Barker & Pilbeam 2007). Fakt, že je každý prvek nějakým způsobem pro

rostlinu důležitý a bez něj nedokáže dokončit životní cyklus velmi dobře znázorňuje Liebigův zákon minima. Ten říká, že organismus je tak silný jako jeho nejslabší článek

Kromě uhlíku (C), kyslíku (O) a vodíku (H) vyžadují rostliny nejméně 14 minerálních prvků. Tyto prvky se dělí na makroprvky a mikroprvky, a to dle jejich obsahu v rostlině. Mezi makronutrienty patří dusík (N), draslík (K), vápník (Ca), fosfor (P), síra (S) a hořčík (Mg). Mezi mikronutrienty pak lze zařadit bor (B), měď (Cu), zinek (Zn), chlor (Cl), nikl (Ni) a molybden (Mo). Produkce rostlin je často omezena právě nízkou dostupností těchto prvků a/nebo zvýšenou koncentrací potenciálně toxických minerálních prvků jako je chlor, sodík (Na), bor, železo (Fe) a hliník (Al) (White & Brown 2010).

Tabulka 1 Prvky ve výživě rostlin (upraveno podle [6])

Prvek	Esencialita	Dostatečné množství	Toxicita
		mg/g suché hmoty	
Dusík (N)	ano	15 - 40	
Draslík (K)	ano	5 - 40	> 50
Fosfor (P)	ano	2 - 5	>10
Vápník (Ca)	ano	0,5 - 10	>100
Hořčík (Mg)	ano	1,5 - 3,5	>15
Síra (S)	ano	1,5 - 5,0	
Chlor (Cl)	ano	0,1 - 6,0	4,0 - 7,0
Bor (B)	ano	5 - 100 × 10 ⁻³	0,1 - 1,0
Železo (Fe)	ano	50 - 150 × 10 ⁻³	>0,5
Mangan (Mn)	ano	10 - 20 × 10 ⁻³	0,2 - 5,3
Měď (Cu)	ano	1 - 5 × 10 ⁻³	15 - 30 × 10 ⁻³
Zinek (Zn)	ano	15 - 30 × 10 ⁻³	100 - 300 × 10 ⁻³
Nikl (Ni)	ano	0,1 × 10 ⁻³	20 - 30 × 10 ⁻³
Molybden (Mo)	ano	0,1 - 1,0 × 10 ⁻³	1
Sodík (Na)	prospěšný	-	2 - 5
Selen (Se)	prospěšný	-	10 - 100 × 10 ⁻³
Kobalt (Co)	prospěšný	-	10 - 20 × 10 ⁻³
Křemík (Si)	prospěšný	-	-
Hliník (Al)	prospěšný	-	40 - 200 × 10 ⁻³

Diplomová práce se zabývá následujícími minerálními prvky: hliník (Al), vápník (Ca), měď (Cu), železo (Fe), hořčík (Mg), mangan (Mn), síra (S) a zinek (Zn).

3.1.1 Hliník

Dosud žádná experimentální studie neprokázala, že hliník patří mezi živiny nezbytné pro rostlinný růst. (Hajiboland et al. 2013) Hliník je lehký kov, který spolu s kyslíkem a křemíkem tvoří skupinu prvků s největším výskytem a tvoří 7 % zemské kůry. Rostlina, zejména její kořeny, tak s hliníkem přichází téměř vždy do styku, ať už v jakékoli formě. Nejčastěji se v půdě vyskytuje ve formě hlinitokřemičitanů či oxidů, které jsou pro rostliny neškodné. S nárůstem kyselosti půdy se však uvolňuje kationt Al^{3+} , který je pro rostliny toxický, a to již v mikromolárních koncentracích. Proto se tato problematika řeší zejména v případě lesních půd. Toxicita hliníku patří mezi hlavní limitující faktory produktivity rostlin v kyselém prostředí, které tvoří asi 40 % orných půd na zemi (Ma et al. 2001).

Primárním projevem toxicity hliníku u vyšších rostlin je inhibice (tedy zpomalení a narušení) růstu kořenů (Ryan et al. 1993). Z počátku tak není snadné příznaky toxicity hliníku identifikovat. Dochází k narušení růstu zejména kořenového vlášení. Kořeny rostlin jsou neefektivní při příjmu živin a vody. Při dlouhé expozici zvýšené koncentraci hliníku může dojít k poškození listů v důsledku snížení fotosyntetické aktivity. Dochází tak k jejich zmenšení, snížení počtu a odumírání (Mossor-Pietraszewska 2001).

3.1.2 Vápník

Vápník je pro rostlinu esenciální živinou. Jeho dvojmocný kationt Ca^{2+} je jednou z hlavních stavebních jednotek buněčných stěn a membrán. Zároveň funguje jako přijímač anorganických i organických aniontů ve vakuolách a jako přenašeč informací v cytosolu (Marschner 1995). Kromě stavební funkce má vápník velký význam i ve zmírňování toxicity některých prvků, a to hlavně hliníku, sodíku a těžkých kovů. Nepříznivý účinek zmíněných prvků může být zmírněn nepřímo, vápněním půdy a následným snížením její kyselosti, nebo přímo, schopností vápníku působit jako antagonist a těchto prvků (Rengel 1992). Vápník se díky svým vlastnostem podílí i na dalších procesech ovlivňujících rostlinu – na půdotvorných procesech, významně ovlivňuje chemické a fyzikální vlastnosti půdy a svou schopností upravit pH má značný vliv na mobilitu, příjem a využití ostatních živin (Flohrová 1997).

Při deficitu není rostlina schopna dokončit svůj životní cyklus. Nedostatek lze poznat při pohledu na ni – na listech a výhoncích se objevují vybledlé žlutozelené skvrny, zatímco dolní část stonku tmavne. Velmi dobře jsou tyto příznaky pozorovatelné například na rostlinách

rajčat. Nedostatek Ca zasahuje i plod, na němž se opět objevují žluté, někdy až hnilobné skvrny. (Nightingale et al. 1931). Vzhledem k dostatku vápníku v půdě je však tento jev neobvyklý a většinou způsoben zásahem člověka, převážně špatným použitím hnojiv (Pilbeam & Morley 2007). Při jeho nadbytku v půdě (například v důsledku nevhodného vápnění) může být negativně ovlivněna funkce příjmu jiných prvků, zejména stopových (Kalina 2016).

3.1.3 Měď

Měď představuje velmi významný prvek nejen pro člověka, ale i pro rostlinu – patří mezi prvky esenciální. Obsah tohoto prvku v půdách se liší v různých oblastech, velký vliv má půdní druh. Největší obsah vykazují půdy hlinité, nejméně mědi lze nalézt v půdách písčitých (Kabata-Pendias 2011). Nejčastěji se měď vyskytuje ve formě aniontů Cu^+ a Cu^{2+} . V rostlině je důležitou součástí mnoha fyziologických procesů. Při fotosyntéze napomáhá transportu elektronů, podílí se na metabolismu buněčných stěn a je důležitým prvkem při mitochondriálním dýchání. Funguje také jako kofaktor mnoha enzymů, například superoxid dismutázy Cu/Zn (Inmaculada 2005).

Nedostatek mědi lze pozorovat u rostlin na mladých listech. Jsou zkroucené, objevují se skvrny a zasychají listové vrcholky. Studie uvádí, že nedostatek mědi má velký vliv na první fázi fotosyntézy, konkrétně na transport elektronů a zároveň dochází k eliminaci vzniku plastocyaninu, jež je hlavním ukazatelem deficitu Cu (Baszyński et al. 1978). Stejně jako je pro rostlinu nebezpečný deficit, ohrožuje ji i nadbytek tohoto prvku. Při nadbytku je pro rostlinu extrémně toxická, projevuje se vlivem na listy rostliny či inhibicí růstu kořenů (Marschner 1995). Zároveň může nadbytek způsobovat oxidativní stres či narušovat aktivitu enzymů.

3.1.4 Železo

Význam železa v dějinách lidstva jen těžko popřít a lze říci, že na jeho využívání je postaven základ moderní civilizace. Předpokládá se, že jádro Země je z 10 % tvořeno právě tímto prvkem. Je čtvrtým nejhojnějším prvkem v zemské kůře. Rudy, ze kterých lze tento kov získat, jsou primárně hematit (Fe_2O_3) a magnetit (Fe_3O_4) (Lide 2005). V půdách se vyskytuje ve formě iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} a jeho množství pohybuje kolem 3,5 % a stoupá v půdách hlinitých a organických. S obsahem a formou železa je úzce spjata i barva půdy, proto se používá i při typologii půd (Kabata-Pendias 2011). Z důvodu svých zásadních vlivů na růst a vývoj rostliny

se řadí mezi prvky esenciální. Účastní se také mnoha biologických procesů, jako je syntéza DNA, respirace, fotosyntéza a jiné (Vatansever et al. 2016).

Projevy nedostatku železa u rostlin jsou velmi snadno zaměnitelné s projevy deficitu jiných prvků. Typickým příznakem je chloróza listů. Žilnatění zůstává tmavé, zatímco samotné listy blednou do žlutozelené barvy, což způsobuje velmi výrazný síťový vzor listů (Römheld & Nikolic). Projevy toxicity železa lze pozorovat v zaplavených oblastech, proto je pro indikaci vhodná oblast pěstování rýže, tedy Asie. V těchto podmínkách rostlina přijímá více Fe^{2+} , které jsou skrz transpirační proud dopraveny do listů (Nagajyoti et al. 2010). Na listech rýžových rostlin se objevují malé tmavé skvrny, které se postupně rozšiřují. Zvláště u starších listů pak dochází k jejich odumírání (Römheld & Nikolic 2007).

3.1.5 Hořčík

Hořčík patří mezi 8 nejhojnějších prvků v zemské kůře, nalézá se hlavně ve formě dolomitu, magnezitu a jiných minerálů. Hořčík zásadně ovlivňuje fyziologické procesy v rostlině, je součástí chlorofylů a kofaktorem mnoha enzymatických procesů souvisejících například s fosforylací či defosforylací. Zároveň se podílí na regulaci membránových kanálů, v receptorech proteinů a má roli při konfiguraci DNA a RNA. Je dokázáno, že 15 až 30 % celkového obsahu hořčíku v rostlině se nachází právě v chlorofylech (Marschner 1995). Rostlina přijímá hořčík ve formě kationtu Mg^{2+} , transportován je v rostlině ve formě chelátů. Příjem Mg v rostlině je ovlivněn množstvím jiných iontů, zejména K^+ , NH_4^+ či Ca^{2+} a dalších.

Symptomem poukazujícím na deficit hořčíku v rostlinách je primárně akumulace škrobu v listech, která může být spojena s předčasnou redukcí růstu rostliny a sníženou distribucí sacharidů z listů (Fischer & Bremer 1993). Časné příznaky deficitu hořčíku se projevují jako vyblednutí a zežloutnutí špiček starších listů na rostlině, které se šíří směrem ke kořeni listu, čímž se může vytvářet jednolitá skvrna či vzhled rybí kosti (Shear & Faust 1980). Nejsou známy specifické příznaky nadbytku hořčíku v rostlině, i když jeho zvýšená koncentrace může vyvolávat symptomy deficitu jiných prvků. Mezi prvky, které jsou inhibovány vysokou koncentrací hořčíku, patří vápník, draslík a v některých případech i železo (Gunes et al. 1998).

3.1.6 Mangan

Mangan se fyzikálně řadí mezi těžké kovy. V přírodě se vyskytuje zpravidla ve dvou hlavních minerálech – pyroluzit (MnO_2) a rhodochrozit (MnCO_3). Jeho výskyt v přírodě je úzce spjatý s rudami železa (Lide 2005). Patří mezi nejčastěji se vyskytující stopové prvky v litosféře, jeho koncentrace v horninách je 350-2000 mg/kg. V půdách se vyskytuje ve formě iontů Mn^{2+} nebo Mn^{3+} a jeho obsah je ovlivněn vlastnostmi půdy, primárně pH, kdy při zvyšování pH jeho obsah klesá (Kabata-Pendias 2011). Naproti faktu, že se jedná o prvek esenciální, může být nahrazen i jinými kovy. Klíčovým využitím manganu v rostlině je aktivace některých enzymů, jako je dehydrogenáza, transferáza a jiné. Díky svému podílu na enzymatické aktivitě působí na důležité pochody v rostlině, mezi něž lze zařadit respiraci, syntézu aminokyselin či dopad na hladinu hormonů v rostlině (Burnell 1988).

Nedostatek manganu v rostlinách lze dle symptomů zaměnit i s deficitem jiných prvků, proto je prokazatelný až při výrazném omezení růstu listů. Primárním projevem je blednutí listů, které se projevuje v první řadě na středně starých listech (při nedostatku hořčíku u listů starších) (Hannam & Ohki 1988). Projevy toxicity manganem jsou různé a záleží na druhu rostliny. Lze ji pozorovat hlavně na listech, v různých podobách: chloróza, nekróza, tmavé skvrny či červenohnědé zbarvení okrajů rostlin. I přes velký počet těchto indikací, jsou typickým projevem hnědé skvrny obklopeny chlorózou u starších listů (Touria & Douglas 1998).

3.1.7 Síra

Pro rostliny představuje elementární prvek a zároveň je její obsah v rostlině nejmenší z makroprvků. I když je její množství relativně malé, je nenahraditelnou součástí katalytických a elektrochemických procesů v buňkách. Vyskytuje se také ve vitamínech. Síra se rovněž podílí na správné skladbě proteinů, jelikož je obsažena v cysteinu, který tvoří disulfidické můstky. Většina síry, až 95 % jejího obsahu v půdě, je vázána organicky, tudíž je pro rostliny nepřístupná. Přístupná složka síry v půdě se vyskytuje v několika oxidačních stupních a stabilní nejběžnější formou anorganické síry v zemědělských půdách jsou sírany. Díky síře je rostlina schopna optimálního růstu a zároveň tento prvek zvyšuje odolnost vůči stresu (Scheffer & Schachtschabel 1992).

Při deficitu lze pozorovat změny u listů rostlin. Dochází ke ztrátě chlorofylu, listy postupně žloutnou, v pozdějším stádiu červenají. Při dlouhodobém vystavení nízkému obsahu

síry mohou zčervenat celé rostliny. Rostlina zvyšuje příjem síry z okolí, což může způsobit i nadměrný růst kořenů ve snaze získat co nejvíce živi (Nikiforova et al. 2003). Nedostatek síry má vliv na omezení syntézy bílkovin včetně enzymů.

3.1.8 Zinek

Zinek je esenciální živinou jak pro člověka, tak pro rostliny. V půdách se vyskytuje v průměrné koncentraci 50 mg/kg a jeho obsah závisí na typu podložních hornin. Nejvíce zinku lze nalézt v půdách s vysokým obsahem jílu. Nejčastěji je přítomen ve formě Zn^{2+} , v níž je zároveň nejpohyblivější. Je spíše prvkem mobilnějším, jeho pohyblivost a dostupnost v půdách je závislá především na pH (Hafeez et al. 2013). V rostlině zinek ovlivňuje příjem a transport vody a snižuje negativní dopady krátkodobého teplotního stresu a zasolení. Zinek je potřebný pro syntézu tryptofanu, čímž přímo ovlivňuje aktivitu auxinu, růstového hormonu. Zinek se podílí na funkci buněčných membrán a ovlivňuje transport iontů. Jako složka enzymů v buňkách, zejména dehydrogenázy, izomerázy, RNA a DNA polymerázy se uplatňuje při syntéze bílkovin a produkci energie (Tsonev & Lidon 2012).

Příznaky nedostatku zinku jsou charakteristické a velmi snadno rozpoznatelné. Mezi tyto indikace patří zkrácená internodia a omezený růst listů. Nedostatek se projevuje převážně na mladých listech, které zůstávají malé, objevuje se na nich chloróza a nekrotické skvrny, které se mohou spojit v jednu velkou. Nekróza je typičtější u listů středního věku, které v důsledku vadnou, ohýbají se a odumírají (Hafeez et al. 2013). Toxicita zinku závisí na pH půdy, které ovlivňuje koncentraci zinku v roztoku. Mezi obecné příznaky nadbytku zinku patří zastavení růstu, kroucení mladých listů, chloróza a jejich odumírání. V kořenu má zvýšený obsah zinku za následek narušení jeho růstu, dochází ke zpomalení buněčného dělení a k prodlužování buněk (Rout & Das 2003).

3.2 Půdní vlastnosti

Půda je samostatný přírodní útvar, který vznikl působením půdotvorných faktorů z povrchových zvětralin hornin a z organických zbytků. Je nejen médiem pro růst rostlin a život edafonu, ale i důležitým úložištěm látek. Zároveň působí jako regulátor koloběhu těchto látek, ale i jako potenciální zdroj látek rizikových (MŽP 2018)

3.2.1 Složky půdy



Obrázek 1 Složení půdy (Šantrůčková 2014)

Půda se skládá z anorganické a organické části, ve kterých lze definovat 3 půdní složky

- kapalnou
- pevnou
- plynnou

Pevná půdní složka je tvořena primárními a sekundárními minerály, které jsou zodpovědné za texturu půdy. Mezi jednotlivými pevnými částicemi se tvoří póry, definující pórovitost půdy. Kapalná složka je tvořena vodou v půdě a lze ji dělit na vodu gravitační a vázanou, která je dále dělena na adsorpční a kapilární. Voda, kterou rostlina přijímá spolu se živinami, se nazývá voda kapilární, zatímco voda adsorpční, vázaná na povrch půdních částic, je rostlině nepřístupná. Plynná složka půdy se nachází v pórech, které nejsou zaplněny půdní vodou. Půdní vzduch má odlišné složení než vzduch atmosférický, i když pochází z atmosféry. Tento jev způsobují produkty chemických a biochemických procesů v půdě. Mezi hlavní procesy patří dýchání půdních organismů a kořenů rostlin, při němž se uvolňuje CO₂; jeho koncentrace v půdě může být až 10× větší než v atmosféře (Mičian 1982).

3.2.2 Zrnitost půdy – půdní druhy

Zrnitost půdy patří mezi vlastnosti půdy a jako jedna z půdních charakteristik má značný vliv na fyzikální, chemické i biologické procesy v půdě probíhající. Zrnitost určuje procentuální zastoupení jednotlivých půdních částí, které mají různou velikost. Dle množství jednotlivých částí se následně určuje půdní druh. Zásadní pro určení půdního druhu je velikost částic 2 mm,

3.2.3 Organická hmota v půdě

Půdní organická hmota (SOM = soil organic matter), neboli humus, a její obsah patří k nejdůležitějším vlastnostem půdy a ovlivňuje řadu fyzikálních a chemických pochodů. Půdní organická hmota je heterogenní materiál – velmi různorodé struktury. Do organické hmoty se nezařazují živé organismy, ačkoliv mají velký vliv na její tvorbu. Kořeny, a další části rostlin, a půdní fauna se podílejí na pohybu a rozkladu odumřelých materiálů. Při rozkladu těchto zbytků dochází k uvolňování organického uhlíku a dalších živin, především oxidu uhličitého, který vzniká buněčným dýcháním a chemickou oxidací (McCauley et al. 2009). Půdní organická hmota se z velké části podílí na koloběhu prvků – zejména C, O, N, S, P. Zároveň ovlivňuje řadu vlastností půdy, mezi které lze zařadit i pH, kationtově výměnnou kapacitu a sorpční komplex. Ovlivňuje pufraci schopnost půdy, tzn. odolnost proti velkým výkyvům pH a pozitivně ovlivňuje sorpci – nejen že je velkým zásobíštěm živin, ale dokáže i vázat velké množství kontaminantů, čímž snižuje jejich negativní vliv v půdách (Weil & Brady 2016). Jako hlavní charakteristika organické hmoty v půdě se používá C_{ox} , aneb množství oxidovatelného uhlíku, podle kterého se určuje kvantita organické hmoty v půdě. Pro přepočítání organického uhlíku na půdní organickou hmotu se dříve používal tzv. Van Bemmelenův faktor; hodnota C_{ox} je vynásobena hodnotou 1,724. Hodnota faktoru je založena na předpokladu, že půdní organická hmota obsahuje 58 % uhlíku. Toto tvrzení je ovšem zastaralé a hodnota není univerzální pro všechny typy půd (Burt et al. 2004).

Tabulka 3 Hodnocení humusu dle C_{ox} (Tomášek 2000)

Obsah humusu	C_{ox} [%]
velmi nízký	< 1,0
nízký	1,0 - 2,0
střední	2,1 - 3,0
vysoký	3,1 - 5,0
velmi vysoký	> 5,0

3.2.4 Půdní reakce (pH)

Půdní reakce, pH půdy, patří k nejvýznamnějším vlastnostem půdy ovlivňujícím mobilitu prvků v půdě a jejich biodostupnost. Půdní reakce udává, zda je půda kyselá, neutrální, či alkalická. Je vyjadřována pomocí koncentrace H^+ (tento zápis se používá pro zjednodušení, vodíkový iont je ve skutečnosti v půdě vázán ve formě H_3O^+) a OH^- iontů v půdním roztoku.

Samotná hodnota pH je vypočtena jako záporný dekadický logaritmus koncentrace H^+ . Dle koncentrace těchto iontů v půdě rozlišujeme 3 druhy půdní reakce:

- neutrální reakce ($pH = 7$) koncentrace H^+ a OH^- iontů je stejná
- kyselá reakce ($pH < 7$) v roztoku se nachází více H^+ iontů
- zásaditá reakce ($pH > 7$) koncentrace OH^- iontů je větší než H^+ iontů (Šimek 2003)

Z uvedeného vychází, že H^+ ionty vázané jako H_3O^+ jsou zodpovědné za kyselost půdy, karboxylová skupina OH^- je naopak původcem alkalických vlastností půd. Půdní reakci lze dělit na 2 základní formy:

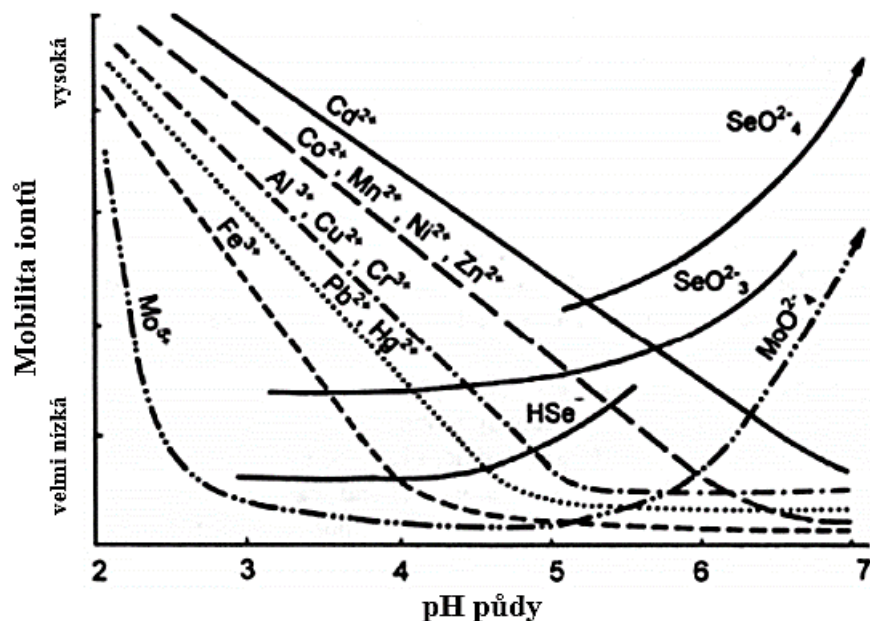
- aktivní půdní reakce (H_2O)
- výměnná půdní reakce (KCl)

Aktivní půdní reakce je udávána v jednotkách pH a vyjadřuje aktuální hodnotu H^+ iontů v půdním roztoku. Označuje se pH_{H_2O} a měří potenciometrickým měřením koncentrace H^+ v suspenzi s destilovanou vodou.

Výměnná půdní reakce je způsobena ionty H^+ a Al^{3+} , které se do roztoku uvolňují výměnnou za bazické kationty neutrální soli, nejčastěji KCl. Z tohoto důvodu je označována pH_{KCl} (Jandák et al. 2010). Zpravidla je výměnná půdní reakce o 1 stupeň pH nižší než hodnota půdní reakce aktivní.

Tabulka 4 Hodnocení půdní reakce (převzato a upraveno dle Mičian 1982)

pH/ H_2O	Reakce	pH/KCl	Reakce
< 4,9	silně kyselá	< 4,5	silně kyselá
5,0 - 5,9	kyselá	4,6 - 5,5	Kyselá
6,0 - 6,9	slabě kyselá	5,6 - 6,5	slabě kyselá
7,0	neutrální	6,6 - 7,2	Neutrální
7,1 - 8,0	slabě alkalická	> 7,3	alkalická
8,1 - 9,4	alkalická		
> 9,5	silně alkalická		

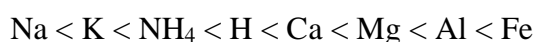


Obrázek 3 Vliv pH na mobilitu prvků (Kabata-Pendias & Pendias 2001)

3.2.5 Sorpční komplex

Sorpční schopnost půdy se řadí mezi fyzikálně – chemické vlastnosti půdy. Jedná se o schopnost půdy vázat (sorbovat) živiny a sloučeniny. Při sorpci dochází k zachytávání kapalně či plynné směsi (sorbat) na pevnou částici půdy (sorbent). Schopnost půdy vázat prvky je závislá na půdním sorpčním komplexu, tudíž na souboru půdních koloidů (Schwarzenbach et al. 2002). Půdní sorpční komplex je souhrn jemných dispergovaných půdních částic anorganického i organického původu, s daným specifickým povrchem, které jsou schopny vázat ionty (Dykyjová – Seifertová 1989).

Sorpční komplex lze rozdělit na 2 části – aktivní a pasivní. Za aktivní část sorpčního komplexu považujeme aniontovou část, která je schopna interakce s volnými ionty v půdním roztoku a vyvolává sorpční procesy. Jako pasivní část jsou chápány kationty aktivního sorpčního komplexu, které jsou již sorbovány. Jednotlivé ionty jsou v komplexu vázány různými silami, a to v následujícím pořadí:



Sorpční komplex se dále dělí na komplex sorpčně nenasycený, nasycený dvojmocnými kationty a komplex sorpčně nasycený jednomocnými kationty. Nenasycený komplex je tvořen převahou vodíkových iontů a v důsledku nedostatku dvojmocných kationtů má za následek vznik nestabilní struktury. Při převaze dvojmocných kationtů je pasivní sorpční komplex tvořen

zejména ionty Mg a Ca. V případě jednomocných kationtů se jedná o ionty Na (Pokorný et al. 2002).

Proces, při kterém je látka vázána na povrch sorbentu se nazývá adsorpce a lze ji dělit na:

- fyzikální adsorpce – působením fyzikálních sil jsou na povrch pevné látky vázány molekuly plynu nebo kapaliny, ve kterých jsou obsaženy ionty jednotlivých prvků; probíhá na celém povrchu pevné látky a je velmi rychlá
- chemisorpce – díky opačnému nabití jednotlivých částic vzniká na povrchu sorbentu chemická vazba; vzniká jen mezi určitými molekulami, je velmi specifická a pomalejší než fyzikální (Hoffmann et al. 1999)

Základní charakteristikou půdního sorpčního komplexu je kationtová výměnná kapacita (KVK), měřítko schopnosti půd udržet kladně nabité ionty prvků. Jedná se o charakteristiku kvantitativní, udává počet všech kationtů vázaných na daný sorpční komplex (největší množství kationtů, které je půdní komplex schopný vázat).

Tabulka 5 Hodnocení sorpčního komplexu

KVK	mmol(+)/100g	Sorpční komplex	V [%]
velmi vysoká	> 30	plně nasycený	100 - 90
vysoká	30 - 25	nasycený	90 - 75
vyšší střední	24 - 18	slabě nasycený	75 - 50
nižší střední	17 - 13	nenasycený	50 - 30
nízká	12 - 8		< 30
velmi nízká	< 8	extrémně nenasyčený	

V půdách jsou primárně vázány kationty vápníku, hořčíku, sodíku a draslíku, které jsou označovány jako „základní“ kationty. S klesajícím pH půdy jsou tyto prvky nahrazeny kationty vodíku, hliníku a manganu (CUCE 2007).

3.3 Mobilita a biopřístupnost

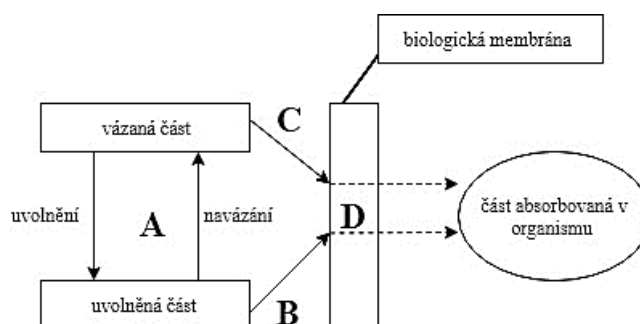
Transport prvků v půdě je zajištěn pomocí půdní vody, v níž jsou živiny rozpuštěny. I když je rozpustnost látek hlavním předpokladem pro jejich mobilitu, je jejich transport ovlivněn řadou dalších podmínek, jako jsou procesy probíhající v rhizosféře. Samotný transport látek rozpuštěných ve vodě závisí hlavně na jejich koncentraci a množství vody. Pohyb vody půdním profilem je z velké části ovlivněn strukturou půdy a obecně platí, že se voda lépe pohybuje

písčitém profilem a s nárůstem množství jílovitých částic je tento pohyb omezen. Ovlivněna a snížena může být mobilita i sorpcí na kořeny rostlin, neboť právě ty čerpají z půdy živiny (Robinson et al. 2005). Mezi hlavní vlastnosti půdy, které ovlivňují mobilitu prvků, patří pH, KVK, množství a kvalita organické hmoty, obsah jílovitých materiálů, stupeň provzdušnění půdy a další. Obecně platí, že prvky jsou více vázány v těžkých neutrálních i alkalických půdách a jejich příjem rostlinami je omezen. Zároveň lze říci, že pH negativně ovlivňuje pohyb prvků, zejména v kyselém prostředí je omezen (Tlustoš et al. 2007)

Definovat samotnou biopřístupnost prvků je velmi těžké, protože mnoho autorů nahlíží na tuto problematiku jinak a velice závisí na tom, čeho se daná biopřístupnost týká. Ve velké míře se tento pojem objevuje zejména v souvislosti s ekotoxikologií a s pohybem kontaminantů v půdě. Obecná definice neexistuje, lze ovšem říci že, se jedná o pohyb látky v půdě a to, zda je přítomna pro rostlinu v potřebném množství (či množství nadbytečném v případě kontaminantů). Tento pohyb a možnost čerpat látku je ovlivněn chemickými, fyzikálními a biologickými faktory. Pokusím se osvětlit alespoň základní problematiku biopřístupnosti.

Jedno z možných pojetí této problematiky rozděluje biopřístupnost na biodostupnou a biodosažitelnou část. Dle uvedeného je biodostupná látka taková, která je schopná prostoupit do organismu a jeho buněk skrz buněčnou membránu, a to z prostředí, v němž se organismus vyskytuje. Biodosažitelnost je pak samotná schopnost látky proniknout přes tyto membrány, pokud je organismus v prostředí, kde se látka nachází. Lze tedy říci, že látka je rozdělena na část, jež do organismu skutečně proniká, a část, která by do něj mohla teoreticky prostoupit z daného prostředí (Semple et al. 2004). Uvedené pojetí je zobrazeno na obrázku 4, kde:

A – uvolnění části vázané s půdou, B – transport uvolněné látky, C – transport části vázané na půdní komplex, D – příjem přes membrány



Obrázek 4 Schéma biopřístupnosti [převzato a upraveno dle 68]

Další pojetí rozděluje samotnou biopřístupnost na 3 složky. Environmentální dostupnost je ta část složky v prostředí, jež se skutečně zapojuje do interakce s okolím a organismem. Nepracuje se tedy s celkovým obsahem látky v prostředí, ale jen s její částí. Environmentální biodostupnost je pak ta frakce složky, která byla organismem skutečně přijata. Jedná se podíl přijaté složky ku množství, se kterým přišel organismus do kontaktu. Poslední složkou biopřístupnosti je v tomto pojetí tzv. toxikokinetická dostupnost označující látku přijatou organismem, která dosáhla svého receptoru - toho místa v organismu, kde je potřebná (Dickson et al. 1994).

Biodostupnost látky je v podstatě její schopnost být pro organismus dosažitelná a proniknout přes jeho biologické membrány. Lze definovat potenciální biodostupné množství čili takové, které by mohl organismus přijmout, pokud by tento proces nebyl ovlivněn dalšími faktory. Skutečnost, že se organismus nachází v určitém prostředí, které má vliv na procesy týkající se nejen dostupnosti živin, a že ovlivňuje své okolí a příjem těchto látek, je zahrnuta v definici aktuálního biodostupného množství látky. Potenciální biodostupné množství je takové, jež by mohla rostlina přijmout z prostředí, aktuální je pak definováno jako množství, které skutečně přijme v závislosti na okolních podmínkách.

Lze tedy říci, že biodostupnost látky je její dostupnost pro organismy, rostliny a živočichy. Dostupná je ale z látky vždy jen určitá část, ne veškeré množství v prostředí se vyskytující. To, jaké množství látky bude organismus schopen přijmout, závisí na mnoha faktorech – na vlastnostech půdy, látky, ale i samotném organismu.

3.4 Fungicidy a jejich dělení

Fungicidy patří mezi pesticidy; chemické látky aplikované za účelem zamezení škodlivým živočichům, parazitickým houbám či plevelům negativně ovlivňovat nejen plodiny, ale i zásoby potravin a další (Cremlýn 1978). Fungicidy jsou látky, které inhibují růst hub a/nebo jejich plísňových spor. Fungicidy používané v dnešní době houby zcela nezabíjí, pouze po určitou dobu (několik dní až týdnů) omezují jejich růst. Z toho důvodu je nutné aplikaci látek pravidelně opakovat. Houby mohou působit v oblasti zemědělství značné škody, především mají negativní dopad na výnosy a samotnou kvalitu produktů. Jako fungicidy se označují i látky omezující oomycety (Oomycota), eukaryotické organismy, které však k infikování rostlin používají stejné mechanismy jako samotné houby (Latijnhouwers et al. 2003).

I když jsou fungicidy aplikovány pro ochranu před škodlivými vlivy, samy mohou být zdrojem toxicity a negativně ovlivňovat nejen rostliny, ale i člověka a okolí. Předpokládá se, že mají větší toxikologický vliv než ostatní pesticidy. Houby však mají zcela jinou morfologii a fyziologii než ostatní organismy, a z tohoto důvodu mohou být inhibovány i sloučeninami, které jsou pro ostatní formy života málo toxické (Edwards et al 1991). Ideální fungicid by tak měl splňovat následující:

- nízkou toxicitu pro savce
- nízkou ekotoxicitu
- vysokou účinnost pronikání do spor a mycelia hub
- nízkou biodegradaci na povrchu rostlin

Většina fungicidů splňuje některé tyto požadavky, avšak jen málo z nich naplňuje všechny (Phillips 2001).

Existuje mnoho způsobů, jak lze fungicidy dělit a skoro každý autor má na problematiku jiný názor. Pokusím se klasifikovat fungicidy dle nejčastějších způsobů dělení, a to:

- dle původu
- dle chemické povahy
- dle působení na rostlinu

Dle původu lze dělit fungicidy na **biologické** a **chemické**. Biologické fungicidy jsou takové, které k napadení houby využívají živých organismů, antagonistů pro daný patogen. Biologické fungicidy jsou většinou pojmenovány právě podle daného organismu. Chemické látky používané pro hubení hub mají syntetický původ, takže jsou vyrobeny člověkem a mohou být organické nebo anorganické povahy. Tento druh pesticidů je účinnější, také ale nese větší riziko, neboť jsou to látky přírodě zcela nepřírodní (Rouabhi 2010).

Právě dělení na **anorganické** a **organické** fungicidy je dalším způsobem, jak tyto látky odlišovat. Anorganické byly vůbec prvními, které byly v minulosti aplikovány pro ochranu před houbami. Jejich používání bylo omezeno kvůli jejich velké toxicitě a množství, v kterém musely být aplikovány. Postupně byly nahrazeny fungicidy organickými (Ballantyne 2004).

Fungicidy lze dělit také dle způsobu působení na rostlinu, resp. patogen. **Kontaktní** fungicidy jsou takové, které jsou aplikovány na povrch rostliny a zde i působí. Mnohé kontaktní fungicidy jsou potencionálně fytotoxické a při jejich absorbování rostlinou ji mohou poškodit. Naproti tomu fungicidy **systematické**, též nazývané mobilní, jsou cíleně vstřebávány do rostliny. Mohou být aplikovány přímo na rostlinu a pomocí listů poté transportovány k cíli,

patogenu. Pokud jsou aplikovány přímo do půdy, jsou absorbovány pomocí kořenů a rostlinou se pohybují díky transpiračnímu proudu (Edgington et al. 1980). Tyto látky jsou selektivně toxické a působí přímo na určitý proces uvnitř patogenu (syntézu RNA, buněčné dýchání a podobně).

1. Efekt na syntézu lipidů, sterolů a další membránové komponenty

Buněčná membrána je důležitý komponent buňky oddělující ji od okolí. Její funkce spočívá v mnohém – udává její tvar, udržuje uvnitř vodu a tlak, podílí se na přenosu signálu a díky své semipermeabilitě určuje, které molekuly budou buňkou přijaty. Základní stavební složkou membrány jsou lipidy. K narušení jejich syntézy se používají fungicidy na bázi aromatických uhlovodíků. Dalším stavebním komponentem jsou steroly, látky ze skupiny steroidů – v případě hub se jedná primárně o ergosterol. Jejich biosyntézu v buňkách hub inhibují DMI (de-methylační inhibitory) fungicidy. Právě mezi tyto se řadí propikonazol, triazolový fungicid použitý v této diplomové práci. Další fungicidy se zaměřují i na vnitřní membrány buňky.

2. Efekt na aminokyseliny a syntézu bílkovin

Bílkoviny se řadí mezi nejdůležitější stavební složky živých organismů. Mezi jejich funkce patří stavba cytoskeletu, přenos signálu či působí jako katalyzátory některých biochemických procesů. Samotné bílkoviny se skládají z aminokyselin, na jejichž syntézu mají vliv fungicidy z této skupiny. Narušením biosyntézy aminokyselin a zároveň i bílkovin, jsou ovlivněny procesy potřebné pro správné fungování buněk.

3. Účinky na přenos signálů

Fungicidy, které ovlivňují syntézu bílkovin a buněčné membrány mohou mít dopad i na přenos signálů. Existují i fungicidy, které se cíleně zaměřují přímo na tyto pochody.

4. Účinky na respiraci

Několik fungicidů má vliv na buněčné dýchání. Některé fungicidy z této třídy inhibují NADH oxidoreduktázu, čímž ovlivňují tvorbu ATP. Zatímco některé fungicidy z této skupiny ovlivňují buněčné dýchání na hladině enzymů, jiné ho mohou narušovat jinými pochody. Mezi takové patří například fluazinam, který inhibuje samotné mitochondrie.

5. Účinky na mitózu a buněčné dělení

Inhibují syntézu β -tubulinu, který je zodpovědný za vznik dělicího vřeténka. Buňka houby pak není schopná se dělit, čímž dochází k postupné smrti patogenu.

6. Efekt na syntézu nukleových kyselin

Fungicidy z této skupiny ovlivňují syntézu nukleových kyselin pomocí inhibice aktivity RNA polymerázy. Jejich vliv spočívá v narušení transkripce uridinu, bez kterého není houba schopna dokončit syntézu RNA.

7. Fungicidy s vícenásobným působením

Některé fungicidy dokáží ovlivňovat více metabolických procesů najednou, ne pouze jeden konkrétní. Právě díky schopnosti ovlivňovat široké spektrum houbových onemocnění, jsou široce používány v zemědělství. Z důvodu jejich široké působnosti mohou však mít i negativní vedlejší účinky na mikroorganismy, které jsou rostlině prospěšné (Yang et al. 2011).

3.5 Triazolové fungicidy

Azolové fungicidy, mezi něž patří i zmíněné triazoly, jsou syntetické látky charakterizované přítomností pětičlenného aromatického uhlovodíku. Řadí se mezi ně imidazoly (heterocyklické jádro obsahuje 3 atomy uhlíku a 2 atomy dusíku), thiazoly (3 atomy uhlíku, 1 atom dusíku a 1 atom síry) a triazoly, zde zastoupené propikonazolem (2 atomy uhlíku a 3 atomy dusíku). Právě množstvím přítomných atomů dusíku a síry jsou charakterizovány fyzikální a chemické vlastnosti těchto látek a jejich účinnost.

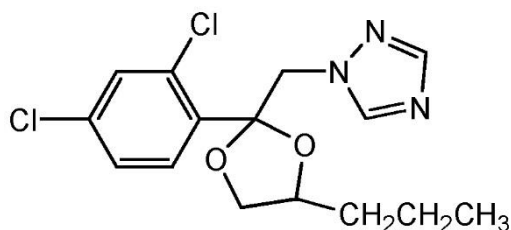
Samotné triazolové fungicidy se široce používají nejen pro ochranu rostlin před houbami a plísněmi, ale jsou hojně používány i v medicíně pro kontrolu a léčbu infekčních onemocnění mykotického původu (Ribas et al. 2016).

Je známo, že skupina triazolových fungicidů je v půdě velmi perzistentní a nebezpečí tkví hlavně v jejich silné vazbě s půdními částicemi. Při srážkách může docházet k smývání těchto látek z povrchů rostlin a k vymývání z půd a spolu se splachy se pak pohybují prostředím (Singh & Dureja 2008).

3.5.1 Propikonazol

Jak již bylo zmíněno výše, propikonazol patří mezi DMI fungicidy, látky ovlivňující tvorbu ergosterolu v buněčných membránách. Tyto fungicidy patří mezi nejvíce používané látky v zemědělství. Řadí se mezi fungicidy systematické, organického původu. Samotné triazoly ovlivňují tvorbu ergosterolu pomocí inhibice enzymu C-14-demethylázy, který je katalyzátorem přeměny lanosterolu na ergosterol.

Látka byla objevena roku 1981 a poprvé registrována jako ochrana trávy pěstované pro osivo. Postupně docházelo ke schválení použití i na další plodiny, jako jsou ořechy, cukrová třtina, rýže, kukuřice a jiné. Aplikuje se na listy a je účinný proti askomycetám, deuteromycetám a basidiomycetám (Nene & Thapliyal 1993). V současné době se propikonazol používá na mnoha potravinářských a krmných plodinách. Zároveň je používán na trávnících, okrasných rostlinách ale i jako ochrana dřeva. Také je využíván jako konzervační látka, například v lepidlech, nátěrech, inkoustech, textiliích a mnoha dalších (US EPA 2006). Jedná se o nažloutlou lepkavou kapalinu slabého zápachu, chemický vzorec 1-[[2-(2,4-dichlorofenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazol (obr. 5, tab. 6)



Obrázek 5 Propikonazol

Tabulka 6 Vlastnosti propikonazolu (©ChemicalBook 2017; PubChem 2005)

Vlastnosti	
Molární hmotnost	342,22 g/mol
Sumární vzorec	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂
Bod varu	180 °C
Barva	nažloutlá
Skupenství	tekutina
Zápach	velmi slabý
Rozpustnost	organická rozpouštědla

3.5.1.1 Nebezpečí a toxicita

Existuje mnoho studií, které se zabývají negativním vlivem propikonazolu a ostatních triazolů na prostředí, živočichy a člověka.

Bylo prokázáno, že tato látka může být toxická pro myši, u kterých propikonazol způsobil nejen dané tumory (objevující se primárně v játrech), ale také měl vliv na reprodukci a mutagenní vlastnosti (Chen et al. 2008). Je tedy dokázáno, že propikonazol může být karcinogenní pro savce, konkrétně pro hlodavce.

I když je tento fungicid velmi málo mobilní v půdě, riziko představují jeho koncentrace ve vodě. Bylo dokázáno, že ve vodě je velmi perzistentní a toxický pro vodní živočichy, jako jsou ryby, bezobratlí a řasy (Almlí et al. 2002). Jak ukazují výsledky dalších studií, propikonazol rozpuštěný ve vodě, vyplavený ze zemědělské půdy, má velký vliv na vodní rostliny a svou přítomností inhibuje jejich fotosyntézu a růst (Wu et al. 2005).

Právě díky značnému využití látky v zemědělství s ní přicházejí do styku i domestikovaná zvířata a člověk. Na základě pozitivních výsledků při hodnocení vlivu látky na laboratorní myši byla látka vyhlášena v roce 2006 jako potenciální karcinogen pro člověka (US EPA 2006). Při požití je akutně toxický, a přestože se vylučuje z těla spolu s výkaly a močí, jeho zbytky byly nalezeny v játrech a ledvinách. Může dráždit kůži, oči a při zahřátí dochází k rozkladu a úniku nebezpečných toxických par, zejména oxidů dusíku a chlorovodíku (PubChem 2005).

4 Materiál a metody

4.1 Použité půdy a jejich vlastnosti

V rámci diplomové práce byly použity tři půdy z různých stanovišť v ČR aby bylo posouzeno chování propikonazolu a jeho vlivů na mobilitu a biopřístupnost prvků v co nejširším rozsahu půd rozdílných vlastností. Z tohoto důvodu byly použity právě půdy níže uvedené, neboť každá z nich se liší v jednotlivých půdních charakteristikách. Níže jsou použité půdy popsány spolu s jejich vlastnostmi, které ovlivňují právě mobilitu a biopřístupnost prvků.



Obrázek 6 Mapa stanovišť (Google Maps)

4.1.1 Vlastnosti půd

Půda ze stanoviště Humpolec je hlinitá kambizem, s velmi nízkou hodnotou pH což vypovídá o kyselém prostředí, kationtově výměnná kapacita je hodnocen jako nízká a obsah půdní organické hmoty je malý.

Díky většímu obsahu písku, který souvisí i s výsledným nízkým obsahem humusu, se v případě půdy ze stanoviště Poděbrady jedná o písčitohlinitou fluvisol, se slabě kyselým pH, hodnota KVK je hodnocena jako nižší střední.

Odběrem půdy ze stanoviště Suchdol a následným hodnocením bylo zjištěno, že zdejší půda je jílovitohlinitá černozem, tedy těžší půda, a to díky velkému obsahu jílovitých částic. Hodnota pH je spíše zásaditá. Kationtově výměnná kapacita je vysoká, množství C_{ox} je nízké v důsledku silné mineralizace a vypovídá o malém obsahu organické hmoty (viz tabulka 7).

Tabulka 7 Vlastnosti použitých půd

Vlastnost	Humpolec	Poděbrady	Suchdol
Půdní typ	Kambizem	Fluvisol	Černozem
Obsah písku [%]	30,22	56,57	13,16
Obsah jílu [%]	21,40	24,50	60,05
Obsah prachu [%]	48,38	18,93	26,77
Půdní druh	Hlinitá	Písčitohlinitá	Jílovitohlinitá
Sušina [%]	89,0	96,0	93,1
pH/H ₂ O	5,4	6,8	8
pH/KCl	4,6	6,2	7,4
KVK [mmol/kg]	90,3 ± 2,0	150,3 ± 1,0	249,3 ± 4,0
C_{ox} [%]	1,20 ± 0,02	1,58 ± 0,15	1,60 ± 0,15

4.1.2 Stanovení vlastností půd

Jak již bylo několikrát zmíněno, fyzikálně-chemické vlastnosti půdy z velké části ovlivňují mobilitu a dostupnost prvků. Z toho důvodu je důležité zjistit tyto vlastnosti a podle výsledků postupovat při dalším zacházení s půdou. Tyto charakteristiky jsou zásadní i při analýzách dopadů látek na rostliny, proto je nutné je znát pro další vyhodnocení výsledků.

Uvedené vlastnosti půd byly stanoveny na katedře agroenvironmentální chemie a výživy rostlin FAPPPZ ČZU v Praze. Bylo tak prováděno dle příslušné metodiky popsané níže. Výsledky těchto měření jsou uvedeny v souhrnné tabulce vlastností půd (viz tabulka 7).

4.1.2.1 Fyzikální vlastnosti půd

Půda byla z každého stanoviště odebrána v horizontu 0–20 cm a následně ponechána k vysušení na vzduchu. Po vysušení byla pro další analýzy upravena pomocí síta o velikosti ok 2 mm a homogenizována. Množství sušiny bylo u půd stanoveno gravimetricky při teplotě 105 °C ve třech opakováních.

4.1.2.2 Aktivní a výměnná půdní reakce

Aktivní půdní reakce, označena jako pH/H₂O, je způsobena volnými vodíkovými ionty. Stanovena je v suspenzi destilované vody s půdou (jemnozemě 2 mm). Měření samotné je prováděno potenciometricky.

Výměnná půdní reakce, pH/KCl, je tvořena volnými vodíkovými ionty spolu s vodíkovými ionty, které lze vytěsnit z organominerálního komplexu půdy pomocí neutrální soli, v tomto případě se používá 0,2M roztok chloridu draselného. Měření je opět prováděno potenciometricky.

U obou stanovení je postup stejný, ovšem s rozdílem použitých kapalin. V případě obou stanovení byla provedena 3 opakování u každé použité půdy.

20 g suché jemnozeme bylo naváženo do 100 ml třepacích baněk a zalito 50 ml činidla; tzn. 50 ml destilované vody u aktivní půdní reakce a 50 ml 0,2 M roztoku KCl u reakce výměnné. Následně byly vzorky třepány po dobu 60 minut a po uplynutí této doby byla hodnota pH měřena pomocí iontově selektivní skleněné elektrody (pH 301i/SET; WTW, Německo).

4.1.2.3 Kationtově výměnná kapacita

Pro stanovení KVK je používána norma ČSN EN ISO 11260, která odpovídá metodě stanovení dle Gillmanna. Při této metodě dochází k vytěsnění výměnných kationtů ze sorpčního komplexu použitím roztoku vhodné soli, v případě dané metody se jedná o chlorid barnatý (BaCl₂). Množství vytěsněných kationtů v extraktu je následně měřeno a vypovídá o kvantitativní charakteristice iontů, které je daná půda schopna vázat na koloidní částice. Přidávkem chloridu barnatého a opakovanou extrakcí touto solí dochází k nasycení sorpčního komplexu půdy ionty barya. Takto nasycený vzorek je následně doplněn roztokem síranu hořečnatého (MgSO₄), který způsobí vysrážení barya ve formě síranu barnatého. Baryum je v sorpčním komplexu nahrazeno uvolněnými ionty Mg. Hořčík, který není na tento komplex navázán a v roztoku přebývá ve formě volných iontů, je následně měřen pomocí ICP-OES. U všech metod byl ke stanovení celkových koncentrací prvků v roztocích použit optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plasmatem (ICP-OES; Varian VistaPro, Australia)

4.1.2.4 Množství oxidovatelného uhlíku

Množství oxidovatelného uhlíku je stanoveno na základě oxidace uhlíku v organických sloučeninách pomocí dichromanu draselného v kyselém prostředí za přítomnosti kyseliny sírové. Reakcí vzniká chromitý kationt, který svým množstvím odpovídá kvantitě organického

uhlíku ve vzorku. Podstata měření, které je prováděno kalorimetricky, je rozdílná absorbance světla při vlnové délce 600 nm. Cr^{6+} při této délce světlo neabsorbuje, zatímco Cr^{3+} ano. Díky tomuto faktu lze měřit množství Cr^{3+} v roztoku i v případě přebytku dichromanu draselného v analyzovaném roztoku (Sims & Haby 1971).

Pro stanovení je zásadní nejdříve vytvořit řadu standardů, u nichž je koncentrace uhlíku známa. Standardem je roztok sacharózy o koncentraci 5 mg/l. Do připravených baněk bylo nejdříve napipetováno dané množství roztoku (1, 2, 3, 4, 5) sacharózy a následný postup je shodný s postupem při samotné přípravě vzorku. Tedy do baněk se sacharózou bylo přidáno 10 ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 10 ml H_2SO_4 . Postupně byl objem baňky doplněn na objem 100 ml.

Do baňky bylo naváženo přesně 1,000 g vzorku. Následně bylo přidáno 10 ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 10 ml H_2SO_4 . Takto připravený vzorek se nechal 20 minut odstát a byl doplněn na objem 70 ml destilovanou H_2O . Probíhající reakce je exotermická (vytvářející teplo), proto je nutné baňku chladit pod studenou tekoucí vodou.



Po vychladnutí byl vzorek doplněn na objem baňky 100 ml, zamíchán a následně filtrován pomocí filtrační soustavy. Vzniklý filtrát byl tak připraven na kalorimetrické měření absorbance při vlnové délce 600 nm. Výsledek byl vypočítán pomocí kalibrační křivky odvozené od standardů.

4.1.2.5 Extrakce prvků v půdě

Pro posouzení celkového množství prvků v půdě byla použita jednoduchá extrakce pomocí směsi silných kyselin, tzv. lučavky královské (směs HNO_3 a HCl).

Na analytických vahách bylo do nádobek pro vysokotlaký mikrovlnný rozklad (Milestone Ethos 1 Advanced, MLS GmbH, Germany) naváženo přibližně 0,5000 g půdy a takto připravené vzorky byly zality 10 ml předem připravené lučavky královské (pro účely extrakce byla připravena smícháním 75 ml HCl a 25 ml HNO_3 , tedy v poměru 3:1 v/v). Po uzavření nádob byly vloženy do stojanu a po dobu 45 minut probíhal mikrovlnný rozklad při 1300 W. Po uplynutí této doby byly nádoby vyjmuty a ponechány vystydnout. Po vystydnutí byly opět otevřeny a jejich obsah kvantitativně převeden pomocí demineralizované vody do plastových nádobek z tvrzeného plastu. Připravené roztoky byly následně pozvolna odpařovány na ohřevné desce při 160 °C, dokud v nádobkách nezbyl jen velmi malý objem kapaliny,

takový, aby nedošlo k připálení vzorku na dno. Zbylý mineralizát byl kvantitativně převeden pomocí demineralizované vody do zkumavek a objem byl doplněn na 25 ml. Vlastní stanovení bylo následně prováděno pomocí ICP-OES.

4.2 Mobilní frakce prvků

Pro stanovení mobilní frakce prvků a její ovlivnění přidavkem propikonazolu byl použit vodný výluh. U každé ze 3 použitých půd bylo použito šesti různých koncentrací této látky, které by měly různým způsobem ovlivnit množství prvků. Roztoky o různých koncentracích propikonazolu byly připraveny ředěním zásobního roztoku o koncentraci 100 mg/l.

Do 200 ml baněk bylo pomocí skleněné pipety postupně napipetováno příslušné množství zásobního roztoku látky a následně doplněno po rysku demineralizovanou vodou. Vzniklý roztok byl důkladně promíchán a použit pro založení pokusu vodného výluhu. Množství použitého zásobního roztoku pro přípravu jednotlivých koncentrací látky je uvedeno v tabulce.

Tabulka 8 Příprava roztoků pro vodný výluh

Propikonazol [mg/l]	ml. zás. roztoku
0	0
20	40
40	80
60	120
80	160
100	200

Připravenými koncentracemi látky byla následně zalita každá z půd a to ve 3 opakováních. Do uzavíratelných zkumavek bylo na analytických vahách naváženo přesně 2,0 g půd. Takto připravená půda byla zalita 20 ml příslušného roztoku, zkumavky uzavřeny a vzorky byly po dobu 1 hodiny třepány na třepačce. Po vytřepání vzorků byly odstředěny na odstředivce při 5000 otáčkách po dobu 5 minut. Následně byl obsah zkumavek opatrně přelit do skleněných zkumavek tak, aby bylo zamezeno znečištění vzorku pevnou složkou. Tímto způsobem připravené supernatanty byly uchovány při teplotě 4 °C a následně analyzovány pomocí atomového emisního spektrometru pro zjištění koncentrací jednotlivých prvků.

Tabulka 9 Schéma experimentu pro stanovení mobilní frakce prvků v jednotlivých půdách

Koncentrace [mg/l]	Opakování	Hm. půdy [g]	Pracovní roztok [ml]
0	3×	2,00	20
20	3×	2,00	20
40	3×	2,00	20
60	3×	2,00	20
80	3×	2,00	20
100	3×	2,00	20

4.3 Půdní sorpční experiment

Pro stanovení výměnné sorpce prvků v půdě byla použita jednoduchá extrakce pomocí neutrální soli, mezi které patří KNO_3 , CaCl_2 , MgCl_2 a jiné. Tyto látky mají schopnost uvolnit ze sorpčního komplexu prvky, hlavně kovy, které jsou zde poutány relativně malými silami. Mechanismem reakce je výměna kationtů uvedených látek, jež jsou schopné vázat se na sorpční komplex, a kationtů prvků, které jsou snadno oddělitelné od komplexu. V případě této diplomové práce byla jako extrakční činidlo použita neutrální sůl KNO_3 , čili dusičnan draselný.

Ze zásobního roztoku propikonazolu (Propiconazole PESTANAL®, analytical standard) o koncentraci 100 mg/l bylo nejdříve nutné připravit pracovní roztoky s odpovídající koncentrací látky. Do šesti odměrných baněk o objemu 250 ml byl nejdříve pomocí analytických vah navážen dusičnan draselný, který sloužil v experimentu jako extrakční činidlo. Pro dané účely bylo potřeba, aby všechny roztoky měly stejnou koncentraci KNO_3 . Do každé ze 6 baněk bylo tedy přidáno přesně 0,250 g této látky. Následně bylo pomocí skleněné pipety napipetováno potřebné množství zásobního roztoku tak, aby vznikla požadovaná koncentrace pracovního roztoku. Odměrné baňky byly následně doplněny po rysku destilovanou H_2O . Při sorpčním experimentu bylo použito 6 koncentrací látky. Schéma přípravy pracovních roztoků je uvedeno v tabulce.

Tabulka 10 Příprava pracovních roztoků pro sorpční experiment

Propikonazol [mg/l]	zásobní roztok [ml]	KNO_3 [g]
0	0	0,250
20	50	0,250
40	100	0,250
60	150	0,250
80	200	0,250
100	250	0,250

Každá z uvedených koncentrací byla použita pro stanovení prvků v jednotlivých půdách ve 3 opakováních.

Do uzavíratelných plastových nádobek (Nalgene) bylo pomocí analytických vah naváženo přesně 0,500 g půdy a následně zalito 20 ml příslušného pracovního roztoku. Nádobky byly uzavřeny a vzorky třepány po dobu 24 h v tmavém prostředí (k tomuto účelu posloužila papírová krabice). Po uplynutí této doby byly vzorky odstředěny na odstředivce při 5000 otáčkách po dobu 5 minut. Odstředěné vzorky byly následně přelity do skleněných zkumavek tak, aby bylo opět zamezeno znečištění supernatantu pevnou složkou. Čiré vzorky byly uloženy v lednici při teplotě 4 °C a koncentrace prvků byla následně stanovena pomocí emisní spektrometrie. Z důvodu znečištění některých vzorků a ztráty popisků bylo nutné sorpční experiment opakovat dvakrát.

Tabulka 11 Schéma založení sorpčního experimentu shodné pro všechny půdy

Koncentrace [mg/l]	Opakování	Hm. půdy [g]	Pracovní roztok [ml]
0	3×	0,500	20
20	3×	0,500	20
40	3×	0,500	20
60	3×	0,500	20
80	3×	0,500	20
100	3×	0,500	20

4.4 DGT

K určení biopřístupného množství prvků byla použita metoda DGT (Diffusive gradient in thin film technique), technika difúzního gradientu v tenkém filmu. Tato technika patří mezi mladší analýzy používané v tomto vědním oboru a je hojně využívána pro mnohé své vlastnosti a výhody, které jsou spolu s principem použití popsány níže.

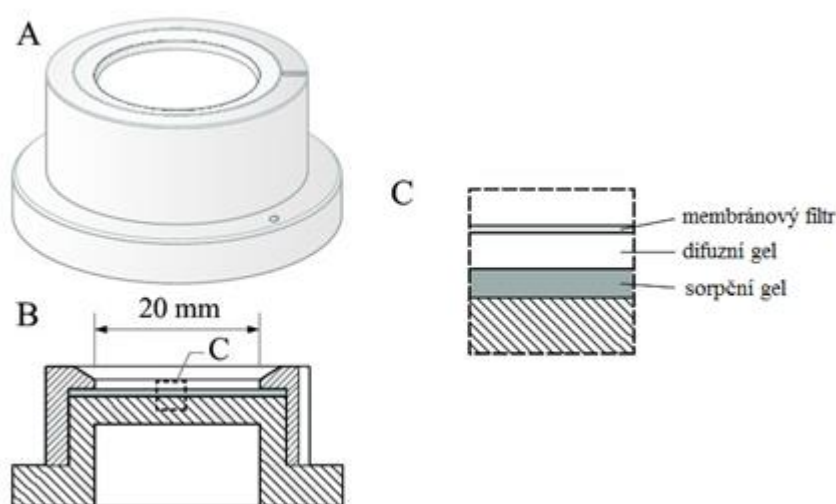
4.4.1 Princip DGT

Metoda byla poprvé představena na konci minulého století jakožto nová technika detekce kovů, jejíž hlavní výhodou byla možnost měření *in situ* v sedimentech, vodách a půdách, tedy přímo na místě odběru. To znamená, že výhodou této metody je zamezení

kontaminace vzorků při odběru a jejich následném skladování. Pro svou schopnost prekoncentrace a vysoké citlivosti měření je technika často využívána pro stanovení stopových prvků (Zhang & Davison 1995)

Použití techniky DGT je založeno na difúzních vlastnostech kovů v hydrogelu a na schopnosti tyto prvky vázat v gelu sorpčním. Jednotka DGT používá 3 vrstvý systém, skládající se z uvedených APA (polyakrylamidových) gelů – sorpčního a difúzního a z membránového filtru. Membránový filtr slouží jako ochrana difúzního gelu před mechanickým poškozením pevnými částicemi půdy. Ionty prvků procházejí skrz tuto membránu a difundují přes difúzní gel až k vrstvě gelu sorpčního, kde dochází k jejich uložení (Zhang & Davidson 1995). Pro stanovení je nejčastěji používán chelataující iontoměnič Chelex® 100, který je pro své schopnosti vázat prvky (chelatace) využíván jako sorpční medium. Celý proces difúze probíhající ve vrstvě difúzního gelu lze regulovat právě vlastnostmi tohoto gelu. Při úpravě jeho tloušťky dochází ke změně koncentračního gradientu, který uvnitř tohoto gelu vzniká. Čím větší je vrstva tohoto gelu, tím delší je proces difúze. Zároveň lze definovat, které ionty skrz tento gel difundují k sorpčnímu mediu, a to díky úpravě velikosti pórů. Za účelem definování analyzovaných látek lze změnit iontoměnič Chelex® 100 za jiný, který bude mít vhodnou sorpční afinitu (Degryse et al. 2009).

Všechny 3 vrstvy jsou uloženy v plastové vzorkovací jednotce. Schéma jednotky DGT a popis jednotlivých membrán je znázorněn na obrázku.



4.4.2 Založení DGT pokusu

Pro hodnocení biodostupnosti prvků byly opět použity stejné půdy, jako v předešlých stanoveních. DGT jednotka byla aplikována do půdy se 100% nasycením vodou, bylo proto nejdříve nutné vypočítat množství vody, které bude do každého vzorku přidáno.

Pracovala jsem s daty, která byly již dříve stanoveny na katedře environmentální chemie a výživy rostlin. Tyto údaje jsou uvedeny v tabulce 12.

Tabulka 12 Stanovení sušiny a vodozadržné kapacity půdy

	suchá 105 °C	air-dry	voda [ml] 60 %	voda [ml] 100 %
Humpolec	50	56,19	13,16	22
Poděbrady	50	52,10	11,72	19,5
Suchdol	50	53,69	19,21	32

Z tabulky je možné vyčíst, jaká hmotnost půdy vysušené na vzduchu odpovídá hmotnosti půdy vysušené při 105 °C. Zároveň je uvedeno, kolik ml vody je přidáno ke zcela vysušenému vzorku tak, aby byla půda nasycena na 60 % maximální vodní kapacity. Z uvedených údajů bylo možné vypočítat množství vody potřebné ke 100% nasycení půdy. Jelikož jsem pracovala s půdou vysušenou pouze na vzduchu, bylo z takto vypočítaného množství vody nutné odečíst množství v půdě již obsažené.

Pro Humpolec

60 %.....13,2 ml

100 %.....x ml

x = 22 ml

22 - 6,2 = 15,8 ml

Pro Poděbrady

60 %.....11,7 ml

100 %.....x ml

x = 19,5 ml

19,5 - 2,1 = 17,4 ml

Pro Suchdol

60 %.....19,2 ml

100 %.....x ml

x = 32 ml

32 - 3,7 = 28,3 ml

Stejně jako u předchozích analýz bylo pro posouzení vlivu koncentrace propikonazolu na biopřístupnost prvků použito 6 koncentrací této látky. Hodnoty koncentrací se shodovaly s hodnotami použitými v předešlých metodách. Pracovní roztoky byly připraveny použitím zásobního roztoku propikonazolu o koncentraci 100 mg/l. Do odměrné baňky o objemu 100 ml bylo napipetováno příslušné množství zásobního roztoku. Připravené baňky byly následně doplněny po rysku demineralizovanou vodou. Schéma přípravy pracovních roztoků je uvedeno v tabulce 13.

Tabulka 13 Příprava zásobních roztoků DGT

Propikonazol [mg/l]	zásobní roztok [ml]
0	0
20	20
40	40
60	60
80	80
100	100

Do 60 ml polypropylenových uzavíratelných nádobek (SecurTainer III, SIMPORT, P-lab) bylo pomocí analytických vah naváženo 50 g suché půdy z každého stanoviště (odpovídá množství půdy vysušené na vzduchu uvedenému v tabulce) a následně zalito 10 ml pracovního roztoku příslušné koncentrace. Každá koncentrace byla založena ve 2 opakováních, což znamená celkem 12 vzorků každé analyzované půdy. Aby došlo ke 100% nasycení půdy vodou, bylo nutné k již přidaným 10 ml tekutiny doplnit zbývající množství vody tak, aby celkový objem vody přidané ke vzorku odpovídal vypočítaným hodnotám. Vzorky byly zamíchány pomocí skleněné tyčinky a uzavřeny. Po uplynutí krátké doby, která sloužila k nasycení vzorků vodou, byly opět otevřeny, suspenze znovu promíchána a následně byly do jednotlivých nádobek naočkovány jednotky DGT. Použité DGT jednotky od firmy DGT Research® (Velká Británie) byly sestaveny z difúzního gelu o tloušťce 0,8 mm uloženého v 0,1 mol/l NaCl a ze sorpčního gelu Chelex® 100, tloušťka 0,4 mm, uloženého v demineralizované vodě Millipore®. Jako membránový filtr byl použit filtr Tuffryn®. Vzorky byly opět uzavřeny, aby

nedocházelo ke ztrátě vlhkosti a uloženy k expozici na tmavém místě (uzavíratelný box) s teplotou 23 °C na dobu 24 hodin. Po uplynutí této doby byly jednotky opatrně vyndány z nádobek s půdou, opláchnuty destilovanou vodou pomocí stříčky a opatrně rozebrány. Sorpční gely byly separovány a vloženy do mikrozkušavek Eppendorf® s víčkem a zality 1 ml 1 mol/l kyselinou dusičnou (HNO₃). Takto připravené vzorky byly uloženy na 48 hodin do chladničky při teplotě 4°C. Po uplynutí dané doby bylo ze zkumavek odpipetováno pomocí automatické pipety 0,8 ml výluhu a převedeno do plastových uzavíratelných zkumavek o objemu 5 ml, kam byly následně přidány 4 ml demineralizované vody za účelem zředění (ředění 6×). Pro každý vzorek zvlášť byla vždy použita čistá plastová špička, aby nedošlo ke kontaminaci jednotlivých vzorků mezi sebou a ovlivnění výsledků. Analýza vzorků byla provedena pomocí emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).

V tabulkách založení pokusů je uvedena koncentrace propikonazolu v mg/kg, tedy v jednotkách vztahených na hmotnost půdy. Tato koncentrace byla odvozena ze vztahu mezi množstvím použité půdy (50 g) a množstvím pracovních roztoků (10 ml). To znamená, že přidavkem 10 ml pracovního roztoku o koncentraci 100 mg/l do 50 g suché půdy vzniká koncentrace 1 mg na 50 g, tudíž 20 mg propikonazolu na 1000 g půdy.

Tabulka 14 Schéma založení DGT pokusu Humpolec s doplněním na 100 % WHC

Humpolec	Koncentrace [mg/kg]	Opakování	Hm. půdy air dry [g]	zás. roztok [ml]	H ₂ O [ml]
	0	2×	56,2	10	5,8
4	2×	56,2	10	5,8	
8	2×	56,2	10	5,8	
12	2×	56,2	10	5,8	
16	2×	56,2	10	5,8	
20	2×	56,2	10	5,8	

Tabulka 15 Schéma založení DGT pokusu Poděbrady s doplněním na 100 % WHC

Poděbrady	Koncentrace [mg/kg]	Opakování	Hm. půdy air dry [g]	zás. roztok [ml]	H ₂ O [ml]
	0	2×	52,1	10	7,4
4	2×	52,1	10	7,4	
8	2×	52,1	10	7,4	
12	2×	52,1	10	7,4	
16	2×	52,1	10	7,4	
20	2×	52,1	10	7,4	

Tabulka 16 Schéma založení DGT pokusu Suchdol s doplněním na 100 % WHC

Suchdol	Koncentrace [mg/kg]	Opakování	Hm. půdy air dry [g]	zás. roztok [ml]	H ₂ O [ml]
		0	2×	53,7	10
	4	2×	53,7	10	18,3
	8	2×	53,7	10	18,3
	12	2×	53,7	10	18,3
	16	2×	53,7	10	18,3
	20	2×	53,7	10	18,3

Pro určení biodostupné koncentrace prvku je nutné výsledky měření přístrojem ICP-OES přepočítat dle daných vzorců (Zhang et al. 1998):

$$C = \frac{M\Delta g}{DtA}$$

C..... dostupná koncentrace prvku [mg/l]

M..... hmotnost prvku sorbovaného na sorpční medium [μg]

Δg..... tloušťka difúzní vrstvy [cm], pro použité stanovení 0,093 cm

D..... difúzní koeficient pro daný prvek v gelu [cm/s] (www.dgtresearch.com)

t..... doba expozice jednotek DGT [s]

A..... obsah exponované plochy [cm²], v daném případě 3,14 cm²

Pro výpočet M je použit vztah:

$$M = C_e \frac{V_g + V_e}{f_e}$$

C_e..... koncentrace prvků ve výluhu 1 mol/l HNO₃ naměřena pomocí ICP-OES [μg/l]

V_g..... objem sorpčního gelu [l], pro použitou metodu 0,15 ml

V_e..... objem výluhového činidla [l], použito 1 ml

f_e..... výluhový faktor daného prvku a použité výluhové činidlo, pro 1 mol/l HNO₃ je používána hodnota 0,8

5 Výsledky

V této kapitole jsou uvedeny jednotlivé výsledky provedených analýz a okomentovány. V první části jsou uvedeny výsledky stanovení vlastností půd. Druhá část této kapitoly se již zabývá výsledky samotného experimentu.

5.1 Vlastnosti půd

Uvedeny jsou výsledky stanovení vlastností půd, které zásadním způsobem ovlivňují danou problematiku a jsou popsány již v kapitole literární rešerše.

5.1.1 Extrakce prvků

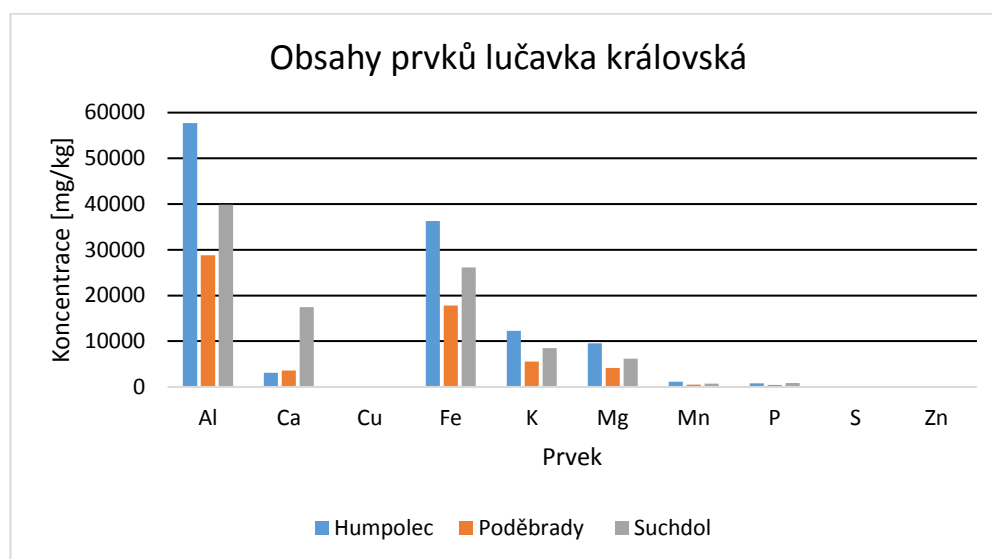
Množství všech prvků v půdách je vyjádřeno jako mg prvku na kg půdy. Měřením pomocí ICP-OES byla naměřena koncentrace mg/l, proto bylo nutné tyto výsledky přepočítat na požadované jednotky. U každé z použitých půd byla extrakce provedena ve třech opakováních, z nichž byl následně vypočítán průměrný obsah prvků ve vzorcích. Tabulky výstupních dat ICP-OES a koncentrací přepočítaných na mg/kg jsou uvedeny v příloze.

Tabulka 17 Obsah prvků stanovený lučavkou královskou (mg/kg suché půdy)

	Humpolec	Poděbrady	Suchdol
Al [mg/kg]	57717±1345	28774±1769	39842±112
Ca [mg/kg]	3080±176	3572±238	17456±399
Cu [mg/kg]	25,24±0,89	8,41±0,67	21,75±0,8
Fe [mg/kg]	36263±1789	17833±1255	26130±879
K [mg/kg]	12280±319	5569±344	8499±147
Mg [mg/kg]	9532±182	4183±320	6146±152
Mn [mg/kg]	1166±44	516±84	733±101
P [mg/kg]	817±63	447±28	839±12
S [mg/kg]	192±9	172±12	192±4
Zn [mg/kg]	110,7±2,8	60,6±4,7	121±4,4

Z daných hodnot lze odvodit, že z uvedených prvků se v půdách nachází nejvíce hliníku a železa. Nejvíce těchto prvků se v porovnání s ostatními půdami nachází v půdě ze stanoviště Humpolec, která má kyselé vlastnosti. Nejmenší obsah všech prvků byla pak nalezeno v půdě ze stanoviště Poděbrady.

Množství prvků je vyjádřeno graficky pomocí sloupového grafu vytvořeného v programu Microsoft Excel.



Obrázek 8 Obsahy prvků stanovené lučavkou královskou

5.2 Mobilní frakce prvků

Ve vodném výluhu byly optickým emisním spektrometrem s indukčně vázaným plazmatem stanoveny koncentrace jednotlivých prvků. Výsledky měření mobilní frakce prvků přepočítány na navážku sušiny půdy. Z provedených 3 opakování byl vypočítán průměrný obsah prvků ve vzorcích (mg/kg) a směrodatná odchylka, které jsou uvedeny grafy v podkapitolách (viz níže). Jednotlivé změřené a přepočítané hodnoty jsou uvedeny v příloze.

Pro jednotlivé půdy byly vytvořeny grafy závislosti prvků na koncentraci propikonazolu a pomocí programu Microsoft Excel vypočítány Pearsonovy korelační koeficienty, označeny jako r , které nabývají hodnot $<-1,1>$ a vypovídají o míře závislosti obsahu prvků na množství přidaného fungicidu.

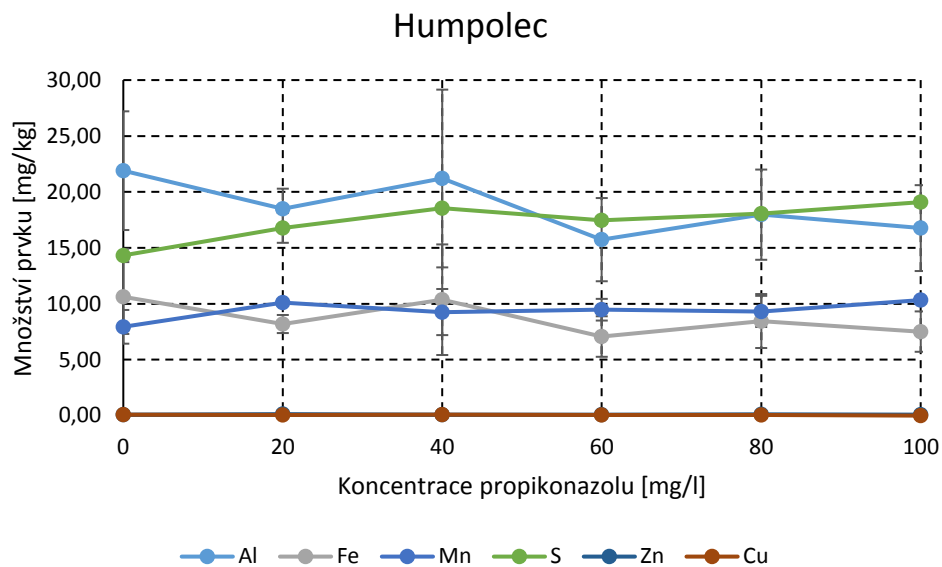
5.2.1 Humpolec

Vypočtené Pearsonovy korelační koeficienty, které udávají míru a směr závislosti hodnocených prvků na zvyšující se koncentraci propikonazolu v půdě ze stanoviště Humpolec, jsou uvedeny níže v tabulce 18.

Tabulka 18 Korelační koeficienty pro vodný výluh Humpolec

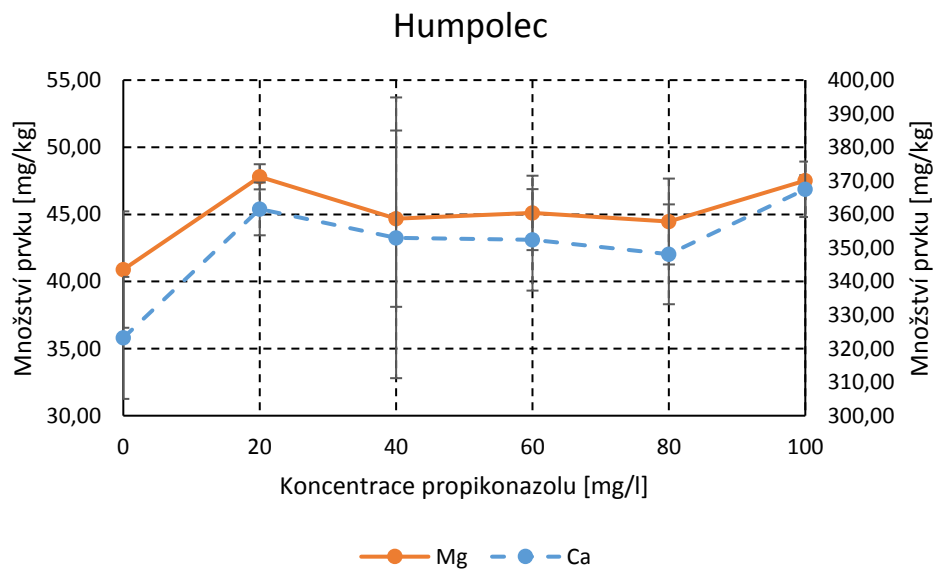
Prvek	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	S	Zn	Cu
<i>r</i>	-0,7191	0,6291	-0,6546	0,50293	0,62094	0,83499	-0,1242	-0,7906

Bylo zjištěno, že množství hliníku s přidavkem tohoto pesticidu mírně klesá. Korelační koeficient pro hliník má hodnotu $r = -0,72$, to znamená, že koncentrace repelentu měla statisticky významný vliv na množství Al. V případě vápníku se jedná o přímou úměru, přidavkem fungicidu roste množství mobilní frakce Ca v půdě. Hodnota korelačního koeficientu $r = 0,63$ vypovídá o tom, že tato korelace je silná. Železo bylo opět ovlivněno nepřímo úměrně – jeho množství klesalo se stoupajícím množstvím látky. Korelační koeficient $r = -0,65$ je hodnocen jako silná korelace. Množství hořčíku a manganu v dané půdě s přidavkem stoupá, úměra je tedy přímá a hodnoty korelačních koeficientů pro tyto prvky ($r = 0,5$ a $r = 0,62$) vypovídají spíše o střední závislosti. U síry lze opět hovořit o pozitivním ovlivnění – její množství stoupá s přidavkem látky. V případě tohoto prvku lze hovořit o velmi silné korelaci, korelační koeficient je roven $r = 0,83$. Velmi malý statisticky významný vliv měl přírůstek na množství zinku, hodnota korelačního koeficientu $r = -0,12$ vypovídá o ovlivnění množství tohoto prvku, nelze ovšem hovořit o významném ovlivnění. Posledním hodnoceným prvkem je měď. Přidavkem propikonazolu její množství ve zkoumaném vzorku klesá a hodnota $r = -0,79$ vypovídá o velmi silné korelaci s nepřímo úměrou – její množství je nepřímo úměrné množství látky. U zinku a mědi je však velmi těžké hodnotit vliv, neboť jejich množství v daném vzorku bylo těsně nad mezí detekce.



Obrázek 9 Závislost koncentrace prvků (Al, Cu, Fe, Mn, S, Zn) stanovených vodným výluhem na koncentraci propikonazolu Humpolec

Z důvodu vysokého obsahu vápníku a hořčíku byl pro přehlednost pro tyto prvky vyhotoven samostatný graf.



Obrázek 10 Závislost koncentrace prvků (Ca, Mg) stanovených vodným výluhem na koncentraci propikonazolu Humpolec

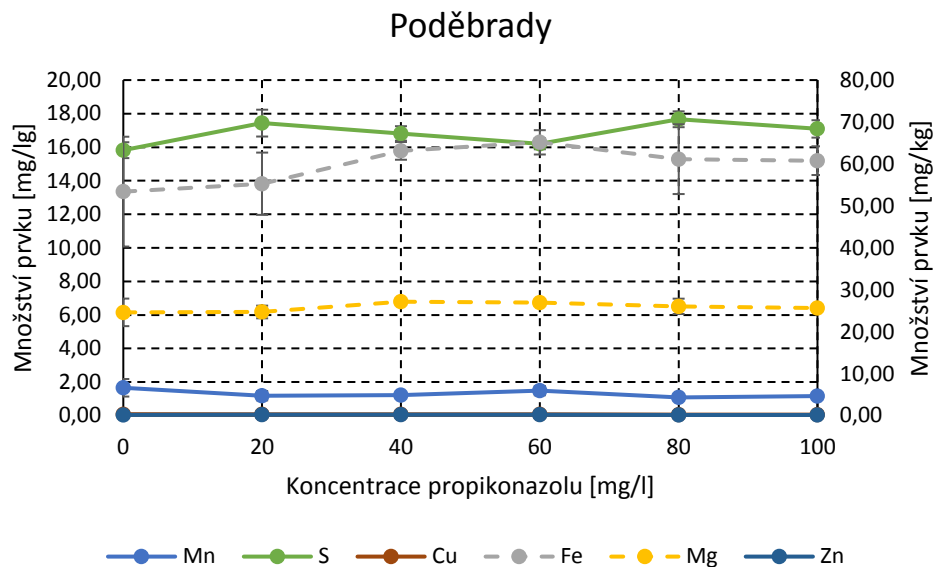
5.2.2 Poděbrady

Tabulka 19, viz níže, udává hodnoty závislosti mobilní frakce prvků, stanovených jednoduchým vodným výluhem, na zvyšující se koncentraci fungicidu. Hodnota těchto koeficientů vypovídá a směru a míře závislosti.

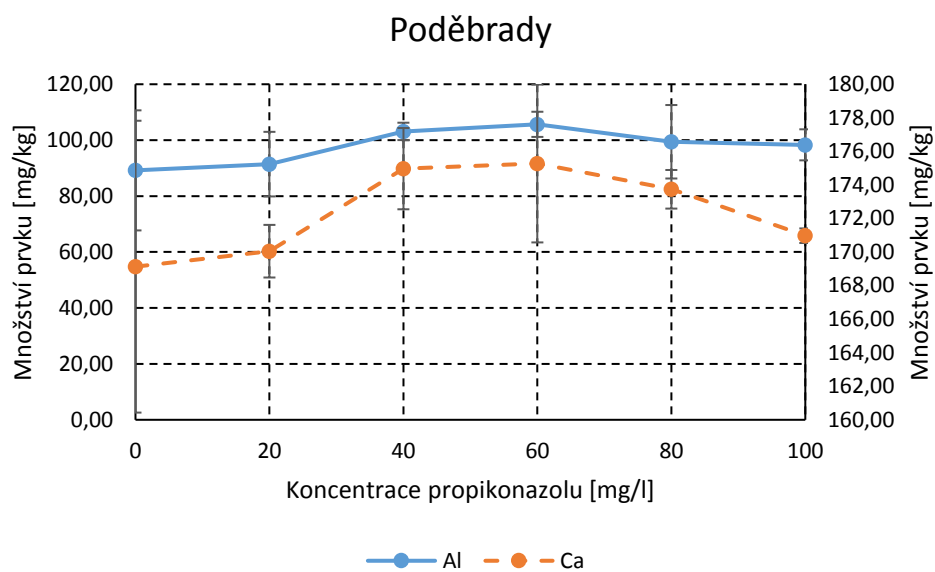
Tabulka 19 Korelační koeficienty pro vodný výluh Poděbrady

Prvek	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	S	Zn	Cu
<i>r</i>	0,599	0,417	0,663	0,441	-0,608	0,481	0,258	-0,970

Pro hliník existuje přímá úměra mezi množstvím přidaného fungicidu a koncentrací prvku v dané půdě. Přídavkem látky tedy stoupá jeho množství. Korelační koeficient $r = 0,6$ vypovídá o střední až mírně silné korelaci. Stejně lze hodnotit i ovlivnění množství dalších prvků – Ca, Fe, Mg. Jejich množství s přídavkem propikonazolu roste, jedná se o přímou úměru. U vápníku a hořčíku se jedná o střední korelaci, korelační koeficient železa vypovídá spíše o korelaci silné. Negativně ovlivněno bylo přídavkem propikonazolu množství manganu. S přídavkem látky množství prvku klesá, $r = -0,61$; korelace je tedy střední až silná. Vlivem látky naopak stoupá koncentrace síry v daném vzorku půdy. Míra ovlivnění je střední. Stejně tak stoupá koncentrace zinku, zde ovšem nelze hovořit o statisticky významném ovlivnění koncentrací látky, díky velmi nízkému korelačnímu koeficientu. Velmi významný vliv lze pozorovat u ovlivnění koncentrace mědi. Hodnota $r = -0,97$ vypovídá o velmi silné korelaci. Nelze však s jistotou říci, že tento výsledek je signifikantní, a to díky velmi malému obsahu mědi ve vzorku.



Obrázek 11 Závislost koncentrace prvků (Cu, Fe, Mg, Mn, S, Zn) stanovených vodným výluhem na koncentraci propikonazolu Poděbrady



Obrázek 12 Závislost koncentrace prvků (Al, Ca) stanovených vodným výluhem na koncentraci propikonazolu Poděbrady

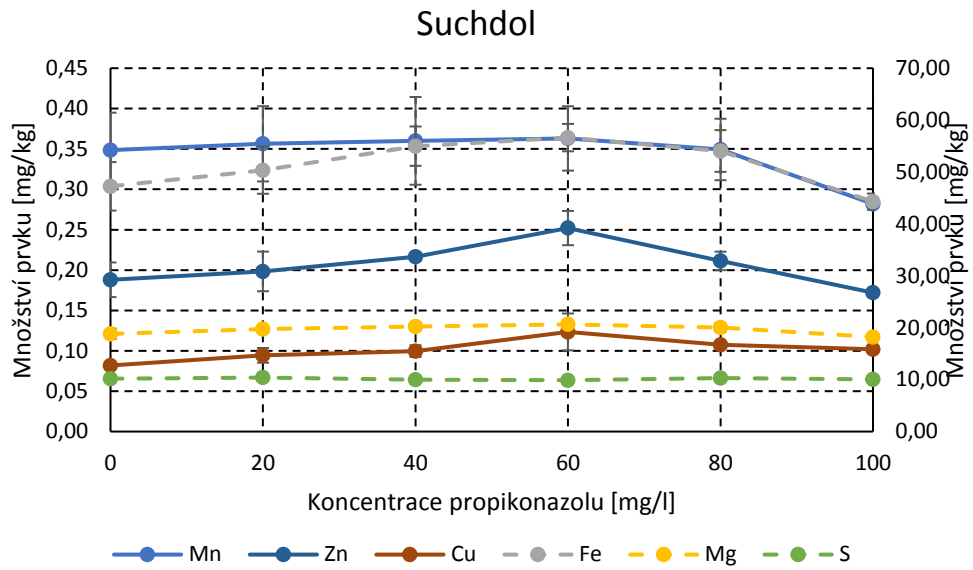
5.2.3 Suchdol

I pro poslední z analyzovaných půd byly vypočteny korelační koeficienty pro určení míry závislosti mobilní frakce prvků na zvyšující se koncentraci přidávané látky. Tyto hodnoty jsou uvedeny níže.

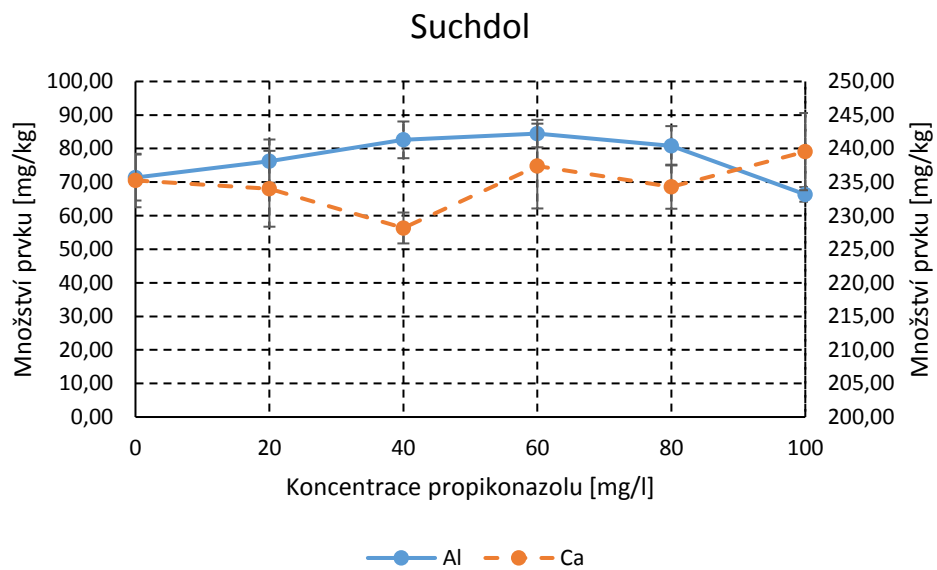
Tabulka 20 Korelační koeficienty pro vodný výluh Suchdol

Prvek	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	S	Zn	Cu
<i>r</i>	-0,07288	0,439253	-0,02189	-0,10204	-0,61248	-0,2355	-0,01099	0,630365

Hliník v půdě ze stanoviště Suchdol mírně klesá v závislosti na přidavku propikonazolu, korelační koeficient je ale velmi malý, a tak není možné hovořit o statisticky významném ovlivnění. Jako u obou předešlých půd se se zvyšující se koncentrací látky zvyšuje i obsah Ca ve vzorku, závislost je zde střední. Dalším prvkem, u kterého stoupá mobilní frakce spolu s přidavkem fungicidu, je měď. U ní lze hovořit o silné korelaci. Opět je ovšem těžké výsledky považovat za zcela jednoznačné, a to díky velmi malému obsahu tohoto prvku ve vzorku. U všech ostatních prvků, tedy Fe, Mg, Mn, S a Zn se jedná o úměru nepřímou. Jejich koncentrace je negativně ovlivněna přidavkem látky a klesá. Kromě manganu se ovšem u všech zmíněných živin jedná o velmi slabou až slabou korelaci, výsledky proto není možné považovat za jednoznačné a statisticky významný vliv látky je velmi malý. Hodnota $r = -0,61$ u Mn poukazuje na velmi silnou korelaci a lze tento výsledek považovat za signifikantní.



Obrázek 13 Závislost koncentrace prvků (Cu, Fe, Mg, Mn, S, Zn) stanovených vodným výluhem na koncentraci propikonazolu Suchdol



Obrázek 14 Závislost koncentrace prvků (Al, Ca) stanovených vodným výluhem na koncentraci propikonazolu Suchdol

5.3 Půdní sorpční experiment

Stejně jako u stanovení mobilní frakce prvků byl k analýze vzorků použit atomový emisní spektrometr. Výsledky měření bylo opět nutné přepočítat na mg/kg, aneb na požadované jednotky. Z výsledků měření byly následně vypočítány průměrné koncentrace prvků ve výluhu KNO₃ a na základě těchto výsledků vyhotoveny grafy závislosti obsahu prvků na koncentraci látky. Jednotlivé výsledky jsou opět hodnoceny pomocí Pearsonova korelačního koeficientu, který vypovídá o míře závislosti. Při zvyšujícím se množství prvků v roztoku KNO₃ klesá míra sorpce daného prvku na půdní částice. Pokud tedy toto množství vyluhovatelné pomoci soli klesá, stoupá množství vázané na půdní sorpční komplex.

5.3.1 Humpolec

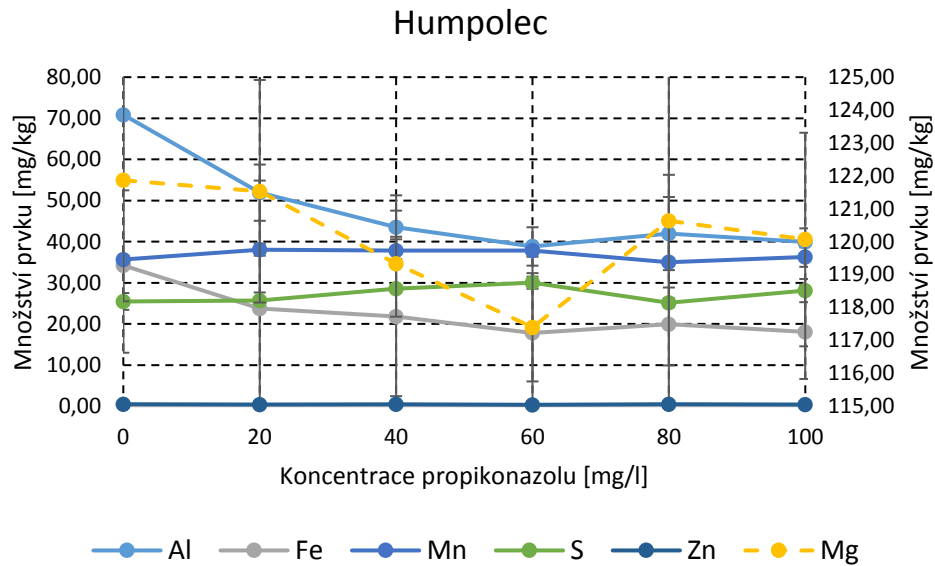
Míra závislosti mezi zvyšující se koncentrací fungicidní látky a schopností půdy vázat na půdní částice, je uvedena jako hodnoty Pearsonových korelačních koeficientů pro každý z analyzovaných prvků zvlášť.

Tabulka 21 Korelační koeficienty pro půdní sorpční experiment Humpolec

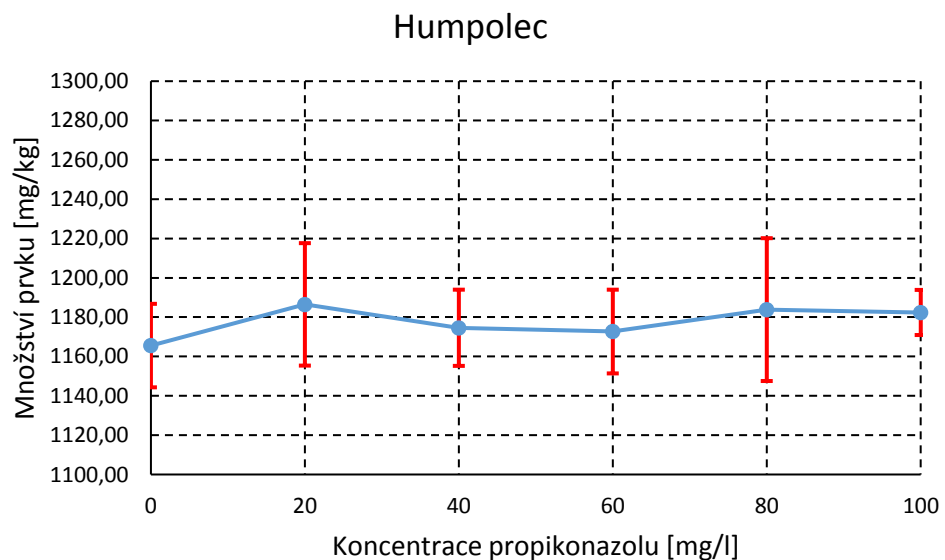
Prvek	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	S	Zn
<i>r</i>	-0,82934	0,496944	-0,83818	-0,44555	-0,25916	0,34519	-0,15421

Korelační koeficient o velikosti $r = -0,83$ pro hliník vypovídá o velmi silném ovlivnění výměnné sorpce tohoto prvku přidavkem propikonazolu. Záporná hodnota vypovídá o nepřímé úměře, tzn. že množství prvku vyluhovatelného pomoci soli klesá se stoupající koncentrací přidávané látky, což znamená zvýšenou sorpci iontů prvku na půdní částice. Vysoká hodnota koeficientu vypovídá o velmi silné korelaci. Stejně ovlivnění s velmi velkým statistickým významem lze pozorovat u železa. Vázané množství tohoto kovu opět stoupá s přidavkem látky. Dalšími prvky, které jsou přidavkem látky pozitivně ovlivněny, jsou hořčík, mangan a zinek. U prvních zmíněných prvků dochází k poklesu jejich koncentrace ve výluhu KNO₃, hodnota korelačních koeficientů vypovídá spíše o střední závislosti. Za signifikantní nelze považovat výsledky měření u zinku, korelační koeficient je velmi malý a nelze hovořit o statisticky významném výsledku. Tento fakt je pravděpodobně způsoben velmi malou koncentrací Zn ve vzorcích. Naopak, negativně ovlivněny byly přidavkem fungicidu vápník a síra. U těchto prvků

dochází k nárůstu jejich koncentrací ve výluhu solí důsledku zvyšujícího se množství přidané látky. U obou prvků se jedná o střední závislost, o čemž vypovídají hodnoty korelačních koeficientů. Pro přehlednost byl vytvořen samostatný graf pro vápník (obr. 16) z důvodu velkého obsahu tohoto prvku v analyzovaných vzorcích.



Obrázek 15 Závislost koncentrace prvků (Al, Fe, Mn, Mg, S, Zn) stanovených sorpčním experimentem na koncentraci propikonazolu Humpolec



Obrázek 16 Závislost koncentrace prvků (Ca) stanovených sorpčním experimentem na koncentraci propikonazolu Humpolec

5.3.2 Poděbrady

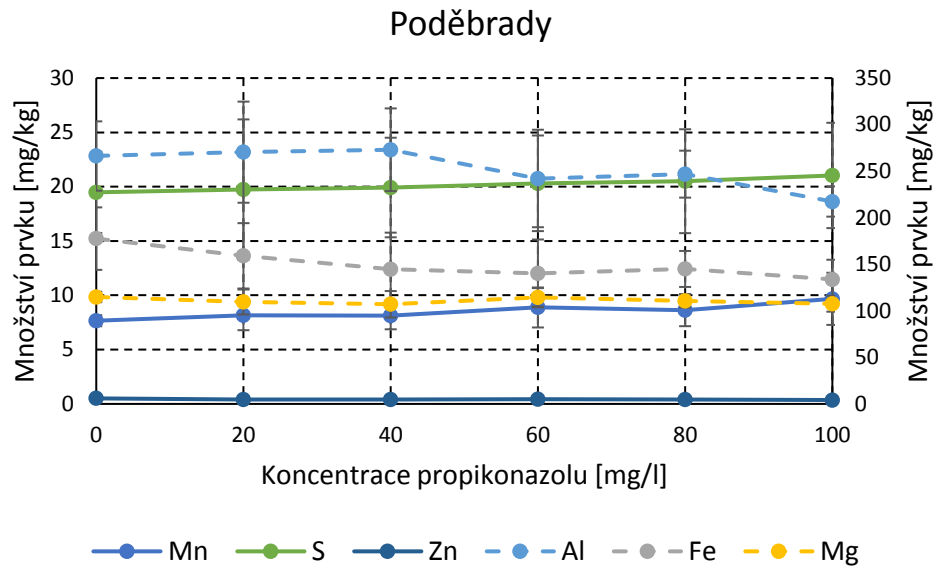
Níže uvedená tabulka 22 je souhrnem hodnot korelačních koeficientů vypočtených v případě sorpčního experimentu na půdě ze stanoviště Poděbrady. Tyto hodnoty udávají nejen míru závislosti, ale i její směr který ukazuje na výsledné ovlivnění daného prvku – tedy jestli je prvek v důsledku zvyšující se koncentrace látky lépe nebo hůře sorbován na půdní částice.

Tabulka 22 Korelační koeficienty pro půdní sorpční experiment Poděbrady

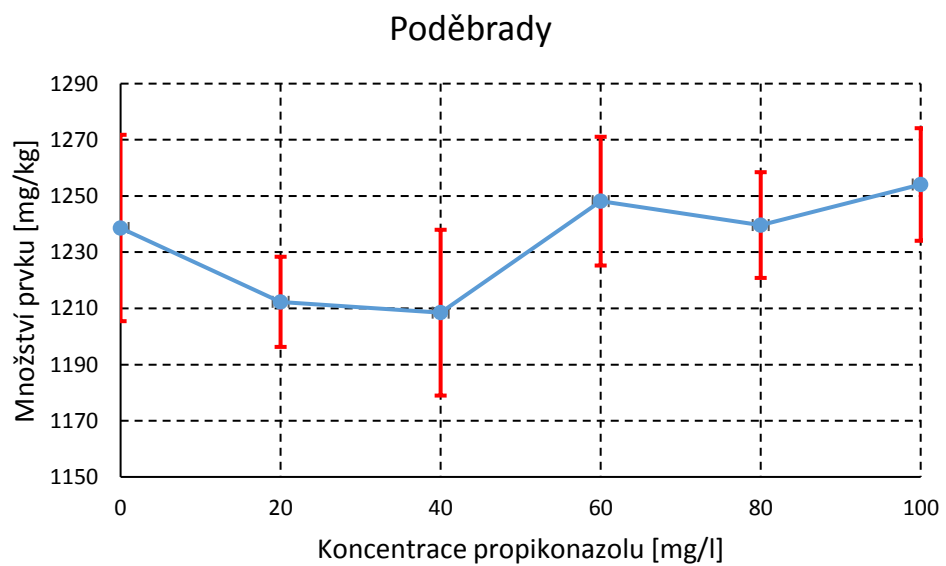
Prvek	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	S	Zn
<i>r</i>	-0,86198	0,56428	-0,89663	-0,41089	0,926865	0,987647	-0,85924

Stejně jako u předchozí půdy dochází k velkému ovlivnění množství vázaného hliníku v důsledku přidání propikonazolu. Jeho množství v roztoku KNO_3 klesá, což znamená že na půdní částice je vázáno větší množství prvku. Hodnota *r* opět vypovídá o velmi silné korelaci a tento výsledek lze považovat za průkazný. Stejně, tedy pozitivně, je ovlivněno i železo. Jeho množství, které je půda schopna vázat na koloidní částice, opět stoupá se zvyšující se koncentrací látky a hodnota koeficientu vypovídá o statisticky významném ovlivnění. Dalšími pozitivně ovlivněnými prvky jsou hořčík a zinek. V případě hořčíku se jedná spíše o střední závislost a nelze tyto výsledky považovat za průkazné. Jako v předchozích případech nelze považovat za průkazné ani výsledky měření koncentrace zinku, navzdory velmi silné korelaci, neboť koncentrace tohoto prvku se opět pohybuje nad mezí detekce. Opačně neboli negativně jsou ovlivněny vápník, mangan a síra. Hodnota $r = 0,56$ pro Ca vypovídá o střední korelaci, zatímco u dvou zbylých prvků lze hovořit o velmi významném statistickém ovlivnění. Přídavkem propikonazolu a jeho zvyšující se koncentrací klesá sorbované množství posledních 3 zmíněných prvků v analyzovaných vzorcích.

Pro vápník byl opět vyhotoven samostatný graf.



Obrázek 17 Závislost koncentrace prvků (Al, Fe, Mg, Mn, S, Zn) stanovených sorpčním experimentem na koncentraci propikonazolu Poděbrady



Obrázek 18 Závislost koncentrace prvků (Ca) stanovených sorpčním experimentem na koncentraci propikonazolu Poděbrady

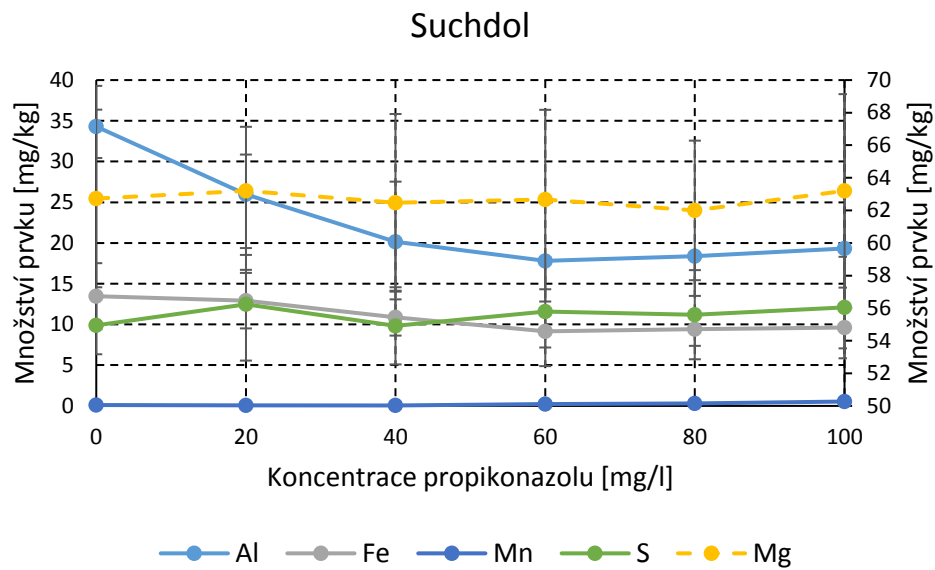
5.3.3 Suchdol

Stejně jako u předešlých hodnocení, níže uvedená tabulka 23 vypovídá o míře závislosti koncentrací jednotlivých prvků vypovídající o výměnné sorpci na zvyšující se koncentraci propikonazolu.

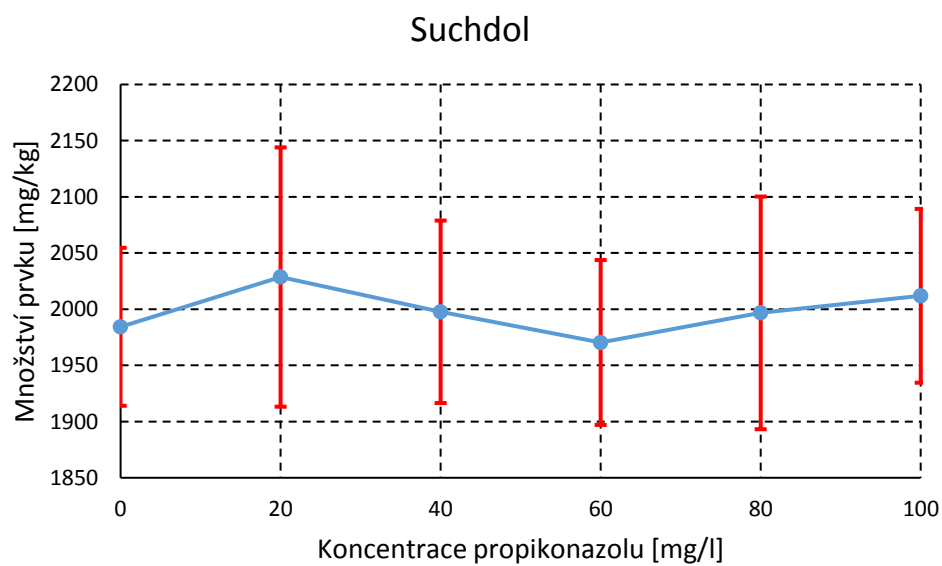
Tabulka 23 Korelační koeficienty pro půdní sorpční experiment Suchdol

Prvek	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	S	Zn
<i>r</i>	-0,83295	0,03834	-0,89614	-0,12466	0,864969	0,430457	-

U posledních z analyzovaných půd se potvrzují některé trendy viditelné již u půd předešlých. Vázané množství hliníku opět stoupá s přidavkem látky a na základě hodnoty *r* lze tento výsledek považovat za statisticky významný. Stejně tak je ovlivněno množství železa, a rovněž u tohoto prvku lze považovat výsledek za signifikantní. Stoupá i sorbovaná část hořčíku, hodnota *r* = -0,12 však vypovídá o malé statistické významnosti. Stoupá hodnota Ca, Mn a S. Vápník je přidavkem látky velmi málo ovlivněn a jeho výměnná sorpce je spíše neměnná. Síra je sice přidavkem látky ovlivněna negativně, množství sorbované na půdní částice klesá, hodnota *r* ale vypovídá spíše o střední závislosti. Mangan je z uvedených prvků ovlivněn nejvíce, hodnota korelačního koeficientu vypovídá o velmi silné závislosti vázaného množství prvku na koncentraci daného fungicidu. Potvrzuje se tak trend viditelný u půdy ze stanoviště Poděbrady. Zinek nebyl v této půdě hodnocen, protože hodnota jeho koncentrace byla pod mezí detekce a nebylo tak možné provést měření. Stejně jako u předešlých výsledků sorpčního experimentu byl pro vápník vyhotoven samostatný graf.



Obrázek 19 Závislost koncentrace prvků (Al, Fe, Mg, Mn, S, Zn) stanovených sorpčním experimentem na koncentraci propikonazolu Suchdol



Obrázek 20 Závislost koncentrace prvků (Ca) stanovených sorpčním experimentem na koncentraci propikonazolu Suchdol

5.4 DGT

Výsledky měření pomocí přístroje ICP-OES bylo nejdříve nutné přepočítat dle daných vzorců, které jsou dané pro použití metody DGT (tyto vzorce jsou uvedeny v kapitole „Materiál a metodika“). Nejdříve byly vypočteny průměry ze 2 provedených měření, které byly následně převedeny na $\mu\text{g/l}$. Přepočet na tyto jednotky sloužil pouze k dosazení čísel do daného vzorce tak, aby biodostupné množství prvku bylo vypočteno v požadovaných jednotkách (zde mg/l). Z výsledných hodnot byly opět pomocí programu Microsoft Excel vypočteny Pearsonovy korelační koeficienty, jakožto ukazatelé závislosti biodostupného množství prvku na zvyšující se koncentraci látky. Zároveň byly v tomto programu vyhotoveny grafy, ze kterých je možné sledovat trend jednotlivých prvků. Výsledky jsou opět prezentovány pro každou z analyzovaných půd zvlášť. Jelikož hodnoty difúzních koeficientů D existují jen pro některé prvky, jsou ve výsledcích uvedeny jen 4 prvky u kterých bylo možné vypočítat výslednou hodnotu biopřístupného množství.

5.4.1 Humpolec

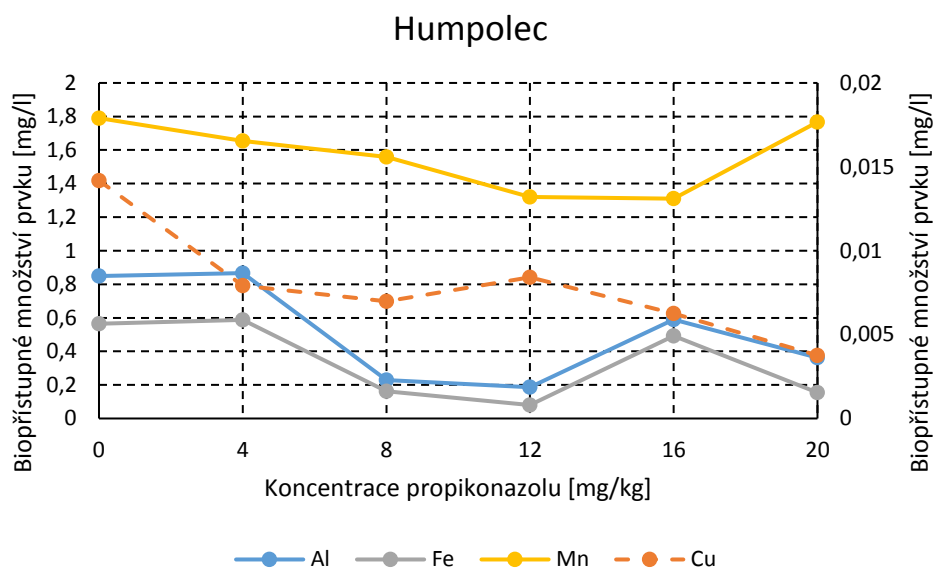
Po vypočtení daného množství prvku, které je biodostupné pro rostliny, byly opět vypočteny korelační koeficienty udávající míru závislosti této dostupnosti na zvyšující se koncentraci propikonazolu. Tyto hodnoty, vypočítané pro prvky z analyzované půdy ze stanoviště Humpolec, jsou uvedeny v tabulce 24.

Tabulka 24 Korelační koeficienty pro DGT Humpolec

Prvek	Al	Cu	Fe	Mn
r	-0,58543	-0,85612	-0,55687	-0,35109

Na základě vypočtených korelačních koeficientů lze říci, že biodostupné množství všech uvedených prvků je negativně ovlivněno zvyšujícím se množstvím fungicidu. U hliníku, s výsledným korelačním koeficientem $r = -0,59$ se jedná spíše o střední závislost. Stejně tak je tomu u železa, hodnota r je v podstatě stejně vysoká, jako u již zmíněného hliníku. Velmi nízká hodnota r se objevuje u mědi – je možné říci, že tento prvek je statisticky velmi ovlivněn koncentrací přidané látky. Posledním prvkem, u kterého bylo možné vypočítat jeho biodostupné množství, je mangan. Hodnota $r = -0,35$ je blíž 0, než u ostatních prvků. Je proto možné říci, že

existuje závislost mezi koncentrací přidání látky a množstvím tohoto prvku, které je dostupné pro rostliny, ale hovořit o statisticky významném výsledku. Pro všechny uvedené prvky byl vyhotoven jeden souhrnný graf, ve kterém lze pozorovat trend prvků. Ten je uveden níže.



Obrázek 21 Závislost biopřístupného množství prvku na koncentraci propikonazolu
Humpolec

5.4.2 Poděbrady

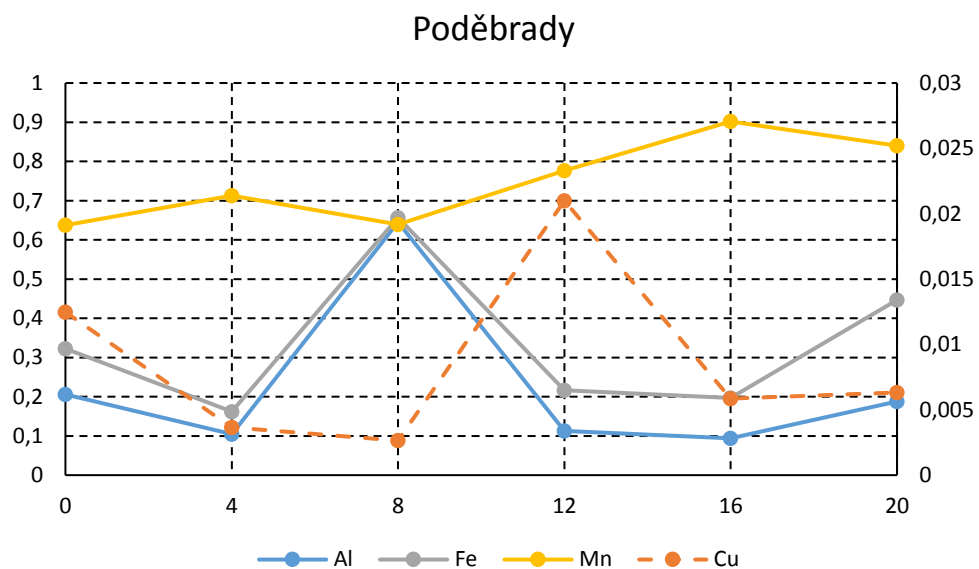
Tabulka 25, viz níže, opět udává směr a míru závislosti biodostupného množství uvedených živin v půdě ze stanoviště Poděbrady na koncentraci fungicidu pro tyto analýzy použitého.

Tabulka 25 Korelační koeficienty pro DGT Poděbrady

Prvek	Al	Cu	Fe	Mn
r	-0,16646	-0,04507	0,080173	0,852277

U půdy ze stanoviště Poděbrady je možné pozorovat zcela jiné trendy než u půdy předchozí. Přídavkem propikonazolu jsou negativně ovlivněny pouze hliník a měď a ani u jednoho z prvků nelze na základě korelačních koeficientů hovořit o statisticky významném výsledku. Hodnota r u mědi je v podstatě nulová a z tohoto důvodu nelze výsledek považovat

za relevantní. V případě hliníku se na základě hodnoty $r = -0,17$ jedná o větší ovlivnění, opět však nelze tento výsledek pokládat za zcela signifikantní a bylo by vhodné provést další měření. Opačný trend, tedy stoupající, lze sledovat u železa a manganu. Velmi nízká hodnota koeficientu u železa však opět vypovídá o výsledku, na jehož základech nelze vytvářet jednoznačný závěr. Ovlivnění množství biodostupné manganu přidavkem látky lze však považovat za velmi prokazující. Hodnota $r = 0,85$ je velmi blízká číslu 1, závislost je tedy velmi silná. Opět byl pomocí programu Microsoft excel vyhotoven společná graf pro všechny prvky, viz níže.



Obrázek 22 Závislost biopřístupného množství prvku na koncentraci propikonazolu
Poděbrady

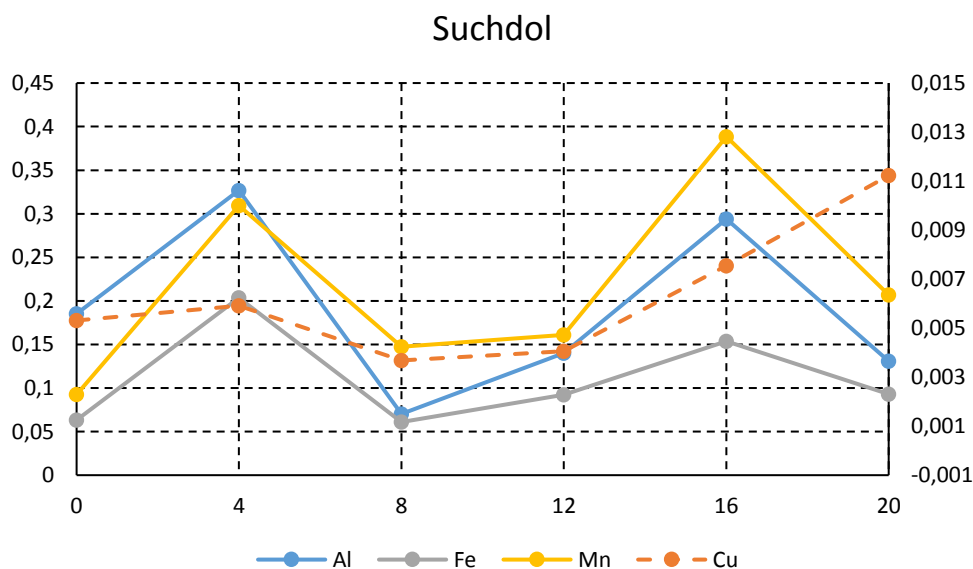
5.4.3 Suchdol

Stejně jako u předešlých hodnocení ovlivnění biodostupnosti prvků na použitých půdách, byly i pro poslední provedené měření vypočteny korelačního koeficienty. Tedy z množství živin, které byly dle daných vzorců určeny, byla následně odvozena míra závislosti této frakce prvků na množství přidaného fungicidu.

Tabulka 26 Korelační koeficienty pro DGT Suchdol

Prvek	Al	Cu	Fe	Mn
<i>r</i>	-0,16074	0,668055	0,030264	0,396423

V případě půdy ze stanoviště Suchdol je opět možné pozorovat zcela jiné trendy než u půd z ostatních stanovišť. Jediným negativně ovlivněným prvkem je zde hliník, u kterého však nelze hovořit o zcela signifikantním výsledku na základě hodnoty korelačního koeficientu. Všechny ostatní posuzované prvky jsou přidavkem fungicidní látky ovlivněny spíše pozitivně a jejich množství s přidavkem látky stoupá. Nejnižší ovlivnění lze pozorovat u železa a nelze hovořit o statisticky významném výsledku. Proto není možné u tohoto prvku vytvářet jednoznačné závěry a bylo by vhodné provést opakované měření. Vyšší hodnoty nabývá korelační koeficient v případě manganu. Závislost je spíše střední a výsledek tak opět nelze považovat za zcela prokazatelný. Měď je, jakožto poslední pozorovaný prvek, ovlivněna nejvíce ze všech uvedených živin. Její množství biodostupné pro rostliny stoupá s přidavkem propikonazolu a jedná se spíše o střední závislost. Stejně jako u předešlých vzorků byl opět vyhotoven společný graf všech prvků, ze kterého lze pozorovat trend ovlivnění živin přidavkem dané látky.

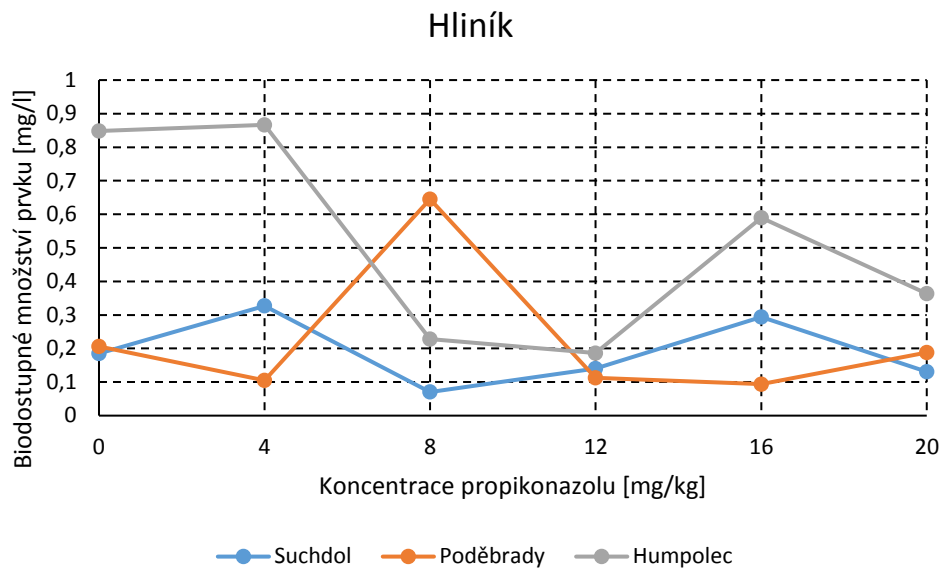


Obrázek 23 Závislost biopřístupného množství prvku na koncentraci propikonazolu
Suchdol

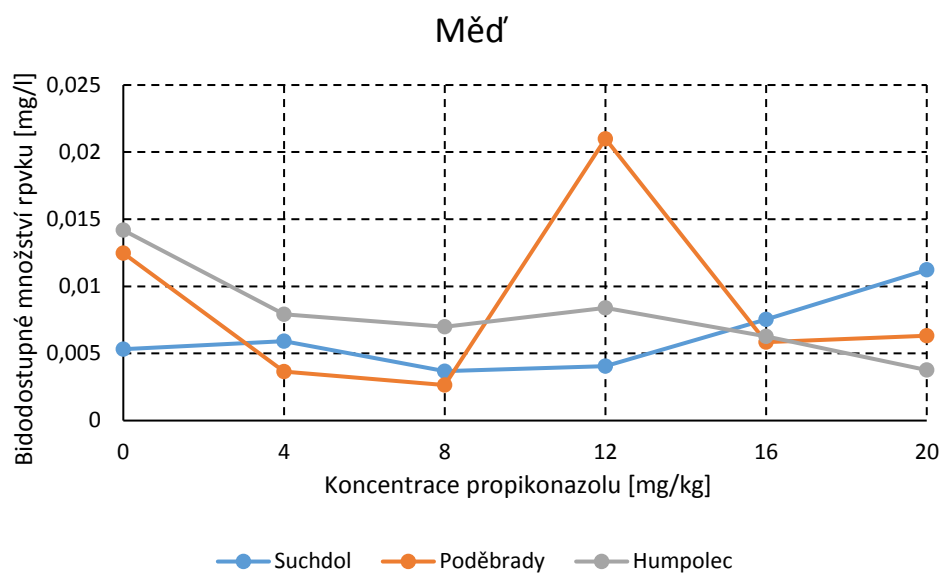
5.4.4 Porovnání výsledků DGT

Na základě zcela rozdílných výsledných hodnot korelačních koeficientů pro každý hodnocený prvek, byl vyvozen závěr, že na mobilitu má zcela zásadní vliv použitá půda, přesněji její vlastnosti. Jelikož by statistické šetření v případě techniky difúzního gradientu nebylo přesné a zcela relevantní z důvodu malého počtu provedených měření, bylo provedeno alespoň jednoduché porovnání chování jednotlivých prvků na použitých půdách. Pro každý ze 4 analyzovaných prvků byl vytvořen graf, který vypovídá o jeho chování na rozdílných půdách. Tyto grafy jsou uvedeny níže a chování prvků je jednoduše popsáno.

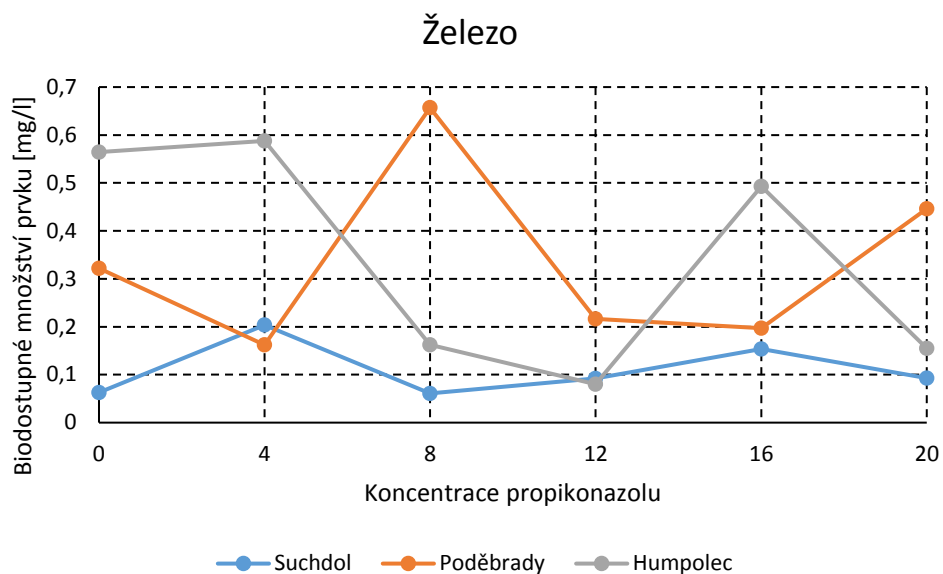
Z grafu (obrázek 24), a i na základě korelačních koeficientů, lze usoudit že hliník je v případě všech půd přidavkem látky ovlivněn spíše negativně a jeho koncentrace postupně klesá. K největšímu propadu pak dochází u půdy ze stanoviště Humpolec, která má kyselé pH. Další dvě použité půdy mají pH neutrální až zásadité a je tak možné předpokládat, že právě pH má velký vliv na biodostupné množství hliníku v půdách ovlivněné přítomností fungicidu. Stejný rozdíl lze pozorovat i u mědi, viz obrázek 25. V případě kyselého prostředí její biodostupné množství klesá, zatímco v prostředí zásaditém (půda ze stanoviště Suchdol) je toto množství ovlivněno spíše pozitivně. Výsledky těchto měření a stanovení biodostupného množství mědi v závislosti na koncentraci přidávané látky ovšem není možné, stejně jako u předchozích analýz, považovat za zcela průkazné, neboť ve všech použitých půdách se tento prvek vyskytoval ve velmi malých koncentracích, které hraničily s mezí detekce použitých přístrojů. Železo je opět nejvíce ovlivněno v kyselém prostředí a jeho množství s přidavkem látky signifikantně klesá. I v případě posledního prvku, manganu, lze pozorovat jiný průběh křivky vyjadřující biodostupné množství právě na půdě s kyselým pH. Lze tedy stanovit závěr, že kromě vlastností prvků a dané látky mají na ovlivnění vliv i půdní vlastnosti, dle výsledku především pH půdy.



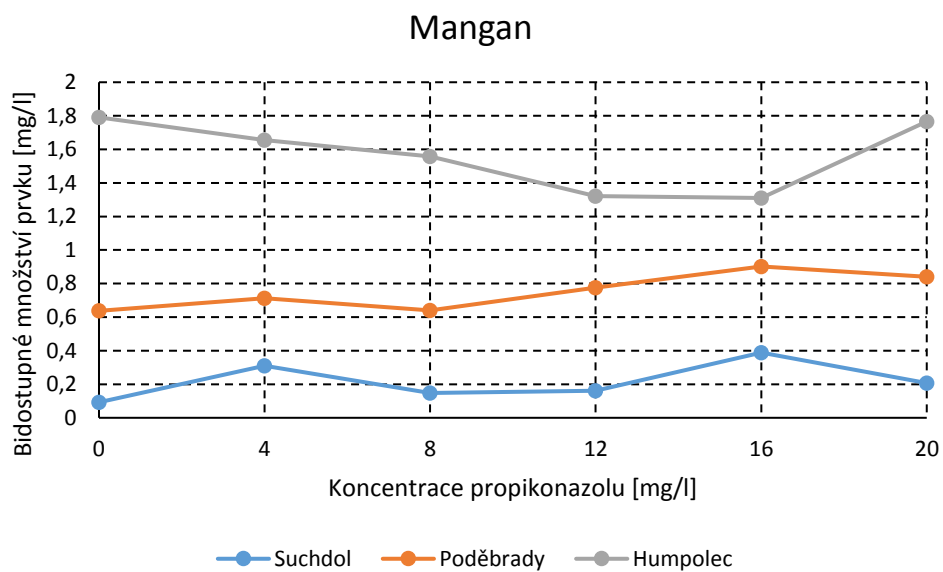
Obrázek 24 Závislost koncentrace biodostupného hliníku na obsahu propikonazolu v půdě



Obrázek 2 Závislost koncentrace biodostupné mědi na obsahu propikonazolu v půdě



Obrázek 26 Závislost koncentrace biodostupného železa na obsahu propikonazolu v půdě



Obrázek 27 Závislost koncentrace biodostupného manganu na obsahu propikonazolu v půdě

5.5 Statistické šetření

Včetně jednoduchého hodnocení výsledků bylo provedeno statistické šetření pro 2 z použitých metod. Okolnosti a data použité pro danou statistickou analýzu jsou vždy uvedeny u jednotlivých metod zvlášť, viz níže.

5.5.1 Mobilní frakce prvků

Při statistickém šetření v rámci mobilní frakce prvků byl hodnocen vliv jednotlivých použitých půd na chování každého z posuzovaných prvků. Výsledkem této analýzy je porovnání chování jednotlivých prvků v rozdílných půdách při zvyšující se koncentraci fungicidní látky. Pro zpracování dat byl použit program Microsoft Excel a vytvořena dvoufaktorová anova s opakováním.

Podstatou dvoufaktorové analýzy rozptylů je zkoumání vlivu dvou různých faktorů (A na i úrovních a B na j úrovních) na výsledek. Faktor A zde zastupuje koncentrace přidaného fungicidy na 6 úrovních, zatímco faktor B je zde zastoupen jednotlivými půdami (3 úrovně). To znamená, že byl sledován vliv dvou na sobě nezávislých proměnných na třetí, závislou proměnnou. Nulová hypotéza H_0 a alternativní hypotéza H_1 pro dané posuzování při hladině významnosti $\alpha = 0,05$ je pak formulována následovně:

H_0^B : Faktor B neovlivňuje sledovanou veličinu a platí $\mu_{B1} = \mu_{B2} = \mu_{B3}$

H_1^B : Faktor B ovlivňuje sledovanou veličinu.

Sledovaným faktorem je faktor B , který značí jednotlivé půdy rozdílných vlastností. Výsledkem statistického šetření je tak posouzení vlivů vlastností půd na chování daného prvku. Pokud výsledná hodnota p bude větší než zvolená α , je nulová hypotéza přijata. V opačném případě je přijímána hypotéza alternativní. U všech hodnocených prvků je nulová i alternativní hypotéza shodná – pro nulovou hypotézu platí, že půda neovlivňuje chování prvků z čehož vyplývá, že pokud bude tato nulová hypotéza zamítnuta, je přijímána hypotéza alternativní, která říká, že vliv půdy je významný. Pro každý prvek je uvedena tabulky anovy, ve které je červeným písmem zvýrazněna sledovaná hodnota p . Jelikož u mědi a zinku nebyly výsledky měření zcela potvrzeny v důsledku nízkých koncentrací, nebylo pro zmíněné 2 prvky provedeno statistické šetření.

5.5.1.1 Hliník

Tabulka 27 Anova hliník – mobilní frakce

Zdroj variability	SS	Rozdíl	MS	F	Hodnota	
					P	F krit
Výběr	676,4193	5	135,2839	1,422848	0,239567	2,477169
Sloupce	60636,69	2	30318,35	318,8732	1,26E-23	3,259446
Interakce	779,1963	10	77,91963	0,81952	0,612304	2,106054
Dohromady	3422,867	36	95,07963			
Celkem	65515,18	53				

Sledovaná hodnota p při hladině významnosti $\alpha = 0,05$ je menší než zvolená α , v důsledku tohoto výsledku nepřijímáme nulovou hypotézu H_0^B a je přijímána alternativní hypotéza H_1^B . To znamená, že faktor půdy má vliv na výslednou koncentraci hliníku. Velmi nízké číslo pak udává, že chování prvku v jednotlivých půdách je zcela rozdílné a vlastnosti půdy mají z velké části vliv na to, jaké následky bude mít právě zvyšující se koncentrace přidávaného fungicidu.

5.5.1.2 Vápník

Tabulka 28 Anova vápník – mobilní frakce

Zdroj variability	SS	Rozdíl	MS	F	Hodnota	
					P	F krit
Výběr	1442,138	5	288,4275	1,191433	0,332773	2,477169
Sloupce	295778,5	2	147889,2	610,899	1,66E-28	3,259446
Interakce	2401,745	10	240,1745	0,99211	0,46791	2,106054
Dohromady	8715,046	36	242,0846			
Celkem	308337,4	53				

Na základě velmi nízké hodnoty p při zvolené hladině významnosti $\alpha = 0,05$ lze opět vyvrátit nulovou hypotézu H_0^B . Tedy ovlivnění mobilní frakce vápníku je zcela jiné u každé z použitých půd. Opět se tak potvrzuje výrok, který tvrdí, že k ovlivnění prvku nedochází jen přidáním látky, ale toto ovlivnění z velké části závisí i na vlastnostech půd.

5.5.1.3 Železo

Tabulka 29 Anova železo – mobilní frakce

<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota</i>	
					<i>P</i>	<i>F krit</i>
Výběr	332,1711	5	66,43422	1,7666	0,144658	2,477169
Sloupce	26981,65	2	13490,82	358,7442	1,68E-24	3,259446
Interakce	359,4989	10	35,94989	0,955969	0,496637	2,106054
Dohromady	1353,805	36	37,60569			
Celkem	29027,12	53				

Stejně jako u předešlých prvků lze u železa vyvrátit nulovou hypotézu. To znamená, že opět přijímáme alternativní hypotézu H_1^B – hodnota p nabývá čísla o několik řádů menšího, než zvolená a použitá hladina významnosti $\alpha = 0,05$. Na základě tohoto výsledku je tedy možné znovu říci, že chování prvku z velké části závisí na fyzikálních a chemických vlastnostech půdy.

5.5.1.4 Hořčík

Tabulka 30 Anova hořčík – mobilní frakce

<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota</i>	
					<i>P</i>	<i>F krit</i>
Výběr	48,83926	5	9,767852	1,152727	0,35111	2,477169
Sloupce	6340,475	2	3170,237	374,1271	8,19E-25	3,259446
Interakce	75,33192	10	7,533192	0,889009	0,552184	2,106054
Dohromady	305,0529	36	8,473691			
Celkem	6769,699	53				

V případě hořčíku opět pozorujeme stejné výsledky jako u prvků již zmíněných a hodnocených. Výsledná hodnota p je zřetelně menší, než zvolená hladina významnosti $\alpha = 0,05$. Opět tak dochází k vyvrácení nulové hypotézy H_0^B a k potvrzení hypotézy alternativní. Ta opět říká, že k ovlivnění prvku dochází z velké části i na základě půdních vlastností.

5.5.1.5 Mangan

Tabulka 31 Anova mangan – mobilní frakce

<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota</i>	
					<i>P</i>	<i>F krit</i>
Výběr	12,33843	5	2,467685	0,604775	0,696616	2,477169
Sloupce	753,81	2	376,905	92,37105	6,66E-15	3,259446
Interakce	21,01398	10	2,101398	0,515006	0,868153	2,106054
Dohromady	146,8921	36	4,080337			
Celkem	934,0546	53				

V případě manganu je opět zamítnuta nulová hypotéza a dochází k přijetí hypotézy alternativní. Výsledek je proto stejný jako u již hodnocených prvků.

5.5.1.6 Síra

Tabulka 32 Anova síra – mobilní frakce

<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota</i>	
					<i>P</i>	<i>F krit</i>
Výběr	24,40411	5	4,880823	12,49604	4,56E-07	2,477169
Sloupce	586,8655	2	293,4327	751,2558	4,42E-30	3,259446
Interakce	27,0197	10	2,70197	6,917668	6,37E-06	2,106054
Dohromady	14,06123	36	0,39059			
Celkem	652,3505	53				

I u posledního z hodnocených prvků, síry, lze pozorovat stejný výsledek statistického šetření. Hodnota p opět nabývá čísla o několik řádů menšího, než zvolená hladina významnosti $\alpha = 0,05$. Stejně jako u předešlých posouzení dochází k zamítnutí nulové hypotézy H_0^B a tím pádem je přijímána hypotéza alternativní.

5.5.2 Půdní sorpční experiment

Stejně jako bylo statistické šetření provedeno pro mobilní frakci, bylo vyhotoveno i pro půdní sorpční experiment. Opět je tak posuzován vliv nejen koncentrace dané látky, v tomto případě propikonazolu, ale i vliv půdních vlastností. K posouzení tohoto vlivu dochází na základě rozdílných charakteristik daných půd. Proto byla, stejně jako u předešlého šetření, opakovaně použita dvoufaktorová anova s opakováním. Nulová a alternativní hypotéza je shodná s hypotézami již uvedenými v rámci posuzování vlivů na mobilní frakci prvků, proto je znovu neuvádím. Zároveň není nutné do výsledků vkládat jednotlivé anovy, neboť je jejich princip stejný, jako u předešlé analýzy. Proto níže uvádím pouze souhrnnou tabulku hodnot p při zvolené hladině významnosti $\alpha = 0,05$ pro faktor B , kterým je opět faktor půdy. Pro zinek nebylo možné tuto analýzu provést, neboť nebyl u jedné z půd vůbec změřen, jelikož jeho koncentrace byla zřejmě pod mezí detekce použitého přístroje ICP-OES.

Tabulka 33 Výsledné hodnoty p pro faktor půdy

Prvek	Hodnota p
Al	4,6379E-67
Ca	1,1066E-76
Fe	1,6302E-55
Mg	5,74E-54
Mn	5,894E-98
S	5,7463E-26

U všech z hodnocených prvků nabývá hodnota p zdatelně menšího čísla, než je zvolená hladina významnosti $\alpha = 0,05$. Proto pro všech 6 hodnocených prvků zamítám nulovou hypotézu H_0^B a přijímám hypotézu alternativní H_1^B . U všech prvků tak dochází k ovlivnění sorpce na půdní koloidní částice nejen v důsledku přídavku použité látky, jak již bylo zhodnoceno ve výsledcích samotného půdního sorpčního experimentu, ale zdatelný vliv mají na tento proces i půdní vlastnosti, mezi něž lze zařadit například pH, množství organické složky a další. Největší rozdíl mezi tím, jak se prvek chová na jednotlivých půdách, lze pozorovat v případě manganu, u něhož je hodnota p nejmenší ze všech uvedených prvků.

6 Diskuze

Výsledky diplomová práce a jejich hodnocení jsou diskutovány ve 2 oblastech, podle počátečních cílů a hypotéz. Bylo velmi obtížné diskutovat samotné výsledky této práce s jinými autory, neboť je publikováno velice málo výzkumů, které se zabývají podobným výzkumem.

6.1 Vliv na sorpční schopnost půdy a mobilní frakci prvků

V literární rešerši byla vysvětlena popsána schopnost půdy vázat na své částice ionty prvků a sloužit tak i jako zásobíště těchto prvků pro rostliny. Dle výsledků lze učinit závěr, že počáteční hypotéza, která říká, že v důsledku přidavku látky je ovlivněna sorpce prvků v půdě, byla potvrzena. Nelze samozřejmě jednotně říci, jestli je toto ovlivnění negativní nebo pozitivní, jelikož každý z prvků byl ve výsledku sorbován zcela jinak. S problematikou sorpce velice úzce souvisí i mobilní frakce prvků v půdě. Jedná se o takové množství prvků v půdě, které není vázané na půdní částice. V uzavřeném systému se se zvýšenou půdní sorpcí sníží množství volných iontů v půdě, které je možné určit jednoduchým vodným výluhem. Dá se předpokládat, že bude mobilní (vodorozpustná) frakce ovlivněna množstvím výměnně sorbovaných prvků v půdě. Z tohoto důvodu jsou výsledky těchto dvou analýz diskutovány dohromady.

Jelikož nebyly nalezeny žádné studie, které by se zabývaly problémem ovlivnění sorpce prvků na koloidní částice půdy s použitím stejné, či podobné metody, nebylo možné výsledky této práce diskutovat s již existujícími závěry. V této kapitole se tak pokusím alespoň osvětlit, proč mohly být učiněny právě dané výsledky.

Sorpce hliníku na půdní částice stoupá v případě všech půd, bez ohledu na pH. Je tak možné předpokládat, že propikonazol zvyšuje v případě tohoto kovu schopnost sorpce na částice půdy. Zároveň v kyselém i v zásaditém prostředí klesá množství prvku vyluhovatelného pomocí H_2O . Potvrzuje se tak předpoklad, že čím více iontů je výměnně vázaných na částice půdy, tím méně volných iontů se v půdě nachází a přidavkem látky pravděpodobně dochází ke stabilizaci daných prvků. Zcela opačný jev bylo možné pozorovat u půdy s neutrálním pH. Právě zde došlo jak ke zvýšení sorbovaného množství prvku, tak ke zvýšení volných iontů v půdě. Je možné, že v neutrálním prostředí dochází k stabilizaci elektrolytem a je zde zvýšená sorpce iontů na půdu.

Zcela opačný trend byl pozorován u vápníku. V důsledku přidavku triazolu byla snížena schopnost sorpce prvku v půdě a zároveň se zvýšilo množství volných iontů. U všech ze 3 použitých půd byly tyto výsledky stejné a dá se tedy předpokládat, že propikonazol má na sorpci vápníku v půdě pozitivní vliv, a to bez ohledu na půdní vlastnosti a pH. To značí, že v přítomnosti triazolu se vápník lépe rozpouští do roztoku, což může být způsobeno chelatací prvku do rozpustných solí.

Stejně výsledky, jako u hliníku byly pozorovány i u dalšího kovu, železa, došlo ke zvýšení sorbovaného množství prvku na půdní částice a ke snížení množství volných iontů v půdě. V neutrálním prostředí však byly opět učiněny opačné výsledky, než by se dalo předpokládat. Množství prvku vázaného na koloidní částice stoupl a stejně tak se zvýšilo množství volných iontů v půdě. Výměnná sorpce nebyla ovlivněna pravděpodobně v důsledku silných vazebných sil iontů tohoto prvku na půdní částice.

Hořčík byl v zásaditém prostředí v přítomnosti triazolu stabilizován a vznikla tak silná sorpce tohoto prvku na půdní částice v důsledku které došlo ke snížení mobilní frakce prvků. Se snižujícím se pH opět vzrostlo množství prvku vázaného na půdní částice, došlo však i k nárůstu volných iontů v roztoku. Možným vysvětlením je stabilizace elektrolytem a zvýšení sorpce prvku na půdu.

Množství sorbovaného manganu stoupl pouze v případě kyselého prostředí a zároveň opět stoupl množství tohoto prvku volně mobilního v půdě. Opět je tedy možným vysvětlením stabilizace elektrolytem. Se zvyšujícím se pH došlo ke snížení výměnné sorpce a zároveň však došlo ke snížení množství volných iontů v roztoku. Je tedy možné, že mangan tvoří s triazolou komplexy, jejich povaha a vznik nejsou zcela jasné.

Síra byla v důsledku přidavku látky méně vázaná na půdu, bez ohledu na pH. Lze tedy předpokládat, že v přítomnosti triazolu dochází k narušení vazby mezi ionty síry a půdními částicemi a síra je přidavkem fungicidu lépe rozpustná.

V případě zinku a mědi nebyly vyvozeny závěry, které by bylo možné prezentovat, jelikož ve všech analyzovaných půdách bylo množství těchto prvků velmi nízké. Bylo by tak vhodné zopakovat dané analýzy s půdami, které jsou na tyto živiny bohatší. Právě problematikou tvorby komplexů v přítomnosti fungicidu ze stejné látky se již zabývaly dřívější studie. Bylo dokázáno, že skupina triazolů se vyznačuje silnou afinitou k některým kationtům, zejména k mědi (Jaklová Dyrtrtová et al. 2014; Jakl et al. 2017).

6.2 Vliv na biopřístupnost prvků

Množství prvků, které bude pro rostliny dostupné a budou je moci čerpat z půdy, je závislé na mnoha faktorech. Mezi tyto patří i popsané půdní vlastnosti, jako pH, sorpční kapacita půdy, či obsah organické hmoty. Samotný proces, kdy rostlina přijímá živiny z půdy je ovlivněn i dalšími hodnotami, jako je druh samotné rostliny či klimatické podmínky, ve kterých se nachází.

Pomocí techniky DGT, která je založena na difúzním pohybu látek, tedy na pohybu látek z prostředí s větší koncentrací do prostředí s koncentrací nižší, bylo stanoveno potenciální biodostupné množství daných prvků pro rostliny. Chování jednotlivých živin v půdě a přístupnost těchto látek pro rostlinu je ovlivněno nejen zmíněnými vlastnostmi půdy a rostliny, ale z velké části záleží i na formě, v jaké se prvek v půdě vyskytuje.

Přídavkem triazolového fungicidu byl zkoumán vliv na biodostupné množství těchto prvků pro rostliny. Nebylo však možné učinit jednotný závěr, neboť jak bylo zjištěno, zásadní vliv na biodostupné množství prvků měl nejen již zmiňovaný fungicid, ale také pH.

. V kyselém prostředí došlo k negativnímu ovlivnění všech hodnocených prvků stanovitelných technikou DGT. U všech 4 prvků došlo ke snížení jejich biodostupného množství. Tento fakt bude pravděpodobně způsoben tvorbou stabilních komplexů, které mají větší velikost a nejsou tak stanovitelné použitou technikou.

V neutrálním prostředí došlo k negativnímu ovlivnění hliníku a mědi. V případě mědi však nelze považovat výsledky za jednoznačné, neboť koncentrace tohoto prvku v použitých půdách byla velmi nízká. Pozitivně však byla ovlivněna biodostupná část železa a manganu. Je tedy možné, že se zvyšujícím se pH klesá míra ovlivnění prvků triazolovým fungicidem.

Kromě hliníku byly v zásaditém prostředí ovlivněny všechny prvky pozitivně a množství, které je dostupné pro kořeny rostlin, stoupl.

Na základě těchto závěrů lze předpokládat, že propikonazol že v důsledku lepší rozpustnosti propikonazolu v kyselém prostředí dochází k tvorbě komplexů s prvky přítomnými v půdě a ty tak nejsou následně dostupné pro rostliny. Problematikou vzniku komplexů v půdě v přítomnosti ligandů se zabývají již Jaklová-Dytrtová et al. (2009), kteří

říkají, že se zvyšujícím se množstvím ligandů v půdním roztoku klesá míra zachycení některých prvků pomocí techniky DGT. Se zvyšujícím se pH dochází ke snížení míry ovlivnění a spíše ke stabilizaci prvků v půdě. To může být způsobeno špatnou rozpustností této látky v zásaditém prostředí a lze tedy předpokládat, že propikonazol v těchto podmínkách vytvoří sraženinu, aniž by na své molekuly vázal ionty prvků přítomné v půdě.

7 Závěr

Vliv přítomnosti triazolového fungicidu propikonazol na mobilitu a biopřístupnost prvků byl zkoumán 3 odlišnými metodami: jednoduchým vodným výluhem pro stanovení mobility prvků, jednoduchá extrakce neutrální solí pro stanovení půdní výměnné sorpce prvků a technika difúzního gradientu v tenké vrstvě (DGT) pro stanovení biodostupnosti prvků. Při každé z uvedených analýz byly použity 3 půdy výrazně odlišných vlastností.

Při stanovení mobilní frakce prvků pomocí vodného výluhu bylo zjištěno, že přidavkem propikonazolu dochází k ovlivnění této frakce prvků. Nebylo však možné vyvodit jeden univerzální závěr – tedy jestli jsou prvky přidavkem prvků ovlivněny pozitivně nebo negativně. Na základě provedené statistiky však bylo dokázáno, že chování prvků v půdě a jejich ovlivnění přidavkem fungicidu je z velké části závislé na půdních vlastnostech. Charakteristikou půdy, která nejvíce ovlivňuje chování propikonazolu a jeho interakce s prvky, je pravděpodobně pH. Na základě těchto výsledků by bylo vhodné provést další studie s použitím dané látky.

Půdní sorpční komplex; schopnost půd vázat na koloidní částice, byl hodnocen pomocí jednoduché extrakce pomocí KNO_3 . Opět byla potvrzena počáteční hypotéza, která říká, že v důsledku přidavku triazolového fungicidu dochází k ovlivnění sorpční schopnosti půdy. Při formulaci počáteční hypotézy však nebyl brán zřetel na půdní vlastnosti jednotlivých půd. Nejen že tak byla tato hypotéza potvrzena, ale zároveň bylo učiněno podobných poznatků jako u mobility prvků. Přidavkem propikonazolu jsou u některých prvků značně ovlivněny sorpční schopnosti daných půd, charakteristika tohoto vlivu však opět závisí na jednotlivých půdních vlastnostech.

Stejný poznatek, jako u již zmíněných dvou experimentů byl učiněn při hodnocení biodostupnosti prvků pomocí DGT. Opět se potvrdila hypotéza, která říká, že dochází k ovlivnění biodostupnosti přidavkem fungicidu. Není ovšem možné učinit jednotný závěr, neboť chování každého z prvků bylo opět zcela odlišné na každé z půd.

Kromě potvrzení počáteční hypotézy došlo k vytvoření závěrů, které by mohly sloužit jako námět pro další studie. Bylo by vhodné prověřit vliv pH na chování triazolového fungicidu propikonazu v půdách a na další charakteristiky půd, které jsou touto látkou ovlivněny.

8 Literatura

Almli B, Egaas E, Christiansen A, Eklo OM, Lode O, Källqvist T. 2002. Effects of three fungicides alone and in combination on glutathione *S*-transferase activity (GST) and cytochrome P450 (CYP1A1) in the liver and gill of brown trout (*Salmo trutta*). *Marine Environmental Research* (54):237-240.

Arnon DI, Stout PR. 1939. The essentiality of certain elements in minute quantity for plants with special reference to copper. *Plant physiology* (14):371-375.

Ballantyne B. 2004. Toxicology of fungicides. Pages 193-303 in Marrs TC, Ballantyne B, editors. *Pesticide Toxicology and International Regulation*. Wiley, England.

Barker AV, Pilbeam DJ. 2007. Introduction. Pages 3-18 in Barker AV, Pilbeam DJ, editors. *Handbook of plant nutrition*. CRC Press, Boca Raton.

Baszyński T, Ruszkowska M, Król M, Tukendorf A, Wolińska D. 1978. *Zeitschrift für Pflanzenphysiologie* (89):207-216.

Burnell JN. 1988. The biochemistry of manganese in plants. Pages 125-137 in Graham RD, Hannam RJ, Uren NC, editors. *Manganese in Soil and Plants*. Kluwer Academic, Dordrecht.

Burt, R, editor. 2004. *Soil Survey Laboratory Methods Manual*. Soil Survey Laboratory Investigations Report No. 42. National Soil Survey Center, Lincoln.

Cornell University Cooperative Extension (CUCE). 2007. Cation Exchange Capacity (CEC). Department of Crop and Soil Sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Cornell University, New York.

Cremlyn RJW. 1978. *Pesticides: preparation and mode of action*. Wiley, New York.

ČSN EN ISO 11260. 2018. Kvalita půdy - Stanovení kationtové výměnné kapacity při pH půdy a výměnných kationtů za použití roztoku chloridu barnatého. © Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, Praha

- Degryse F, Smolders E, Zhang H, Davison W. 2009. Predicting availability of mineral elements to plants with the DGT technique: A review of experimental data and interpretation by modelling. *Environmental Chemistry* (6):198-218.
- Dickson KL, Giesy JP, Parrish R, Wolfe L. 1994. Summary and conclusions. Pages 221-230 in Hamelink JL, Landrum PF, Bergman HL, Benson WH, editors. *Bioavailability: physical, chemical, and biological interactions*. Lewis Publisher, Boca Raton.
- Dykyjová – Seifertová D. 1989. *Metody studia ekosystémů*. Academica, Praha.
- Edgington LV, Martin RA, Bruin GC, Parsons IM. 1980. Systematic Fungicides: A Perspective After 10 Years. *Plant and disease* (61):19-23.
- Edwards IR, Ferry DG, Temple WA. 1991. Fungicides & related compounds. Pages 1409-1470 in Hayes WJ, Laws ER, editors. *Handbook of Pesticide Toxicology*. Academic Press, New York.
- Epstein E. 1972. *Mineral nutrition of plants: principles and perspectives*. John Wiley & Sons, New York.
- Fisher E, Bremer E. 1993. Influence of magnesium deficiency on rates of leaf expansion, starch and sucrose accumulation, and net assimilation in *Phaseolus vulgaris*. *Physiol Plantarum* (89):271-276.
- Flohrová A. 1997. *Vápník a jeho význam pro půdu a rostliny (studijní zpráva)*. Ústav zemědělských a potravinářských informací Praha.
- Gelting J. 2006. Trace metal speciation in Baltic sea. Available from https://www.researchgate.net/publication/228986867_Trace_metal_speciation_in_the_Baltic_sea/citations (accessed March 2019).
- Gunes A, Alpaslan M, Inal A. 1998. Critical nutrient concentrations and antagonistic and synergistic relationships among the nutrients of NFT-grown young tomato plants. *Journal of Plant Nutrition* (21):2035-2047.
- Hafeez B, Khanif YM, Saleem M. 2013. Role of Zinc in Plant nutrititon – A Review. *American Journal of Experimental Agriculture* (3):374-391.
- Hajiboland R, Bahrami RS, Barceló J, Poschenrieder C. 2013. Mechanisms of aluminum induced growth stimulation in tea (*Camellia sinensis*). *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* (176):616-625.
- Hannam RJ, Ohki K. 1988. Detection of manganese deficiency and toxicity in plants. Pages 243-260 in Graham RD, Hannam RJ, Uren NC, editors. *Manganese in Soil and Plants*. Kluwer Academic, Dordrecht.

- Hoffmann J, Řezníčková I, Růžička J. 1999. Technologická cvičení z ochrany prostředí. 1. vydání. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta technologická ve Zlíně, Zlín.
- ChemicalBook. 2017. Propiconazole. Available from https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB0403173.htm (accessed on February 2019).
- Chen PJ, Moore T, Nesnow S. 2008. Cytotoxic effects of propiconazole and its metabolites in mouse and human hepatoma cells and primary mouse hepatocytes. *Toxicology in Vitro* (20):1476-1483.
- Inmaculada Y. 2005. Copper in Plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology* (17) DOI: 10.1590/S1677-04202005000100012.
- Jakl, M, Fanfrlík, J, Jaklová Dyrtrtová, J. 2017. Mimicking of cyproconazole behavior in the presence of Cu and Zn. *Rapid Commun Mass Spectrom.* (31):2043-2050.
- Jaklová Dyrtrtová J, Jakl M, Koliňová D, Mholová D, Tlustoš P. 2009. Vliv přítomnosti nízkomolekulárních organických kyselin na stanovení kadmia technikou difuzního gradientu v tenkém filmu. *Chemické listy* (103):401-406.
- Jaklová Dyrtrtová J, Fanfrlík J, Norková R, Jakl M, Hobza P. 2014. Theoretical insight into the stabilization of triazole fungicides via their interactions with dications. *International Journal of Mass Spectrometry.* (359):38-43.
- Jandák J, Pokorný E, Prax A. 2010. Půdoznalství. Mendelova univerzita v Brně, Brno.
- Kabata-Pendias A. 2011. Trace elements in soil and plants 4th edition. CRC Press, Boca Raton.
- Kabata-Pendias A, Pendias H. 2001. Trace elements in soil and plants 3rd edition. CRC Press, Boca Raton.
- Kalina M. 2016. Hnojení půdy a kompostování v zahradě. Grada, Praha.
- Latijnhouwers M, de Wit PGJM, Govers F. 2003. Oomycetes and fungi: similar weaponry to attack plants. *Trends in Microbiology* (11):462-469.
- Lide DR, editor. 2005. Handbook of Chemistry and Physics 85th Edition, Internet version. CRC Press, Boca Raton. Available from <http://diyhpl.us/~nmz787/mems/unorganized/CRC%20Handbook%20of%20Chemistry%20and%20Physics%2085th%20edition.pdf> (accessed January 2019).
- Ma JF, Ryan RR, Delhaize E. 2001. Aluminium tolerance in plants and the complexing role of organic acids. *Trends in Plant Science* (6):273-278
- Marschner H. 1995. Mineral Nutrition of Higher Plants 2nd Edition. Academic Press, London.
- McCauley A, Jones C, Jacobsen J. 2009. Soil pH and Organic Matter. Nutrient management modules (8):1-12.

- Mičian L. 1982. Pedogeografie s vybranými částmi pedologie. Pages 233-280 in Horník S a kol., editors. *Základy fyzické geografie*. SPN, Praha.
- Ministerstvo životního prostředí (MŽP). 2018. Definice půdy. Ministerstvo životního prostředí, Praha. Available from https://www.mzp.cz/cz/definice_pudy (accessed January 2019).
- Mossor-Pietraszewska T. 2001. Effect of aluminium on plant growth and metabolism. *Acta Biochimica Polonica*, **(48)**:673-686.
- Munier-Lamy C, Borde O. 2000. Effect of a triazole fungicide on the cellulose decomposition by the soil microflora **(41)**:1029-1035.
- Nagajyoti PC, Lee KD, Sreekanth TVM. 2010. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters* **(8)**:199-216.
- Shear CB, Faust M. 1980. Nutritional ranges in deciduous tree fruits and nuts. *Horticultural Reviews* **(2)**:142-163.
- National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. 2005. Available from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/43234> (accessed on February 2019).
- Nene YL, Thapliyal PN. 1993. Fungicides in plant disease control. Third edition. International Science Publisher, New York.
- Nightingale GT, Addoms RM, Robbins WR, Schermerhorn LG. 1931. Effects of calcium deficiency on nitrate absorption and on metabolism in tomato. *Plant Physiology* **(6)**:605-630.
- Nikiforova V, Freitag J, Kempa S, Adamik M, Hesse H, Hoefgen R. 2003. Transcriptome analysis of sulfur depletion in *Arabidopsis thaliana*: interlacing of biosynthetic pathways provides response specificity. *The Plant Journal* **(33)**:633-650.
- Pavlu, L. 2018. *Základy pedologie a ochrany půdy*. Česká zemědělská univerzita v Praze, Praha.
- Phillips SD. 2001. Fungicides and biocides. Pages 1109-1125 in Sullivan JB, Krieger GR, editors. *Clinical Environmental Health and Toxic Exposures*, 2nd edition. Lippincott Williams and Wilkins, Philadelphia.
- Pilbeam DJ, Morley PS. 2007. Calcium. Pages 121-144 in Barker AV, Pilbeam DJ, editors. *Handbook of plant nutrition*. CRC Press, Boca Raton.
- Pokorný E, Stráalková R, Podešvová J. 2002. Půdní sorpční komplex a jeho vlastnosti. Vybrané kapitoly z metodiky. *Obilnářské listy*, **(10)**:121-124.
- Rengel Z. 1992. Role of Calcium in Aluminium Toxicity. *The New Phytologist* **(121)**: 499-513.
- Ribas E Ribas AD, Spolti P, Del Ponte EM, Donato KZ, Schrekker H, Fuentefria AM. 2016. Is the emergence of fungal resistance to medical triazoles related to their use in the

- agroecosystems? A mini review. *Brazilian Journal of Microbiology* (**47**):793–799. DOI: 10.1016/j.bjm.2016.06.006.
- Römheld V, Nikolic M. 2007. Iron. Pages 329-350 in Barker AV, Pilbeam DJ, editors. *Handbook of plant nutrition*. CRC Press, Boca Raton.
- Robinson BH, Bolan N, Mahimairaja S, Clothier BE. 2005. Solubility, mobility, and bioaccumulation of trace elements: Abiotic processes in the rhizosphere. Pages 93-106 in Prasad MNV, Sajwan KS, Naidu R, editors. *Trace Elements in the Environment: Biochemistry, Biotechnology, and Bioremediation*. CRC Press, Boca Raton.
- Rouabhi R. 2010. *Introduction and Toxicology of Fungicides*. IntechOpen. DOI:10.13140/RG.2.1.2099.9125.
- Rout GR, Das P. 2009. Effect of Metal Toxicity on Plant Growth and Metabolism: I. Zinc. Pages 873-884 In Lichtfouse E, Navarrete M, Debaeke P, Véronique S, Alberola C, editors. *Sustainable Agriculture*. Springer, Dordrecht
- Russell PE. 2005. A century of fungicide evolution. *The Journal of Agricultural Science* (**143**):11-25.
- Ryan RP, Ditomaso JM, Kochian LV. 1993. Aluminium Toxicity in Roots: An Investigation of Spatial Sensitivity and the Role of the Root Cap. *Journal of Experimental Botany*, (**44**):437-446.
- Semple KT, Doick KJ, Jones KC, Burauel P, Craven A, Harms H. 2004. Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated. *Environmental Science & Technology* (**38**):228A-231A.
- Sims JR, Haby VA. 1971. Simplified Colorimetric Determination of Soil Organic Matter. *Soil Science* (**112**):137-141.
- Singh N, Dureja P. 2000. Persistence of hexaconazole, a triazole fungicide in soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* (**35**):549-558 35:5.
- Scheffer F, Schachtschabel P. 1992. *Lehrbuch der Bodenkunde*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Schwarzenbach RP, Gschwend PM, Imboden DM. 2003. *Environmental organic chemistry*, 2nd ed. Wiley, Hoboken.
- Šantrůčková H. 2014. *Základy ekologie půdy*. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, České Budějovice.
- Šimek M. 2003. *Půda 1: Neživé složky půdy*. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Biologická fakulta, České Budějovice.

- Thiele-Bruhn S. 2003. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* (**166**):145-167.
- Tlustoš P, Száková J, Šichorová K, Pavlíková D, Balík J. 2007. Rizika kovů v půdě a agroekosystémech ČR. Vědecký výbor fyto-sanitární a životního prostředí, Praha. Available from http://www.phytosanitary.org/projekty/2007/VVF_08_2007.pdf (accessed January 2019).
- Tomášek M. 2000. Půdy České republiky. 2. vyd. Český geologický ústav, Praha.
- Touria EJ, Douglas AC. 1998. Manganese toxicity in plants. *Journal of Plant Nutrition* (**21**) DOI: 10.1080/01904169809365409.
- Tsonev T, Lidon FJC. 2012. Zinc in plants-An overview. *Emirates Journal of Food and Agriculture* (**24**):322-333.
- US EPA. 2006. Chemicals Evaluated for Carcinogenic Potential by the Office of Pesticide Programs. Available from <http://www.fluoridealert.org/wp-content/pesticides/pesticides.cancer.potential.2006.pdf> (accessed January 2019).
- US EPA. 2006. Reregistration Eligibility Decision (RED) for Propiconazole. Available from https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/propiconazole_red.pdf (accessed January 2019).
- Vatansever R, Ozyigit II, Filiz E. 2016. Essential and Beneficial Trace Elements in Plants, and Their Transport in Roots: a Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology* (**181**) DOI: 10.1007/s12010-016-2224-3.
- Vopravil J. 2010. Půda a její hodnocení v ČR, 1.díl. Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, Praha.
- Weil RR, Brady NC. 2016. *The Nature and Properties of Soils*. 15th Edition. Pearson, Columbus.
- White P, Brown P. 2010. Plant nutrition for sustainable development and global health. *Annals of Botany* (**105**):1073-1080
- Wu Q, Riise G, Pflugmacher S, Greulich K, Steinberg ChEW. 2009. Combined effects of the fungicide propiconazole and agricultural runoff sediments on the aquatic bryophyte *Vesicularia dubyana*. *Environmental Toxicology and Chemistry* (**24**):2285-2290.
- Yang Ch, Hamel Ch, Vujanovic V, Gan Y. 2011. Fungicides: Modes of Action and Possible Impact on Nontarget Microorganisms. *ISRN Ecology*. DOI: 10.5402/2011/130289.
- Zhang H, Davison W. 1995. Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. *Analytical Chemistry* (**19**):3391-3340.

Zhang H, Davison W, Knight B, McGrath S. 1998. In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT. *Analytica Chimica Acta* (370):29-38.

9 Seznam použitých zkratk a symbolů

DGT – technika difúzního gradientu v tenkém filmu

KVK – Kationtová výměnná kapacita

ICP-OES - optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plasmatem

10 Samostatné přílohy

10.1 Extrakce půdy lučavkou královskou

Koncentrace prvků upravená na požadované jednotky [mg/kg]

(H. = Humpolec, P. = Poděbrady, S.= Suchdol)

	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	P	S	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
H.	59300	3247	24,21	38298	12651	9587	1127	865	196	112,7
H.	57838	2837	26,38	36548	12316	9723	1227	728	179	112,7
H.	56013	3155	25,13	33943	11873	9288	1144	857	200	106,8
P.	28566	3717	8,85	16533	5478	4446	499	407	167	64,1
P.	31038	3761	8,92	19530	6028	4369	638	466	189	63,8
P.	26719	3237	7,47	17436	5201	3733	410	468	160	54,0
S.	39723	16896	20,68	24920	8307	5931	623	822	187	115,1
S.	39810	17677	21,94	26490	8528	6239	867	842	192	125,8
S.	39992	17796	22,63	26980	8664	6267	708	852	197	122,0

10.2 Mobilní frakce prvků

Průměrné množství mobilní frakce ve vzorcích - hliník, vápník, železo, hořčík

Půda	Propi. [mg/l]	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
		Al	Ca	Fe	Mg
Humpolec	0	21,90±5,3	323,19±18,2	10,63±3,3	40,89±4,3
Humpolec	20	18,50±1,8	361,62±7,8	8,19±0,8	47,80±0,9
Humpolec	40	21,20±7,9	353,01±41,8	10,36±5	44,68±6,6
Humpolec	60	15,73±3,7	352,40±15,1	7,07±1,8	45,11±2,8
Humpolec	80	17,97±4,0	348,09±14,9	8,46±2,4	44,46±3,2
Humpolec	100	16,77±3,8	367,47±8,3	7,51±1,8	47,52±0,4
Poděbrady	0	89,20±21,5	169,13±8,7	53,40±13,1	24,62±3,3
Poděbrady	20	91,43±11,5	170,05±1,6	55,29±7,4	24,71±1,5
Poděbrady	40	103,13±3,1	174,97±2,4	63,12±2,1	27,16±0,5
Poděbrady	60	105,67±4,5	175,28±4,7	65,16±2,9	26,91±0,6
Poděbrady	80	99,43±13,1	173,74±1,2	61,15±8,3	26,06±1,8
Poděbrady	100	98,33±5,6	170,97±0,4	60,79±3,4	25,63±0,8
Suchdol	0	71,37±6,9	235,24±4	47,24±4,7	18,84±1
Suchdol	20	76,27±6,5	234,01±5,7	50,36±4,6	19,72±0,6
Suchdol	40	82,60±5,5	228,17±2,3	54,98±3,8	20,24±0,7
Suchdol	60	84,47±4,1	237,39±6,3	56,63±2,6	20,64±0,6
Suchdol	80	80,83±5,9	234,32±3,3	54,05±1	20,03±0,8
Suchdol	100	66,33±2,2	239,54±5,8	44,30±1,6	18,23±0,5

Průměrné množství mobilní frakce ve vzorcích - mangan, síra, zinek, měď

Půda	Propi. [mg/l]	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
		Mn	S	Zn	Cu
Hump	0	7,94±1,5	14,32±0,6	0,10±0,01	0,09±0,002
Hump	20	10,11±0,2	16,78±1,3	0,13±0,04	0,06±0,01
Hump	40	9,26±2	18,55±0,2	0,10±0,01	0,08±0
Hump	60	9,47±1	17,47±0,3	0,09±0,01	0,05±0
Hump	80	9,32±1,4	18,05±0,1	0,12±0,04	0,06±0
Hump	100	10,33±0,3	19,09±0,4	0,10±0,003	0
Pod	0	1,66±0,5	15,82±0,5	0,18±0,04	0,09±0,02
Pod	20	1,19±0,3	17,43±0,8	0,20±0,05	0,08±0,03
Pod	40	1,22±0,1	16,82±0,4	0,21±0,01	0,08±0,003
Pod	60	1,49±0,3	16,21±0,3	0,23±0,01	0,07±0,01
Pod	80	1,08±0,1	17,67±0,5	0,20±0,03	0,06±0,007
Pod	100	1,16±0,05	17,09±0,5	0,20±0,01	0,06±0,004
Such	0	0,35±0,05	10,15±0,2	0,19±0,02	0,08±0,001
Such	20	0,36±0,05	10,40±0,5	0,20±0,02	0,09±0,01
Such	40	0,36±0,05	9,98±0,3	0,22±0,01	0,1±0,007
Such	60	0,36±0,04	9,89±0,2	0,25±0,02	0,12±0,02
Such	80	0,35±0,04	10,28±0,2	0,21±0,01	0,11±0,002
Such	100	0,28±0	10,08±0,4	0,17±0,01	0,1±0,005

10.3 Půdní sorpční experiment

Použitá data pro určení půdní sorpce – Humpolec

Prop. [mg/l]	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	S	Zn
0	70,87±18,4	1165,55±21,2	34,24±11,7	121,87±3,7	35,71±0,9	25,48±2	0,47±0,06
20	51,92±6,8	1186,51±31,1	23,73±2,3	121,53±3,4	38,06±1,5	25,68±2	0,42±0,09
40	43,54±7,7	1174,61±19,4	21,82±4,7	119,33±1,6	37,83±2,8	28,61±0,8	0,48±0,02
60	38,85±4,7	1172,69±21,3	17,82±2,2	117,40±1,7	37,86±1,5	30,04±1,5	0,36±0,03
80	41,98±8,9	1183,85±36,3	19,96±4,3	120,64±4,4	35,01±6,1	25,16±1,1	0,48±0,04
100	39,94±3,3	1182,39±11,5	18,10±3,4	120,07±3,2	36,27±2,4	28,12±2,8	0,44±0,12

Použitá data pro určení půdní sorpce – Poděbrady

Prop. [mg/l]	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	S	Zn
0	266,27±37,3	1238,62±33,2	177,54±336	114,88±5,6	7,66±0,5	19,48±3,7	0,51±0,09
20	270,40±54,3	1212,33±16	159,05±35,1	109,47±13,4	8,15±1,4	19,73±6,5	0,41±0,18
40	273,00±44,4	1208,48±29,6	144,70±39,3	107,04±14,2	8,13±1,3	19,92±4,6	0,41±0,14
60	242,16±52,4	1248,18±23	140,17±36,5	114,47±1,	8,88±1,8	20,31±4,4	0,42±0,14
80	246,80±25,2	1239,67±18,9	144,96±19,3	110,53±7	8,63±1,5	20,51±4,8	0,40±0,08
100	217,40±16,3	1254,10±20	133,77±21,1	107,60±8,5	9,67±2,4	21,03±4,8	0,36±0,18

Použitá data pro určení půdní sorpce – Suchdol

Prop. [mg/l]	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	S	Zn
0	34,29±3,9	1984,38±70,3	13,47±4,1	62,73±5,5	0,11±0,09	9,9±3,5	0,00
20	25,97±9,3	2028,65±115,4	12,92±3,4	63,2±3,9	0,06±0,06	12,4±6,9	0,00
40	20,13±6	1997,7±81,2	10,86±2,2	62,47±5,5	0,05±0,04	9,8±4,7	0,00
60	17,81±5	1970,4±73,4	9,16±2	62,67±5,5	0,21±0,17	11,6±6,7	0,00
80	18,39±4,9	1996,73±103,5	9,44±2,1	62±4,3	0,29±0,22	11,2±5,5	0,00
100	19,32±7,4	2011,92±77,3	9,63±2,56	63,2±5,9	0,54±0,53	12,1±6,2	0,00

10.4 DGT

Použitá data pro určení biodostupnosti prvků (průměrné hodnoty)

	prop. [mg/kg]	Al mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Mn mg/l
Suchdol	0	0,185	0,005	0,063	0,093
	4	0,327	0,006	0,203	0,310
	8	0,070	0,004	0,061	0,148
	12	0,140	0,004	0,092	0,161
	16	0,294	0,008	0,154	0,389
	20	0,131	0,011	0,093	0,207
Poděbrady	0	0,206	0,012	0,322	0,637
	4	0,105	0,004	0,162	0,712
	8	0,645	0,003	0,657	0,640
	12	0,113	0,021	0,216	0,777
	16	0,094	0,006	0,197	0,902
	20	0,188	0,006	0,446	0,841
Humpolec	0	0,849	0,014	0,564	1,791
	4	0,867	0,008	0,588	1,654
	8	0,228	0,007	0,163	1,558
	12	0,186	0,008	0,080	1,321
	16	0,590	0,006	0,493	1,310
	20	0,363	0,004	0,155	1,767