

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



**Využití metody Mehlich 3 pro stanovení obsahu rostlinám
přístupné síry v půdách**

Diplomová práce

Autor práce: Pavel Suran

Obor studia: Ochrana a využívání přírodních zdrojů

Vedoucí práce: Ing. Martin Kulháněk Ph. D.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Využití metody Mehlich 3 pro stanovení obsahu rostlinám přístupné síry v půdách" jsem vypracoval 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 autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne _____

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval Ing. Martinu Kulhánkovi Ph.D. za příkladný způsob vedení této diplomové práce a veškerou poskytnutou pomoc.

Využití metody Mehlich 3 pro stanovení obsahu rostlinám přístupné síry v půdách

Souhrn

Síra je jedním z nejdůležitějších prvků při výživě rostlin, protože je součástí primárních a sekundárních metabolitů a rostliny tedy pro optimální růst a vývoj tento prvek nezbytně potřebují. Zároveň je limitním faktorem při tvorbě nejen výnosů zemědělských plodin, ale také kvality produktů, které se z těchto plodin vyrábí. Pro zajištění správné výživy rostlin je tedy potřeba určit, jakými metodami je možné stanovit množství síry, kterou rostliny odebírají.

Cílem této práce bylo vyhodnotit obsahy jednotlivých frakcí síry v široké škále půd. Dále tyto výsledky srovnat s výsledky extrakce síry pomocí roztoku Mehlich 3. Následně byla provedena korelační a regresní analýza výsledků metody Mehlich 3 a dalších metod pro stanovení síry s obsahy síry v běžně pěstovaných plodinách.

V této práci byly provedeny dva průzkumy půd. U předběžného průzkumu půd bylo zjištěno, že metoda extrakce síry pomocí činidla Mehlich 3 průkazně korelovala s frakcí síry, která je běžně označovaná, jako dostupná pro rostliny s hodnotou Pearsonova korelačního koeficientu $r^2 = 0,882$ na hladině významnosti $p \leq 0,001$. Tento výsledek byl potvrzen v části hlavního průzkumu s hodnotou Pearsonova korelačního koeficientu $r^2 = 0,834$ na stejné hladině významnosti.

V druhé části průzkumu byly obsahy síry extrahované pomocí činidla Mehlich 3 porovnány s obsahy naměřenými v rostlinách pšenice ozimé, kukuřice a řepky ozimé, ale tyto korelace byly zpravidla neprůkazné.

Tuto metodu je na základě srovnání metod možné doporučit, jako metodu vhodnou pro stanovení dostupné síry v půdě. Vzhledem k nízkým korelacím výsledků s obsahy S v rostlině ji ale nelze zcela jednoznačně doporučit a je třeba další sledování zaměřené na hodnocení odběru S rostlinami. Je pravděpodobné, že kritéria pro hodnocení obsahu S v půdě budou muset být vytvořena v závislosti na pěstované plodině.

Klíčová slova: Mehlich 3, síra, frakce síry, výživa rostlin,

Using of Mehlich 3 method to estimating of the plant-available sulfur content in soils

Summary

Sulphur is one of the most important elements in plant nutrition, because it is present in primary and secondary metabolites and therefore it is a necessary element for optimal growth and development of plants. It is also a limiting factor in crop yield formation and quality of products made from these crops. To assess appropriate plant nutrition, it is required to determine, what methods are capable to estimate bioavailable sulfur in soil..

Aim of this work was to evaluate contents of different sulphur fractions in a wide range of soils. These results were compared with results of the sulphur extraction using Mehlich 3 solution. Next step was both, correlation and regression analysis of the results of the Mehlich 3 solution and other methods for sulphur assessment with contents of sulphur in common crops.

In this work, two soil studies were carried out. Preliminary testing showed, that method of sulphur extraction using Mehlich 3 solution significantly correlated with sulphur fractions, that are usually designated as bioavailable with Pearson correlation coefficient $r^2 = 0,882$ at the level of significance of $p \leq 0,001$. These results were supported by results of the main soil study with Pearson correlation coefficient $r^2 = 0,834$ at the same level of significance.

Results of sulphur contents extracted using Mehlich 3 solution were compared to contents of sulphur in plants of winter wheat, maize and winter rape in second part of this study. These correlations were usually inconclusive.

Based on the soil methods comparison, it is safe to recommend this method for the assessment of the bioavailable sulphur in soil. However, considering the low correlation with sulphur content in plants, it is not possible to recommend this method unequivocally and it is necessary to further investigate the uptake of sulphur by plants. It is probable, that criteria for evaluation of sulphur content in soil will have to be considered based on individual crops.

Keywords: Mehlich 3, sulphur, sulphur fractions, plant nutrition,

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Cíle práce a hypotézy	2
3	Přehled literatury.....	3
3.1	Výskyt síry v půdě.....	3
3.2	Vlastnosti metod použitých pro stanovení frakcí S v půdě.....	4
3.3	Nedostatky běžných metod	6
3.4	Rozšíření běžných stanovení S o nové postupy.....	6
3.5	Transformace frakcí S	7
3.6	Odběr S rostlinami.....	9
3.7	Význam S pro konkrétní rostliny	11
3.7.1	Řepka ozimá.....	11
3.7.2	Pšenice ozimá	12
3.7.3	Kukuřice	14
3.7.4	Ječmen	15
4	Materiál a metodika.....	17
4.1	Odběr vzorků z pozemků	17
4.1.1	Parametry pro výběr vzorků	17
4.1.2	Seznam lokalit odběrů vzorků.....	18
4.1.3	Odběr a sušení půdních vzorků.....	18
4.1.4	Odběr a úprava rostlinných vzorků.....	19
4.1.5	Odeslání vzorků k rozborům ÚKZÚZ.....	20
4.2	Analytická stanovení	20
4.2.1	Extrakce půd metodou Mehlich 3.....	20
4.2.2	Stanovení obsahu síry a vápníku ve vodném výluhu	21
4.2.3	Stanovení různých frakcí minerální Síry v půdě.....	21
4.2.4	Stanovení obsahu síry ionto-výměnnými membránami	22
4.2.5	Stanovení hodnoty pH v 0,01 mol/l CaCl ₂	23
4.2.6	Analýzy rostlin.....	23
4.3	Statistická vyhodnocení.....	23
5	Výsledky	24
5.1.	Předběžný průzkum - Srovnání metody Mehlich 3 a ostatních metod pro stanovení S v půdě	24
5.1.1	Korelace Mehlich 3 a ostatních metod při stanovení frakcí S v půdě v předběžném průzkumu půd	24

5.1.2	Regresní analýza Mehlich 3 a ostatních metod při stanovení frakcí S v půdě v předběžném průzkumu půd	25
5.2	Hlavní průzkum - srovnání metody Mehlich 3 s ostatními metodami pro stanovení přístupné S v půdě a zejména s obsahy S v rostlině	28
5.2.1	Korelace Mehlich 3 a ostatních metod při stanovení frakcí S v půdě	28
5.2.2	Regresní analýza Mehlich 3 a ostatních metod při stanovení frakcí S v půdě	31
5.2.3	Srovnání metod stanovení S v půdě s obsahy S v rostlinách.....	35
6	Diskuze	37
6.1	Srovnání metody Mehlich 3 s ostatními metodami stanovení frakcí S v půdě, předběžný průzkum	37
6.2	Srovnání metody Mehlich 3 s ostatními metodami stanovení frakcí S v půdě, hlavní průzkum.....	39
6.2.1	Metoda Mehlich 3 a ostatní metody stanovení S.....	39
6.3	Srovnání metody Mehlich 3 s obsahy S v rostlinách.....	40
6.4	Korelace aniontových výměnných membrán s dostupnou sírou a obsahy v rostlinách	42
7	Závěr	44
8	Seznam literatury	46
9	Seznam zkratk a symbolů	54
10	Seznam tabulek a grafů	55

1 Úvod

Síra je jedním z nejdůležitějších prvků při výživě rostlin, neboť je součástí primárních metabolitů, jako jsou aminokyseliny, nebo je obsažená v řadě sekundárních metabolitů, které rostlině slouží při obraně například před škůdci. Rostliny tedy pro optimální růst a vývoj tento prvek nezbytně potřebují.

Výrazné nedostatky tohoto prvku v ČR se na rostlinách začaly projevovat na počátku 21. století, kdy došlo k odsíření průmyslových provozů – zejména tepelných elektráren. Vlivem odsíření došlo k výraznému snížení vstupů tohoto prvku do půdy, díky kterému se snížilo i dostupné množství síry pro rostliny. Dále se na snížení obsahů S v půdě podílí například používání hnojiv, která neobsahují dostatečné množství zmíněného prvku a zároveň častějšího zařazení plodin náročných na síru v osevních postupech.

To, že došlo ke snížení obsahu síry v půdách a fakt, že rostliny (zejména olejniny, jako je například řepka ozimá) tento prvek nezbytně potřebují je důvodem, že S je dnes považována za limitní faktor při tvorbě nejen výnosů zemědělských plodin, ale také kvality produktů, které se z těchto plodin vyrábí.

2 Cíle práce a hypotézy

Cílem práce je:

Vyhodnotit obsahy jednotlivých frakcí síry v široké škále půd a srovnat dosažené výsledky s metodou Mehlich 3.

Korelační srovnání výsledků metody Mehlich 3 i dalších metod pro stanovení S s obsahy S v běžně pěstovaných plodinách.

Hypotézy:

Předpokládá se, že obsah síry stanovený metodou Mehlich 3 bude vykazovat značné rozdíly v korelacích s jednotlivými frakcemi půdní síry.

Pomocí korelační a regresní analýzy bude možné určit, kterou frakci síry metoda Mehlich 3 opravdu stanoví.

Zejména pomocí korelací výsledků metody Mehlich 3 s obsahy S v rostlinách bude možno zjistit, zda je touto metodou stanovena skutečně přístupná síra.

3 Přehled literatury

3.1 Výskyt síry v půdě

Podle Morche (2008) je obsah síry v půdě v rozmezí 0,01 až 0,1%. McLaren a Cameron (1996) uvádějí, že v zemědělských půdách vlhkého a mírně vlhkého regionu jsou obsahy 250 až 2500 kg S ha⁻¹. Největší část celkové síry v půdě je vázána na organickou hmotu (Yang et al., 2007) a tvoří tak hlavní zásobárnu tohoto prvku v půdě (Tisdale et al., 1993). Hu et al. (2005) zjistil, že organická síra tvoří 77 % celkového obsahu S, ale podle Scherera (2009) se podílí na celkovém obsahu síry až do 95 % v obhospodařovaných půdách mírného klimatu. Síra vázaná na organickou hmotu se podle Freney et al. (1986) vyskytuje ve dvou základních skupinách:

- estericky vázaná síra (C-O-S), která není přímo vázána na uhlík, jako jsou sulfátové estery, sulfamáty, sulfátové thioglyceridy, cholinsulfát, sulfátované polysacharidy.
- Síra vázaná přímo na uhlík (C-S), jako v aminokyselinách metioninu a cysteinu, merkaptanech, disulfidech a sulfonových kyselinách, sulfolipidech.

Anorganická síra je ve většině zemědělských půd zastoupena v menším podílu, než organicky vázaná síra. Anorganicky vázaná síra je vysoce proměnlivou složkou, která je hlavním přístupným zdrojem tohoto prvku pro rostliny a tvoří většinou pouze 5 - 10 % z celkového obsahu síry (Tisdale et al., 1993). Síra dostupná rostlinám se v půdě nachází ve formě rozpustného anorganického SO₄²⁻, sorbovaného anorganického SO₄²⁻ a části organické S v půdě, která je mobilizována v průběhu vegetace, jejíž většina pochází z podílu S vázané na C (Morche 2008). Síra se dostává do rostlin skrze kořeny ve formě síranu SO₄²⁻ (Balík et al., 2009). Morche (2008) a Boye et al. (2010) ve svých studiích dokonce zjišťují, že většina síry odebrané rostlinami pochází původně z organického podílu, který se mineralizoval do forem vodou rozpustných a adsorbovaných.

Barber (1995) poukazuje na to, že anorganická síra je v zemědělských půdách přítomna zpravidla ve formě síranů (SO₄²⁻), dále se vyskytuje také v nižších oxidačních stavech sulfidů (S²⁻), polysulfidů, siřičitanů (SO₃²⁻), thiosíranů (S₂O₃²⁻) a elementární (S⁰), v dobře provzdušněných půdách je nejběžnější síranová forma, která je dle Knauffa (2000) ta nejdůležitější forma pro výživu rostlin. V půdách se vyskytuje SO₄²⁻ v podobě vodorozpustné soli, adsorbované na půdní koloidy nebo nerozpustné (Barber, 1995). Právě forma SO₄²⁻ je dle

Scherera (2001) nejmobilnější a běžně se podle Kulhánka et al. (2016) podílí na celkovém obsahu síry v půdě zlomkem menším než 5 %, v podobě frakcí vodorozpustné a adsorbované. Podle Knauffa (2000) dokonce tvoří frakce dostupného síranu v půdním roztoku pouze 1% z celkového množství síry, přitom je podle Tabataie (1982) velmi důležitou ve výživě rostlin.

Další forma síranů je v podobě vysrážených uhličitanových sloučenin s vápníkem a hořčíkem, která je nejvíce přítomna v půdách s vysokým obsahem vápníku (Tisdale et al., 1993). Tato forma je podle Chena et al. (1997) nejstabilnější formou síranu, která je ve vodě nerozpustná.

Forma SO_3^{2-} se podle Kowalenka (1993) vyskytuje, jako meziprodukt oxidací a redukcí jiných forem a McLaren a Cameron (1996) zmiňují, že v zemědělských půdách se nevyskytují. Forma $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ vykazuje podle Kowalenka (1993) téměř nevýznamný výskyt jen v půdách znečištěných po haváriích, nebo po použití některých hnojiv.

3.2 Vlastnosti metod použitých pro stanovení frakcí S v půdě

Podle Tabatai (1982) je pro výživu rostlin nejdůležitější frakce S rozpustná ve vodě (S_w), s tím se shoduje Morche (2008), která dodává, že rostlinám dostupná síra (S_{av}) je dále tvořena frakcemi S adsorbované (S_{ads}), a Boye et al. (2010) a Morche (2008) také uvádí, že významný vliv pro výživu rostlin má frakce organicky vázané síry (S_{org}), která se v průběhu vegetace mineralizuje do předchozích dvou frakcí.

Tabatai (1982) uvádí, že ve vodě rozpustná síra je ihned dostupná rostlinám a může být stanovena destilovanou vodou, ale podle Prietzel et al. (2001) je v této frakci zachycena také část velmi slabě sorbovaná S.

Adsorbovaná síra může být stanovena po oddělení S_w pomocí NaH_2PO_4 (Tabatai, 1982). Podle Chena et al. (1997) tvoří v půdách bohatých na Ca, tvoří frakce stanovitelná pomocí NaH_2PO_4 až 7,5 % celkové síry. V půdách s nízkými obsahy Ca tvoří NaH_2PO_4 až 16,4 % (cca 33 až 294 mg S/kg). Tento jev zdůvodňují vyšším obsahem hydroxidů a oxidů Fe a Al a aluminosilikátů, které mají velký význam při adsorpci síranů v půdách s nízkými obsahy Ca. Dalším možným jevem je dle Curtina a Syerse (1990) zjištění, že v půdách s nízkým pH dochází ke zvýšené adsorpci sulfátů, což odpovídá i zjištěním Chena et al. (1997), McLaren a Cameron (1996), podle kterých při snižujícím se pH roste kladný náboj povrchů půdních částic vlivem disociace H^+ ze sloučenin organických a adice, nebo subtrakce H^+ na OH^- funkční skupinu Fe, Al a aluminosilikátů – to vede k tvorbě kladného náboje na povrchu částic a možnosti vazby záporně nabitého síranu.

V půdách bohatých na uhličitany zjistili Chen et al. (1997) výborné korelace ($r^2 = 0,986$) mezi obsahem uhličitany a sírou extrahovanou HCl (okludovanou S) po předchozí extrakci síry vodorozpustné a adsorbované pomocí NaH_2PO_4 a uvádějí, že v půdách bohatých na vápník tvoří okludovaná síra až 39 % celkového obsahu síry na úkor snížení obsahu adsorbované síry. V půdách s nízkými obsahy Ca tvoří okludovaná síra 6,9 % (13 až 123 mg S/kg) celkové síry a zvyšuje se naproti tomu zastoupení S adsorbované.

Obdobné výsledky u zásaditých půd pozorovali Hu et al. (2005), kteří uvádějí, že koncentrace sulfátů nerozpustných ve vodě pozitivně korelovala ($r^2 = 0,693$) s obsahem CaCO_3 a tvořila 0,03 až 40,3 % celkové síry (0,02 – 142 mg S/kg) s průměrem 11,7 %, ale nezaznamenali žádné významné korelace touto formou S a obsahem organické síry. Stejní autoři zároveň zjistili, že rostlina je schopná odebírat S z laboratorně vysráženého sulfátu na přítomných uhličitanech v kombinaci s přidavkem NH_4^+ (10,6 S % z přidaného množství) a NO_3^- (3,0 S % z přidavku). Rozdíl mezi variantami si vysvětlují nižším pH půdy ve variantě s NH_4^+ , které může zvýšit rozpustnost síranu na sraženině s CaSO_4 . Zároveň toto zjištění potvrzují Neary et al. (1987), podle kterých se sírany adsorbují v rámci výměny ligandů, kdy síran nahradí molekulu vody, nebo OH^- skupinu, nebo jiné anionty.

Marschner (2008) popisuje, že pH mohlo klesnout v této variantě díky nitrifikaci NH_4^+ . Zároveň odběr NH_4^+ vede k acidifikaci rhizosféry, zatímco odběr NO_3^- vede ke zvýšení pH v prostoru kořenů rostlin.

Podle svých výsledků se Morche (2008) domnívá, že extrakce okludované S pomocí HCl zároveň zachycuje část organické S z frakce estericky vázaných sulfátů, protože zjistila významné zvýšení obsahu síry extrahované HCl v půdách minerálně hnojených oproti půdám hnojeným kompostem. Kompost v jejím pokusu měl relativně vyšší pH a obsah CaCO_3 oproti minerálním hnojivům a tedy měl mít větší obsah HCl extrahovatelné S. Podle Williamse a Steinbergse (1964) je totiž hlavním rostlinným mechanismem uvolnění vysrážené S z CaCO_3 zvýšení pH původně kyselé půdy v důsledku protolytického rozkladu CaCO_3 a v zásaditých půdách je rozpustnost tohoto uhličitany nízká. Xu et al. (2016) zjistili, že v černých a vlhkých půdách tvoří přes 50 % anorganického síranu frakce extrahovatelná HCl, zatímco v kambizemích tvoří většinu dostupný síran (extrahovatelný KH_2PO_4).

3.3 Nedostatky běžných metod

Prietzl et al. (2003) se ve své studii domnívá, že výsledky stanovení síry vázané na uhlík extrakcí (odečtení obsahu anorganické S a HI redukovatelné S od celkového obsahu S) mohou být podhodnocené a proto zaměřili svůj výzkum na testování metody XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) – tedy stanovení suchou cestou. Jedná se o metodu, kdy jsou částice půdy ozařovány rentgenovým zářením a následně je pozorována vlnová délka a intenzita záření, které tyto částice poté vyzáří a podle kterých se určí specie prvku a její množství.

Xu et al. (2016) zjistili, že organicky vázaná S tvořila méně než 77 % celkové S a uvádějí středně silnou až silnou korelaci ($r^2 = 0,585$; $p \leq 0,01$) mezi stanovením frakcí síranů běžnou extrakcí (HCl a KH_2PO_4 + HI redukovatelný) a výsledky XANES (anorganický síran a esterický síran). Autoři dále uvádějí, že hodnoty síranů zachycených frakcionací byly vyšší, než u XANES, což vysvětlují hydrolýzou určité části organických forem síry do podoby síranů v průběhu mokrých analýz (Solomon et al., 2005), zatímco metoda XANES pracuje bez extrakčních činidel.

S použitím metody XANES Prietzl et al. (2003) zjistili, že hodnoty C-vázané síry jsou až o 10 % vyšší, než stanoví uvedené extrakční metody, nicméně tato metoda není schopná rozlišit mezi estericky vázaným síranem a anorganickým SO_4^{2-} , díky stejným oxidačním stavům. Dále zjistili, že XANES není schopna rozlišit specie síry v různých organických sloučeninách (thioly, sulfidy a polysulfidy, thiofeny), díky blízkosti jejich oxidačních stavů (0 až +1) a zároveň zjistili, že extrakční metody neextrahují metionin a thiofen.

3.4 Rozšíření běžných stanovení S o nové postupy

Mehlich 3 má podle Ostatek-Boczynski (2009) jednu velkou výhodu oproti jiným extraktantům, a to, že je univerzálně využitelný pro stanovení řady živin (P, K; Mg; Ca; S; Mn; Zn; Cu). Kulhánek et al. (2016) zjistili, že při použití této metody dosahovaly průměrné hodnoty 18,3 mg síry na 1 kg půdy, zatímco obsah přístupné síry (vodorozpustné a adsorbované) dosahoval u stejných vzorků v průměru 17,9 mg při silné korelaci ($r^2 = 0,882$). Podle Rao a Sharma (1997) obsahy vodou rozpustné a adsorbované síry v podobě sulfátu odpovídaly na základě regresní analýzy z 83 % a 87 % hodnotám zjištěných pro zmiňovaný extraktant Mehlich 3. Obsah síry stanovený v Mehlich 3 navíc středně koreloval ($r = 0,552$) s odběrem rostlin čaje. Podle Katterings et al. (2011) ale není studiu S extrahovatelné pomocí roztoku Mehlich 3 věnována dostatečná pozornost. Podle Kowalenka et al. (2014) Mehlich 3

extrahuje více S z půd s $\text{pH} > 6$, ale celá extrakce může být ovlivněna různými faktory, jako pH , obsahy Fe a Al, způsob hospodaření.

Použití aniontově výměnných membrán (AEM) je dalším možným přístupem. Tyto membrány jsou již běžně používány pro stanovení fosforu. Při stanovení P se při třepání fosfor desorbuje z půdních částic a v přítomnosti membrány se na ni P sorbuje, ovšem bez membrány by došlo ke zpětné absorpci na půdní částice a tak hodnoty P naměřené touto metodou jsou větší, než vodou rozpustný P (Sagger et al., 1990). Zároveň jsou však naměřeny menší hodnoty, než při extrakci P pomocí 0,004 M H_2SO_4 , kvůli schopnosti extrahovat P vázaný silněji (Dahlgren et al., 2004). Takahashi (2013) tyto závěry potvrzuje, ale dodává, že na půdách bohatých na oxidy Al a Fe byly naměřeny hodnoty metodou AEM vyšší, než u stanovení kyselinou, což je dáno schopností oxidů Fe a Al sorbovat fosfáty. Obdobně jako P je v půdách sorbován i síranový anion, jak uvádějí Chen et al. (1997). V této práci proto budou membrány použity na stanovení síry.

3.5 Transformace frakcí S

Blum et al. (2013) uvádí, že mineralizace organicky vázané S do anorganického SO_4^{2-} a proces zabudovávání anorganického síranu do podoby organických sloučenin hrají významnou roli v cyklech S, které určují její dostupnost. Výsledky pokusů zaměřujících se na působení hnojiva na distribuci S v půdě jsou rozdílné. Balík et al. (2009) zjistili, že aplikace hnoje (každé 4 roky 40 t/ha) neměla významný vliv na obsahy jednotlivých frakcí S a celkové S, ale podle Yanga et al. (2007) měla aplikace hnoje významný vliv na zvýšení celkové S (60 kg ha^{-1}).

Dlouhodobá aplikace NPK s přidavkem hnoje a NPK hnojiv samotných v experimentu Xu et al. (2016) vedla ke zvýšeným koncentracím dostupného síranu, C-vázané síry a reziduální S ($p \leq 0,01$), ale významně snížila koncentraci HCl extrahovatelného síranu. Koncentrace esterické S se zvýšila o 39 % ve vlhké černozemi. V hnědé půdě hnojené NPK, se ale snížila o 28 % při stejném hnojení.

Podle Tabatabai a Al-Khajaci (1980) se síra v půdě neustále přeměňuje z formy organické na anorganickou. V jejich laboratorních pokusech se mineralizovalo mezi 16 až 86 mg síry na 1 kg půdy za 26 týdnů, nicméně Knights et al. (2001) naměřili rychlost mineralizace pouze 14 až 35 mg síry na 1 kg půdy po době 28 týdnů, Vermien et al. (2018) zjistili ve svém experimentu, že rychlost mineralizace síry je 0,17 až 0,53 mg S/kg/den (30,94 až 96,46 mg S/kg za 26 týdnů), tedy větší, než se uvádí v dřívějších studiích a zmiňují, že na mineralizaci organických sloučenin síry má významný vliv pH , teplota, vlhkost půdy

a dostupnost substrátu pro mikroorganismy, jejichž významnou roli na přeměnách síry popisuje Fanning et al. (2010). Eriksen (2010) rovněž uvádí, že mineralizace a imobilizace S v půdě je zprostředkována hlavně mikrobiální činností. Ve svém pokusu Ghani et al. (1992) zjistili, že přidavek glukosy, nitrátu a sulfátu významně ovlivňuje mikrobiální činnost a tím pádem i rychlost přeměny a uvádějí, že přidavek uhlíku a sulfátu snížil rychlost přeměny a přidavek nitrátu zvýšil rychlost mineralizace ze sloučenin, kde je S vázaná na uhlík. Vermien et al. (2018) zjistili snížení extrahovatelného síranu v půdě po přidání glukózy (5 mg/kg). Na druhou stranu Shan et al. (1997) zjistil, že formy estericky vázané síry jsou více mobilní, ale takto vázaná síra je podle Loua a Warmana (1992) méně biochemicky reaktivní. Morche (2008) popisuje, že vliv na přeměny síry v půdě má také použitá plodina, například: pokryv jílkem způsobil rychlejší mineralizaci estersulfátů díky vyšší aktivitě arylsulfatázy, pokryv řepky vedl v rychlejší mineralizaci síry vázané na uhlík.

Morche (2008) dále uvádí, že téměř všechny formy síry se v půdě v průběhu času značně mění. Ve své práci totiž zjistila, že vodou extrahovatelná frakce S je využívána rostlinami v celém rozsahu, ale také zjistila, že tento podíl S je doplňován ze zbylých anorganických a organických frakcí. Nicméně odběr vodou rozpustné S rostlinami není plně kompenzován přísunem z ostatních podílů. To potvrzuje zjištěním, že obsah vodou rozpustné S v průběhu vegetace neustále klesá. Bylo zaznamenáno také snížení obsahů adsorbované S, které se dá vysvětlit předpoklady Tisdale et al. (1993) a Barber (1995), kteří popisují desorpci z této frakce právě do frakce vodou rozpustné S, nebo ustanovení nové rovnováhy mezi těmito dvěma frakcemi. Zároveň Morche (2008) také popisuje, že při mineralizaci organického podílu dochází k adsorpci nově vytvořených síranů. Také bylo zjištěno, že frakce extrahovatelná HCl v průběhu vegetace zaznamenává snížení svého obsahu, což si vysvětluje mobilizací této frakce.

3.6 Odběr S rostlinami

Podle Hawkesforda a De Koka (2006) rostliny regulují odběr síry:

- Tvorbou zásob, když je S nedostatek;
- Redistribucí S ze zásob, nebo starších vegetačních orgánů společně s N, vzhledem k tomu, že S a N jsou součástí bílkovin, nebo vlivem nedostatku S v půdě, kdy je rostlina donucená využít S ve svém těle, například v době zakládání klasů;
- Omezením příjmu S při nadbytku prvku, kvůli energetickým požadavkům při metabolismu tohoto prvku, ale může se stát, obsah síranů v prostředí je tak velký, že se rovnováha vnitřního prostředí rozruší a dojde k příjmu S.

Podle Eriksena (1997) je úloha síry klíčová při syntéze aminokyselin cysteinu a metioninu, koenzymu A, biotinu, thiaminu, glutationu a chlorofylu. Zároveň se podílí na syntéze glukosinolátů a fixaci N leguminosami.

Podle Adiputra a Anderson (1992) je síra přijímána převážně kořeny ve formě síranu a distribuována pomocí xylému. V listech je síran redukován a zabudován do aminokyselin cysteinu a metioninu, nebo do tripeptidu glutationu (GSH). Saito (2005) uvádí, že síra v xylému a floému rostlin je také ve formě síranů a tedy je transportována bez předchozích metabolických změn z kořene. Příjem a přenos tohoto prvku je katalyzován symportéry protonů přenášejícími živiny přes plasmatickou membránu buňky (Hawkesford et al., 1993). Symportéry jsou podle Kotyk (2003) zprostředkovateli sekundárního aktivního transportu převážně živin, využívající gradient H^+ , Na^+ a výjimečně K^+ rostlinných buněk bez využívání energie chemických vazeb. Síra je v rostlině přenášena také v podobě redukováných forem, jako cystein, který slouží jako stavební jednotka pro GSH. Samotný transport z místa odběru v kořenech až do místa redukce a asimilace, které se nalézají převážně v chloroplastech pletiv výběžků, případně skladování S v podobě bílkovin, nebo volných aminokyselin zahrnuje několik kroků, při kterých S prochází na velké vzdálenosti skrze větší počet membrán (Hawkesford et al., 1993).

Podle Wraye et al. (1998) a Leeho a Leusteka (1998) dochází k redukci síranu už v kořenech, ale hlavní podíl této reakce je zastoupen v chloroplastech zelených částí, kde je dostatek ATP a redukčních činidel. Síran je redukován do aminokyseliny cysteinu pomocí ATP sulfurylázy, která převádí síran do podoby adenosin -5'- fosfosulfátu (APS) a APS je redukován přímo na siřičitan, který je pomocí thioredoxin, nebo ferredoxin reduktázy

redukován na sulfid, novější studie ovšem ukazují spíše na význam ferredoxinu (Yonekura-Sakakibara et al., 2000). O-acetylserin (OAS) a SO_4^{2-} jsou následně zabudovány do cysteinu za účasti OAS-thioáz (OASTL). OAS je syntetizován serin acetyltransferásou (SAT). Cystein je základním stavebním kamenem ostatních sloučenin obsahujících redukovanou S, jako jsou metionin, glutation, fytochelatin, glukosinoláty. Buněčná koncentrace cysteinu je udržována relativně nízko oproti koncentracím GSH, které mohou být až 500 krát vyšší (Saito, 2000).

Hawkesford (2003) uvádí, že prvotní odběr je zprostředkován transportéry v nejsvrchnějších buňkách, následně dochází k přenosu na dlouhé vzdálenosti v cévních svazcích a mezofylu listů další skupinou transportérů a uvnitř buněk jsou přenašeče zodpovědné za přesun mezi organelami – zejména plastidy a vakuolami. Tyto přenašeče mají tedy specifické úlohy a umístění v rostlině. Hesse et al. (2004) zmiňují, že aktivace genu odpovědného za tvorbu OAS je indukována přítomností nitrátu a tedy nedostatek N vede k omezení syntézy cysteinu a domnívají se, že metabolismus N má větší prioritu nad S, což si vysvětlují relativně větší molární potřebou N oproti S, větší toxicitou N meziproductů. Existenci vztahu mezi obsahy N a S v rostlinách potvrzují studie zmíněné níže (v kapitole 3. 7).

Další význam síry popisují mimo jiné Xiang a Oliver (1998), podle kterých dochází při abiotickém i biotickém stresu rostliny k syntéze sekundárních metabolitů - obraných látek obsahujících síru (SDCs), kterou vyvolá přítomnost kyseliny jasmonové, nebo jiné signály vyvolané stresem. Tato obraná reakce může dostatečně probíhat pouze, pokud má rostlina přístup k většímu množství S, než potřebuje pro tvorbu primárních metabolitů (Marschner, 2008). Přestože rostliny silně regulují obsah cysteinu i při nadbytku dostupného síranu, přebytek této formy síry zvyšuje v rostlinách obsahy SDCs, jako jsou glutationy a jiné. GSH má například významnou roli při detoxifikaci xenobiotik přímou konjugací thiolické funkční skupiny za účasti GSH S-transferázy. Zároveň polymerované formy GSH označované, jako fytochelatiny slouží k detoxifikaci těžkých kovů z rostlin právě díky vlastnostem thiolické skupiny, která se v těchto reakcích chová, jako ligand při tvorbě komplexních sloučenin (Saito, 2005). Metabolické produkty obsahující síru jsou také typické svým zápachem a mohou sloužit, jako ochrana proti herbivorům, případně jako signální molekuly v buňkách, nebo mohou sloužit pro ochranu proti patogenům (Matsubayashi et al., 2002).

3.7 Význam S pro konkrétní rostliny

3.7.1 Řepka ozimá

Řepka ozimá má relativně vysoké požadavky na zásobu síry, protože tento prvek je využíván jak pro tvorbu bílkovin, tak pro syntézu glukosinolátů (Holmes, 1980).

Zhao et al. (1993a) uvádějí, že celkový odběr S dospělými rostlinami řepky je 80 – 100 kg S/ha. Dále zjistili, že při aplikaci hnojiva 100 kg S/ha se zvýšil odběr síry o 10 – 15 kg/ha a při aplikaci hnojiva 300 kg N/ha došlo ke zvýšení odběru S o 29 – 34 kg/ha.

Zhao et al. (1993b) zjistili významné interakce mezi S a N (v půdních podmínkách chudých na S) – při aplikaci pouze 150 kg N/ha nedošlo ke zvýšení výnosů, ale při aplikaci 300 kg N/ha a 50 kg S/ha došlo ke zvýšení výnosu o 10,7 %. Při aplikaci 75 kg S/ha a 200 kg N/ha (ve formě kejdy) zjistili Fismes et al. (2000) zvýšení výnosu až o 20 % a uvádějí, že řepka je při využívání S a N neefektivní v porovnání s obilninami, a při optimálním obsahu obou prvků dochází ke vzájemné podpoře odběru těchto prvků, ale při nedostatku jednoho prvku je omezen příjem i toho druhého. Grant et al. (2012) uvádějí ve své práci, že optimální míra hnojení S je 15 – 60 kg S /ha ve formě SO_4^{2-} , tento závěr potvrzuje Halstead (2006) a uvádí 20 – 60 kg S/ha jako doporučenou dávku hnojiva.

Zhao et al. (1993a) uvádějí, že při aplikaci N došlo k tvorbě většího počtu šesulí a při aplikaci S k nižšímu odumírání šesulí. Zároveň aplikace S zvýšila obsah bílkovin, zejména metioninu na úkor kyseliny asparagové v semeni při aplikaci vysokých dávek N. Dále došlo ke dvojnásobnému zvýšení obsahu glukosinolátů (při 100 kg S/ha) v semeni oproti kontrole. Při aplikaci N bez S došlo ke snížení obsahu těchto látek, ale při společné aplikaci N a S došlo ke zvýšení obsahu glukosinolátů. Ahmad et al. (2007) zaregistrovali významné zvýšení olejnatosti při dávce hnojiva 20 kg S/ha, ale vyšší dávka S už tak významný efekt neměla. Obsahy glukosinolátů se zvýšily z 13,6 $\mu\text{mol/g}$ na 24,6 $\mu\text{mol/g}$ semene při zvýšení dávky S z 0 na 30 kg S/ha. Obsah bílkovin se zvýšil o 0,8 % při zvýšení dávky z 0 na 20 kg S/ha.

Fismes et al. (2000) zjistili, že při vysokých dávkách S hnojiva (75 kg S/ha) došlo ke zvýšení efektivity využití N v rostlině, dále došlo k tomu, že S hnojiva zvýšila obsah glukosinolátů v rostlině a obsah oleje v semeni se snížil, ale celková produkce semene se zvýšila. Také v této studii bylo zjištěno, že obsah glukosinolátů v semeni zaznamenal zvýšení z 8,9 $\mu\text{mol/g}$ na 13,5 $\mu\text{mol/g}$ zrna. Asare a Scarisbrick (1995) uvádějí, že hnojení N výrazně zvýšilo obsah glukosinolátů, to souhlasí se zjištěním Zhao et al. (1993b) podle kterých hnojení N nejen zvyšuje příjem S, ale také celkový obsah síry v šesulích.

Glukosinoláty jsou podle Schnuga a Haneklausa (1988) sloučeniny obsahující S, které se vyskytují ve významné míře převážně u rostlin rodu *Brassica* a podle Vermorela et al. (1986) způsobují produkty těchto látek snížení využitelnosti živin v krmivu hospodářských zvířat, do kterých se přidávají části zrna řepky po extrakci oleje. Aiers et al. (2009) zjistili, že produkty hydrolytického rozkladu těchto látek (isothiokyanáty) mají antibakteriální účinky a mohou být k těmto účelům využity v lidské stravě. Verkerk et al. (2009) uvádějí, že příjem glukosinolátů může vést ke snížení rizika vzniku rakoviny střev a u zvířat snížení rizika změn a poškození DNA vlivem příjmu těchto látek a jejich rozpadu na isothiokyanáty. Nicméně díky rozšíření 00 kultivarů jsou hladiny glukosinolátů v semeni relativně nízké i při přebytku S, protože rostliny jsou schopné přebytky S uchovat v šešulích (Fismes et al. 1999). Podle Evropské unie (1999) jsou 00 kultivary definovány jako takové, které mají obsah glukosinolátů do 18 $\mu\text{mol/g}$ zrna při 9 % vlhkosti při sklizni.

Glukosinoláty mohou mít antibakteriální účinek v samotné rostlině, jak popisují Dubuis et al. (2005) – bylo zjištěno, že rostliny pěstované na půdách s nedostatkem S nemají dostatečné obsahy sekundárních metabolitů pro nutnou ochranu před patogeny, ale rostliny pěstované při dostatku S vykázaly významnou antimikrobiální aktivitu a bylo zjištěno, že tato aktivita koreluje s obsahy glukosinolátů v rostlině, ale nebyla prokázána příčinná souvislost a autoři diskutují, že nedostatek síry nejspíše snížil obsahy fytoanticipinu.

3.7.2 Pšenice ozimá

Zhao et al. (1999) uvádějí, že odběr síry pšenicí je 20 kg S/ha při výnosu zrna 8 t/ha a také, že bílkoviny v rostlinách pšenice potřebují na každých 15 dílů N alespoň 1 díl S. Při poměru N:S větším, než 17:1 zaznamenali Randall et al. (1981) snížení výnosů. Gupta (1976) zaznamenal snížené výnosy při obsahu síry menších než 1,2 g/kg. Ercoli et al. (2011) zmiňují, že hnojení sírou (ve formě CaSO_4 v dávkách 60 kg a 120 kg ha^{-1}) zvýšilo výnos zrna v průměru o 14 % oproti kontrole a to vedlo ke statisticky průkaznému rozdílu. Dále uvádějí, že poměr N:S v zrně překročil 17:1 jen ve variantách, na které nebyla S aplikována. Sírou hnojené varianty zaznamenaly poměry 15:1 až 12:1 a obsahy alespoň 1,2 g S /kg. Kulhánek et al. (2012) ve své studii zjistili trend rostoucích výnosů s rostoucí dávkou aplikovaného hnojiva oproti kontrolní variantě, kdy rozdíl dosahoval až 0,5 t/ha při aplikaci 40 kg S/ha. Flaete et al (2005) dochází k závěru, že je nutné správně vyvážit hnojení N a S, aby byl zachován poměr N:S 15:1 – jejich studie totiž ukázala, že vysoké aplikace hnojiv N

a nedostatečné aplikace S vedly ke zvýšení poměru N:S, to vede ke hromadění nebiřkovinných látek bohatých na dusík, jako jsou amidy.

Hocking (1994) zjistil, že z celkového obsahu síry ve vegetativních částech rostlin dochází k redistribuci jen z 33 % do zrna. Proto je nutné, aby S byla v půdě dostupná po celou dobu růstu rostliny. Tlustoš et al. (2018) ve své studii zjistili, že hnojení hnojem, který obsahuje S (40 kg/ha každé 4 roky) vykazovalo statisticky průkazný rozdíl v obsahu S v zrně oproti nehnojené kontrole. Ercoli et al. (2011) ve své studii zjistili, že obsahy síry v zrně byly ovlivněny hnojením sírou. Obsah v zrně byl o 10 % a 15 % vyšší při aplikaci 60 kg a 120 kg síry na ha ve formě CaSO_4 .

Podle Schofielda (1994) je zpracovatelská kvalita zrna dána obsahem lepku, který je tvořen ze dvou prolaminů: gluteninem – jednotky polymerů vysoké molekulární hmotnosti (HMW-GS) a nízké molekulární hmotnosti (LMW-GS) a glianidem (ω -; α -; γ - glianidy) ve formě monomerů. Shewry et al. (1997) rozdělil prolaminy do tří skupin: chudé na síru (ω -glianidy, které tvoří 10 – 20 % celkového prolaminu); bohaté na síru (α -; γ - glianidy a LMW-GS) a HMW-GS, které Zhao et al. (1999) popisují, jako také chudé na S s obsahem až 1,5 % molu cysteinu z celku a odpovídají za 6 až 10 % celkového obsahu prolaminu, zatímco α -; γ -glianidy a LMW-GS vytvářejí až 70 – 80 % prolaminu a obsahují 2 – 3 % molu cysteinu. Množství ω -glianidu se významně zvýšilo a množství HMW-GS se mírně zvýšilo s klesající dostupností síry. Množství γ -glianidu LMW-GS se snížilo a množství α -glianidu se snížilo jen mírně. To se shoduje se zjištěním Lerner et al. (2006), že aplikace síry vedla ke změně procentuálního obsahu síry v zrně. Bylo ovšem zaznamenáno zvýšení celkového obsahu bílkovin v zrně při aplikaci S hnojiva s největšími rozdíly při aplikaci společně s N. Zároveň bylo pozorováno zvýšení obsahu nízkomolekulárních jednotek gluteninu (LMW-GS) na úkor vysokomolekulárních jednotek gluteninu (HMW-GS). Monaghan et al. (1999) také zjistili, že až polovina celkové síry v zrně byla rostlinou odebrána až poté, co vykvetla a zdůrazňuje potřebu biologicky dostupné S po celou dobu vegetace.

3.7.3 Kukuřice

Silážní kukuřice je schopná poskytnout krmivo pro některá hospodářská zvířata díky vysokému výnosu, dobré stravitelnosti a přijatelnosti. Nicméně je nutné, aby toto krmivo mělo kvalitní nutriční parametry pro zdraví a optimální růst zvířat (Rafael et al., 2006). Gunes et al. (2008) ve své práci zjišťují, že hnojení kukuřice sírou má vliv na esenciální látky, snižuje koncentraci P a Mo, zvyšuje koncentraci Fe a Mn a nemá významný vliv na koncentraci K, Ca, Mg, Zn a Cl v silážní kukuřici. Zároveň došlo ke zvýšení koncentrací Sr a Pb, snížení koncentrací Si, Ba, U, nebyl zaznamenán výrazný vliv na Na, Ti, Ni, Br a Rb a zároveň došlo k výraznému zvýšení výnosu biomasy.

Podle Cassela et al. (1996) potřebuje kukuřice poměr N:S alespoň menší než 16:1. Při větším poměru, tak rostlina trpí nedostatkem S. Weil a Mugagho (2000) zjistili, že rostlina kukuřice hnojená S si zachová poměr N:S kolem 11,5:1 pokud je hnojena dostatkem S.

Podle Sakal et al. (2000) aplikace dávky 40 kg S/ha hnojiva obsahujícího síru zvýšila průměrný výnos zrna o 0,99 t/ha a autoři dále uvádějí, že optimální množství hnojiva je 53 kg S/ha. Zároveň hnojení S zvýšilo odběr S z půdy z 2,58 na 9,44 kg S/ha. Dále bylo zaznamenáno snížení poměru N:S při dávce 40 kg S/ha na hodnoty 19,0:1 a 11,4:1 v zrnu a zbytku rostliny. Také bylo zaznamenáno zvýšení obsahu bílkovin v zrnu z 9,2 % na 10,7 %. Ve své studii Chaudhary et al. (2013) potvrzují, že aplikace S hnojiva v dávce 40 kg S/ha významně zvýšila obsah bílkovin v zrnu. Mehta et al. (2005) zjistili, že při aplikaci hnojiva v dávce 60 kg S/ha se zvýšily výnosy zrna a píce o 29,1 % a 25,1 % oproti kontrole. Podle Dwivedi et al. (2002) optimální dávka S 34,3 kg S/ha vedla ke zvýšení výnosů zrna o 22 % a zvýšení odběru S z 6,13 na 9,19 kg S/ha. Obsah bílkovin se významně zvýšil při aplikaci S oproti kontrole, ale snížil se obsah lysinu a tryptofanu. Khan et al. (2006) zjistili, že při dávce 60 kg S/ha došlo k nejvyššímu zvýšení výnosů čerstvé hmoty, suché hmoty, píce, HTS a celkového počtu semen o 41, 55, 58, 5 a 43 %, ale aplikace nad 60 kg S/ha už tyto parametry snižovala. Zároveň zjistili, že koncentrace síry v listech vzrostla při dávce 60 kg S/ha na 0,46 %, ale aplikace vyšší dávky zvýšila koncentraci nad hodnotu která je považována za vysokou (0,5 %) a další aplikace vedla k nárůstu až na hodnoty nadměrné (0,8 %).

Grobler (1999) zjistil ve svém nádobovém experimentu, že nejnižší možný obsah síry v půdě pro tvorbu významného výnosu by měl být alespoň 10 mg celkové S/kg půdy. Weil a Mughogho (2000) zjistili, že rostlina není ovlivněna hnojením S, pokud rostlina zároveň nemá dostatek N. Dávka N vykazuje statisticky průkazný vliv na využití S při použití alespoň 80 kg N/ha.

3.7.4 Ječmen

Při tvorbě výnosu rostlin ječmene zjistili Randall a Wringley (1986), že síra a dusík hrají významnou roli a rostliny potřebují mít dostatek obou prvků a při zvýšení obsahu a dostupnosti pouze u dusíku dochází ke snížení velikosti zrna a snížení jejich hmotnosti. Agu (2003) popisuje, že je vysoký obsah N dobrý pro tvorbu výnosového potenciálu, ale příliš vysoký obsah N v zrně vede také ke zvýšenému obsahu N ve sladu a snižuje tak efektivitu fermentace. Zhao et al. (2006) uvádějí, že hnojení S zvýšilo výnosy ječmene jarního dávce 40 kg S/ha o 0,22 t/ha a při dávce, poznamenávají, že aplikace N hnojiva (120 kg/ha) společně s S také zvýšila výnosy. Barczaková a Majcherczak (2018) zjistili, aplikace hnojiv S do půdy měla větší vliv, než listová aplikace s rozdílem v průměru 2,29 % výnosu a zároveň bylo v průměru dosaženo o 1,00 % vyšších výnosů při použití iontové formy hnojiva (Na_2SO_4) oproti formě elementární. Největší vliv měla dávka použitého hnojiva – rozdíly mezi kontrolou a dávkou 60 kg/ha S byly v průměru 3,41 % v počtu zrn na klasu, 1,45 % hmotnosti tisíce semen, 2,08 % počtu odnoží na m^2 , přičemž právě poslední jmenovaný faktor měl největší vliv na tvorbu výnosu.

Ječmen pro sladovnické účely potřebuje kolem 15 – 25 kg/ha tohoto prvku z půdy (Hřivna a kol., 2011). Kvalita sladovnického ječmene se odvíjí od různých vlastností zrna, jako obsah a složení bílkovin, uhlovodíků, struktura endospermu, aktivita hydrolytických enzymů při sladování (Fox et al., 2003). Nedostatky S podle Shewryho et al. (1983) vedou ke snížení obsahu bílkovin bohatých na síru B hordeinu a HMW D hordeinu, zatímco dochází k nárůstu koncentrací bílkovin chudých na síru – C hordein. Takto podle Shewryho (2001) může docházet k ovlivnění kvality sladu, protože B a D hordein jsou významným zástupcem bílkovin v zrně. Nicméně další studie dokazují, že kvalita sladu záporně koreluje s obsahem D hordeinu (Howard et al., 1996) a přebytek B hordeinu podle Baxtera (1980) také vede ke snížení kvality sladu. Podle Anness a Bamfortha (1982) je pro aroma a příchut' nápojů (obzvláště u piva při koncentracích 30 až 100 $\mu\text{g/l}$) a jídla důležitý obsah dimethylsulfidu, který je produktem S-methylmethioninu a dimethylsulfoxidu. Zhao et al. (2006) zjišťují, že aplikace hnojiva obsahujícího S zlepšila kvalitu endospermu pro sladování a zvýšila enzymatickou aktivitu, což vedlo k vyšší rozpadavosti a následně homogenitě ve sladu, dále byl zaznamenán o 30 % až 75 % snížený obsah β -glukanu při dávce 20 kg S/ha oproti kontrolní variantě. Vysoké obsahy této látky jsou nežádoucí, neboť dle Foxe et al. (2003) vedou ke snížené rychlosti filtrace piva a tím pádem i výkonnosti celého procesu. Dále Zhao et al. (2006) zaznamenali zvýšení koncentrace prekursorů dimethylsulfidu.

Hnojení N a S podle Eriksena et al. (2001) mělo dopad na poměr N:S v zrnu. Autoři ve svém nádobovém experimentu zjistili, že při vysokých dávkách N a S se tento poměr ustálil na hodnotách kolem 13:1, zatímco při středních dávkách S byl tento poměr 19:1 a domnívají se, že vysoká aplikace S zvýšila kvalitu zrna z hlediska sirných sloučenin tak, že byl snížen obsah thiolů v zrnu a zvýšen obsah S bílkovin. Eriksen a Mortensen (2002) objevili korelace mezi koncentracemi metioninu ($r^2 = 0,67$; $p \leq 0,001$) a cysteinu ($r^2 = 0,84$; $p \leq 0,001$) s koncentrací S v zrnu s tím, že při pozdní aplikaci sirného hnojiva bylo zaznamenáno zvýšení koncentrací těchto aminokyselin oproti aplikaci hnojiva při setí. Eriksen et al. (2001) uvádějí, že v průběhu vegetace dochází k redistribuci S z listů do klasu (v průměru 28 % z původního obsahu v listech), ale v mnohem menší míře, než například u N (až 70 %) a zmiňují, že právě proto je důležité, aby byla S přístupná v průběhu celé vegetace. To ale platí jen u rostlin, které mají dostatek S. Rostliny, které trpí nedostatkem S, vykazovaly v některých případech i nulovou redistribuci, tedy odebíraly S kořeny a došlo k okamžitému transportu do zrna. To je ve shodě s tvrzením Sunarpi a Andersena (1997), že rostliny si S ukládají v podobě síranů, jako zásobu do svých vegetativních částí a ty se v případě potřeby redukuje a zabudují do organických sloučenin.

4 Materiál a metodika

4.1 Odběr vzorků z pozemků

4.1.1 Parametry pro výběr vzorků

Vzorky rostlin a půdy byly odebírány z ploch pro agrochemické zkoušení půd (AZZP), a to v letech 2015 - 2017. Na zájmových odběrových plochách byla zasetá v roce odběru vždy pšenice ozimá, řepka ozimá, nebo kukuřice. Zájmovými oblastmi pro odběr vzorků byly:

a) karbonátové orné půdy, jejichž pH je vyšší než 7 a obsah P je nejvýše 50 mg/kg, tj. horní hranice nízkého obsahu P v M3. Výběr byl proveden tak, aby byly zastoupeny půdy od nejnižších obsahů po horní hranici (tj. 50 mg/kg);

b) běžné půdy, od nejnižších obsahů P po horní hranici obsahu dobrého (tj. 115 mg/kg).

Odběrové pozemky byly zvoleny na základě dat poskytnutých ústředním kontrolním a zkušebním ústavem zemědělským v Brně (ÚKZÚZ). Na vytipované ploše byl odebírán půdní vzorek (0-30 cm) a současně pěstované plodiny - pšenice ozimá, řepka ozimá a kukuřice v níže uvedených vegetačních fázích. Půdní vzorky byly odebírány vždy pouze v první vegetační fázi.

4.1.2 Seznam lokalit odběrů vzorků

Lokality byly zvoleny na základě obsáhnutí maximálního počtu různých půdních typů i klimatických regionů s ohledem na dopravní obslužnost z hlediska dodržení stanovených fenologických fází. Jejich charakteristika je uvedena prostřednictvím BPEJ v tabulce 1. Seznam lokalit odběru vzorků. Některé vzorky byly odebrány z pozemků se stejnou BPEJ. Z důvodu větší přehlednosti tabulky jsou zde tyto kódy uvedeny jen jednou.

Tabulka 1. Seznam lokalit odběru vzorků

č.	BPEJ	č.	BPEJ	č.	BPEJ
1	0.01.00	25	2.08.10	49	3.10.10
2	0.01.10	26	2.10.00	50	3.11.00
3	0.05.01	27	2.13.00	51	3.13.00
4	0.06.10	28	2.16.02	52	3.14.00
5	0.08.00	29	2.17.00	53	3.19.01
6	0.22.10	30	2.19.01	54	3.19.11
7	1.00.00	31	2.21.10	55	3.19.14
8	1.01.00	32	2.22.10	56	3.20.01
9	1.01.10	33	2.23.13	57	3.20.02
10	1.04.01	34	2.25.00	58	3.20.11
11	1.05.01	35	2.31.11	59	3.21.10
12	1.05.11	36	2.63.00	60	3.22.12
13	1.06.00	37	3.01.00	61	3.30.11
14	1.06.02	38	3.02.00	62	3.42.00
15	1.07.00	39	3.02.10	63	3.45.01
16	1.10.00	40	3.03.00	64	3.52.01
17	1.20.01	41	3.05.01	65	3.60.00
18	1.22.12	42	3.05.11	66	3.61.00
19	1.22.13	43	3.06.00	67	4.19.14
20	1.28.04	44	3.06.02	68	4.20.11
21	1.37.16	45	3.07.00	69	5.08.10
22	1.56.00	46	3.07.10	70	5.10.00
23	1.61.00	47	3.08.40	71	5.58.00
24	2.05.01	48	3.10.00	72	8.10.00

4.1.3 Odběr a sušení půdních vzorků

Před uskutečněním odběru osoba garantující vzorkování kontaktovala uživatele pozemku a požádala o souhlas k odběru vzorků. Identifikace všech ploch byla provedena výhradně pomocí měření geografické polohy souřadnic, odečtených z mapy a zaznamenaných pomocí přístroje GPS. Plocha pro odběr půdního vzorku byla totožná s plochou pro odběr rostlin. Vzorky půdy byly odebírány výhradně sondovací tyčí o průřezu 2 cm. Po zaměření a označení bodu byl vzorkován okruh přibližně 50 m do hloubky 30 cm. Na této ploše bylo provedeno 40 dílčích vpichů „po lomené čáře“, tak aby pozemek byl rovnoměrně ovzorkován.

Vzorek půdy byl po homogenizaci, prosetí (<5 mm) a usušení (do 30 °C) rozdělen na dva dílčí vzorky. Jeden dílčí vzorek o hmotnosti 500 g z každého vzorku půdy byl odeslán do ÚKZÚZ V Brně. Druhý dílčí vzorek byl využit k analýzám realizovaným ČZU v Praze. Vzorky půdy byly usušeny volně na vzduchu a jemně rozrušeny. Pro další analytická stanovení byly půdní vzorky dále homogenizovány a prosety přes síto s velikostí ok 2 mm.

4.1.4 Odběr a úprava rostlinných vzorků

Rostlinné vzorky byly odebírány na ploše cca 0,2 ha, která odpovídala ploše pro odběr půdního vzorku. Rostliny byly odštířeny zahradnickými nůžkami na výšku strniště 3 cm tak, aby porost nebyl v době odběru mokrý a odebraný vzorek rostlin nebyl znečištěný ornici. Rostlinné vzorky byly zváženy v čerstvém stavu, poté usušeny při teplotě 35 °C a znovu zváženy v suchém stavu. Vzorky byly upraveny postřiháním nerezovými nůžkami na 3-4 cm a uloženy do pevných papírových sáčků. Poté byly doručeny na ÚKZÚZ k dalším analýzám.

a) Pšenice ozimá

1. fáze: bylo odebráno 0,5 – 1 kg rostlin v růstové fázi BBCH 29-30 (tj. ve fázi konec odnožování – počátek sloupkování)

2. fáze: bylo 0,5 – 1 kg v růstové fázi BBCH 65-69 (tj. ve fázi konec kvetení)

b) Řepka ozimá

1. fáze: bylo odebráno 0,5 – 1 kg rostlin v růstové fázi BBCH 30-32 (tj. ve fázi počátku dlouhivého růstu)

2. fáze: bylo 0,5 – 1 kg v růstové fázi BBCH 49-51 (tj. ve fázi počátku kvetení)

c) Kukuřice

1. fáze: bylo odebráno cca 20 rostlin při výšce porostu přibližně 40 cm (tj. ve fázi BBCH 16-18)

4.1.5 Odeslání vzorků k rozborům ÚKZÚZ

Řádně označené a zabalené (usušené) vzorky rostlin a půdy byly předány ÚKZÚZ Brno současně s vytištěným protokolem o odběru vzorků, který obsahoval seznam předávaných vzorků včetně pěstované plodiny, hmotnost vzorku v čerstvém a suchém stavu a datum předání.

Vzorky byly předány ÚKZÚZ Brno (Ing. Smatanová, Ph.D.) 3. 8. 2015, 3. 8. 2016 a 3. 8. 2017 spolu s těmito vyplněnými záznamy:

1. Dokumentační list k odběru a nakládání se vzorky
2. Seznam odebíraných vzorků

4.2 Analytická stanovení

Část půdních vzorků odebraných z vybraných lokalit byla doručena na pracoviště ÚKZÚZ v Brně, kde byly extrahovány metodou Mehlich 3 (Mehlich, 2008) na obsah P, K, Ca, Mg a S a některých mikroprvků. Na stejné pracoviště byly doručeny i vzorky rostlin pšenice (obě odebrané vegetační fáze) i kukuřice získané při polních odběrech. Ty zde byly analyzovány na celkový obsah P, K, Ca, Mg a S a vybraných mikroprvků. V laboratořích ČZU byly provedeny doplňující analýzy zaměřené na stanovení síry a faktorů úzce souvisejících s příjmem S. Všechny prováděné analýzy jsou popsány níže.

4.2.1 Extrakce půd metodou Mehlich 3

Pro analýzy půd byl použit extrakční roztok dle Mehlich 3 (Mehlich, 2008) složený z kyseliny octové (0,2 mol/l), fluoridu amonného (0,015 mol/l); kyseliny dusičné (0,013 mol/l), dusičnanu amonného (0,25 mol/l) a kyseliny ethylendiaminetetraoctové (0,001 mol/l). Poměr substrátu a extrakčního roztoku činil 1:10 (10g zeminy, 100 ml roztoku). Následovalo třepání suspenze po dobu 5 minut. Získaný roztok byl zfiltrován, a ve vzniklých extraktech byl analyzován obsah S a Ca prostřednictvím optického emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem - ICP-OES (Varian Vista Pro, Austrálie).

4.2.2 Stanovení obsahu síry a vápníku ve vodném výluhu

Extrakty byly zhotoveny dle Luscombe et al. (1979). K 1 g vzorku jemnozeme (< 2 mm) bylo doplněno 10 ml demineralizované vody. Vzorky byly třepány 1 hodinu a následně filtrovány. Vzniklé extrakty byly analyzovány na obsah přístupných forem S a Ca pomocí optického ICP-OES.

4.2.3 Stanovení různých frakcí minerální Síry v půdě

U vstupních vzorků odebraných za účelem založení nádobového pokusu byla rovněž provedena frakcionační analýza na obsah vodorozpustné, adsorbované a okludované síry. Důvodem byla podrobnější charakteristika odebraných vzorků z hlediska forem minerální síry. Pro všechny analýzy byla použita jemnozeme (<2 mm). Níže uvedená metodika umožňuje poměrně jednoduše stanovit podíly rostlinám přístupné síry, dále pak síry adsorbované na povrchu půdních částic a síry stanovitelné 1 mol/l HCl (Morche, 2008). Všechny frakce síry byly měřeny přístrojem ICP-OES

a) Síra extrahovatelná vodou

Pracovní postup pro první krok frakcionačního stanovení síry. Vzorek suché zeminy (<2 mm) byl extrahován demineralizovanou vodou (1:10 w:v) po dobu 30 minut a následně odstředěn.

b) Stanovení adsorbované síry

Sediment z předchozí analýzy byl následně extrahován 0,032 M NaH_2PO_4 v poměru 1:10 (w:v) po dobu 30 min a následně odstředěn.

c) Přibližný obsah síry okludované s karbonáty

Sediment z předchozí analýzy byl extrahován 1 M HCl v poměru 1:20 (w:v) po dobu 60 min a následně odstředěn. Vzhledem k tomu, že je kyselinou chlorovodíkovou extrahován i signifikantní podíl organické síry, nebyla tato frakce zahrnuta do níže uvedených výpočtů.

d) Stanovení HI-redukovatelné síry (S ve formě estersulfátů)

Pro stanovení HI-redukovatelné síry byla použita sestava JN-Apparat vyvinutá na univerzitě v Bonnu. Princip je založen na reakci vzorku se směsí HI, H_3PO_2 a HCOOH za stálého přístupu plynného dusíku. Uvolněná plynná HI-redukovatelná síra ve formě H_2S je následně jímána do roztoku 0,1 mol/l NaOH a získaný vzorek měřen na ICP-OES.

Příprava roztoku HI pro extrakci:

Do 2 l nádoby se třemi hrdly postupně nalít HI H_3PO_2 (50 %), HCOH (88 %) v poměru 4:1:2 (nejlépe 400:100:200 ml nebo 500:125:250 ml), poté umístit příslušné nástavce, vše ponořit do olejové lázně, ohřát na 115 °C po dobu 10 minut, při ohřívání musí do roztoku kyselin zvolna proudit plynný dusík, po 10 minutách ohřívání nádobu vyjmout a nechat ve tmě vychladnout.

Pro extrakci se navažuje 0,5 g suché zeminy o zrnitosti menší než 2 mm. Zemina je navažována do zábrusové zkumavky z varného skla pomocí složeného papírku, který je poté zasunut na dno zkumavky tak, aby vzorek nezůstal na stěnách.

Postup při extrakci vzorku:

Nalít do zásobníku roztok HI, vývod ponořit do kyvety s roztokem 10 ml 0,05 mol/l NaOH a 0,1 ml H_2O_2 (H_2O_2 přilít těsně před ponořením vývodu), otevřít ventil, a tím zvolna přilít roztok HI, uzavřít ventil, ponořit aparaturu do olejové lázně (140 °C), připojit hadičku s přívodem N_2 (už zapnutým), rychlost bublin cca 1 za 0,5 s, nechat v lázni 60 minut, k extraktu přilít opět 0,1 ml H_2O_2 , kyvetu odebrat, uzavřít a měřit na ICP-OES.

4.2.4 Stanovení obsahu síry ionto-výměnnými membránami

Experimentálně byla použita i metoda stanovení síry takzvanými AEM (Anion Exchange membrane) membránami. Ty jsou již běžně používány pro stanovení obsahu výměnného fosforu v půdě. Dá se však předpokládat, že stejně tak je možné pomocí těchto membrán stanovit i síranový aniont. Proužky AEM membrán (AEM-PES membrane, FumaTech GmbH, Bietigheim-Bissingen, Německo) byly nejprve regenerovány 3 dny v roztoku 0,5 mol/l kyseliny chlorovodíkové a pak 3 dny v roztoku 0,5 mol/l hydrogenuhličitanu sodného. Oba roztoky byly během regenerace 6x měněny. Při regeneraci s NaHCO_3 došlo k navázání skupiny HCO_3^- na kladně nabitě membrány. Principem funkce membrán je výměna iontů HCO_3^- za anionty vyskytující se v roztoku. Proto lze předpokládat,

že při třepání membrán v roztoku s půdními vzorky dojde i k výměně skupiny SO_4^{2-} převedené do roztoku za HCO_3^- .

Postup extrakce AEM membránami byl následující: ke vzorku byly přidány 2 membrány (1 x 5 cm). Poté bylo přilito 30 ml demineralizované vody. Po 16 hod. třepání na horizontální třepače při 150 otáčkách za minutu byly membrány vyjmuty a opláchnuty cca 5 ml demineralizované vody. Opláchnuté membrány byly zality 30 ml 0,5 mol/l HCl a následně opět 16 hodin třepány. Poté byly membrány vyjmuty a zbylé extrakty analyzovány pomocí ICP-OES k získání obsahu výměnné síry - S_{AEM} .

4.2.5 Stanovení hodnoty pH v 0,01 mol/l CaCl_2

Pro stanovení hodnoty pH bylo naváženo 5 g usušeného substrátu, který reagoval po dobu 2 hodin (1hod. třepání, 1 hod. ustálení) s 50 ml 0,01 M CaCl_2 (upraveno dle Minsany et al., 2011) v 100 ml plastových lahvičkách. Po ustálení proběhlo měření výměnného pH přístrojem HANNA Instruments, (HI 991 300) přímo v roztoku.

4.2.6 Analýzy rostlin

Rostliny byly v době sklizně změřeny, poté byla sklizena nadzemní hmota (0,5 cm nad povrchem půdy), která byla zvážena a usušena (do 40 °C). Na základě podílu suché a čerstvé hmoty bylo vypočteno procento sušiny. Pro další analýzy bylo naváženo 0,25 g ($\pm 0,005\text{g}$) jemně namleté nadzemní hmoty. Ta byla rozložena pomocí mikrovlnného rozkladu působením koncentrované kyseliny dusičné a peroxidu vodíku (7 + 2 ml). Získaný vzorek byl poté převeden na objem 25 ml pomocí demineralizované vody a analyzován ICP-OES pro stanovení obsahu makroelementů s výjimkou N.

4.3 Statistická vyhodnocení

K hodnocení výsledků byly použity zejména korelační a regresní analýzy. K tomu byly využity programy Excel (Excel, 2010) a STATISTICA (StatSoft, 2016).

5 Výsledky

Vzhledem k lepší orientaci zejména v této kapitole je v kapitole 9. uveden Seznam použitých zkratk a symbolů.

5.1. Předběžný průzkum - Srovnání metody Mehlich 3 a ostatních metod pro stanovení S v půdě

Ke zjištění vhodnosti metody Mehlich 3 pro stanovení rostlinám přístupné síry byl proveden předběžný průzkum. Ten byl zaměřen na srovnání výsledků dosažených činidlem Mehlich 3 a různými frakcemi síry od přístupných po celkovou S. Cílem bylo vyhodnotit vzájemné korelace metod a na základě výsledků určit, která frakce S je metodou Mehlich 3 stanovena.

V tabulce 2. Základní **popisné charakteristiky** dat z předběžného průzkumu půd jsou zobrazeny průměry, mediány, minimální a maximální hodnoty dat ze souboru půd zvoleného pro předběžný průzkum. Tyto údaje zahrnují obsahy síry naměřené jednotlivými metodami a hodnoty pH stanovených v půdách.

Tabulka 2. Základní popisné charakteristiky dat z předběžného průzkumu půd.

	pH	S _{ads}	S _{HCl}	S _w	S _{av}	S _{M3}	S _{es}	S _{org}	S _{tot}	S _{min}
Průměr	6,11	6,64	10,72	13,52	20,17	21,29	101,56	167,59	198,47	30,88
Medián	6,00	6,15	9,41	10,32	18,01	18,16	99,69	171,34	196,00	27,46
Min	4,69	2,60	3,54	4,18	7,48	5,56	47,56	72,88	105,00	13,05
Max	7,62	16,00	32,48	41,20	57,20	61,25	177,35	283,70	334,00	78,90

* všechny obsahy síry jsou uvedeny v mg.kg⁻¹

5.1.1 Korelace Mehlich 3 a ostatních metod při stanovení frakcí S v půdě v předběžném průzkumu půd

Korelační matice použitých metod k extrahování jednotlivých podílů síry z půdy znázorněná v tabulce 3. prokázala velmi silnou statisticky významnou závislost S_{M3} se zmíněnými anorganickými frakcemi S_{av} ($r^2 = 0,882$; $p \leq 0,001$), S_w ($r^2 = 0,886$; $p \leq 0,001$), S_{ads} ($r^2 = 0,731$; $p \leq 0,001$) a velmi silnou statisticky významnou korelaci s S_{org} ($r^2 = 0,349$; $p \leq 0,001$). S_{M3} prokazatelně korelovala s estericky vázanou sírou (S_{es} $r^2 = 0,112$; $p \leq 0,05$). Zároveň celková síra (S_{tot}) zaznamenala statisticky velmi silnou korelaci se S_{es} ($r^2 = 0,728$; $p \leq 0,001$) a S_{org} ($r^2 = 0,974$; $p \leq 0,001$). Dále frakce S_{M3} velmi silně korelovala s frakcí celkové minerální síry (S_{min} $r^2 = 0,866$; $p \leq 0,001$). S_{M3} zaznamenala rovněž velmi silnou korelaci s S_{HCl} ($r^2 = 0,391$; $p \leq 0,001$).

Tabulka 3. Korelační matice použitých metod k extrahování jednotlivých podílů síry z půdy (n=98).

	S_{ads}	S_{HCl}	S_w	S_{av}	S_{M3}	S_{es}	S_{org}	S_{tot}
S_{HCl}	0,297**							
S_w	0,809***	0,274**						
S_{av}	0,877***	0,288**	0,992***					
S_{M3}	0,731***	0,391***	0,886***	0,882***				
S_{es}	-0,099	0,413***	0,076	0,040	0,112			
S_{org}	0,066	0,406***	0,248*	0,217*	0,349***	0,761***		
S_{tot}	0,255*	0,515***	0,436***	0,411***	0,517***	0,728***	0,974***	
S_{min}	0,824***	0,643***	0,906***	0,919***	0,866***	0,202*	0,341***	0,542***

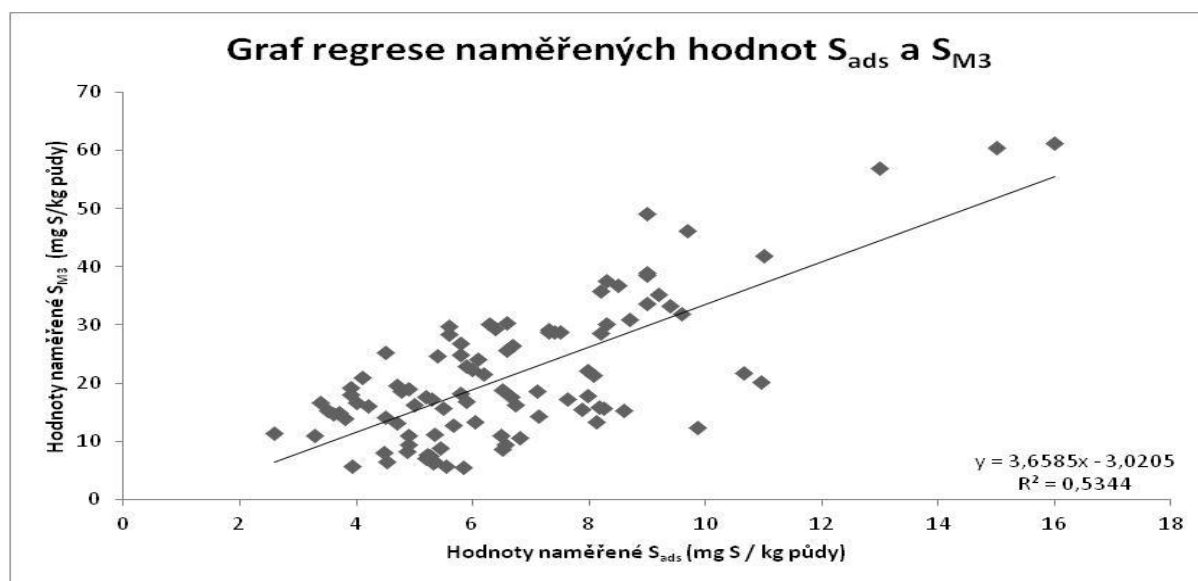
* $p \leq 0,05$, ** $p \leq 0,01$, *** $p \leq 0,001$, $r^2 > 0,8$ je zvýrazněn tučně

5.1.2 Regresní analýza Mehlich 3 a ostatních metod při stanovení frakcí S v půdě v předběžném průzkumu půd

U souboru dat byla provedena rovněž regresní analýza, přičemž nejpodstatnější výsledky s nejprůkaznějším vztahem jsou znázorněny i graficky (graf 1. - 4.) a další údaje jsou uvedeny v tabulce číslo 3.

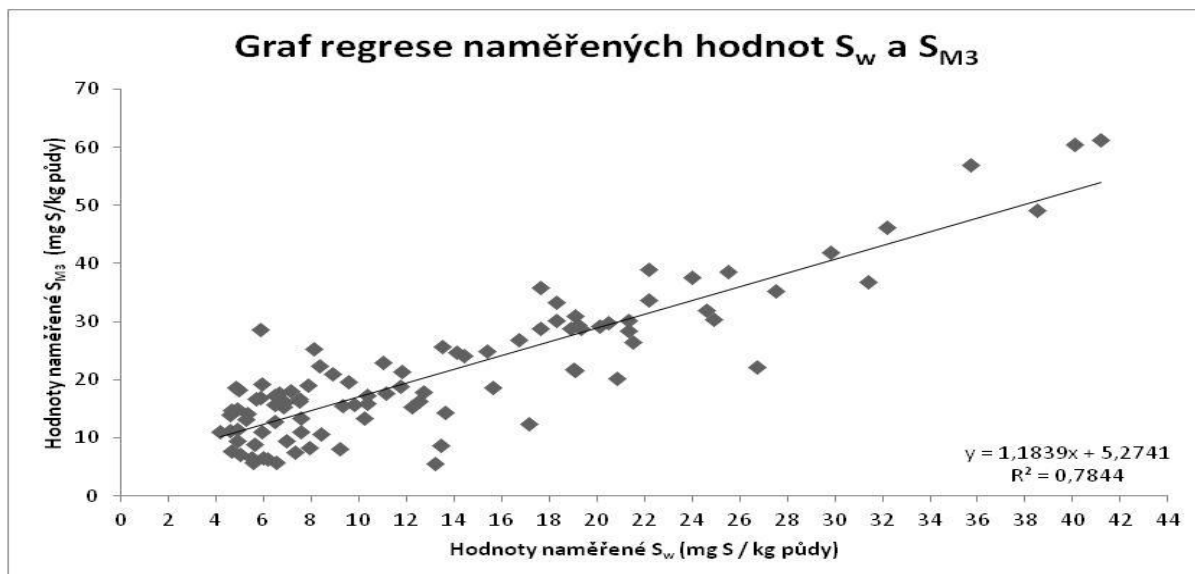
Z grafu 1., který znázorňuje zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_{ads} a S_{M3} je patrné, že hodnoty obou stanovení těsně přiléhají přímce lineární funkce ($R^2 = 0,5344$). Změny hodnot naměřené metodou Mehlich III se dají z 53 % vysvětlit změnami adsorbované frakce S.

Graf 1. Zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_{ads} a S_{M3} (n = 98).



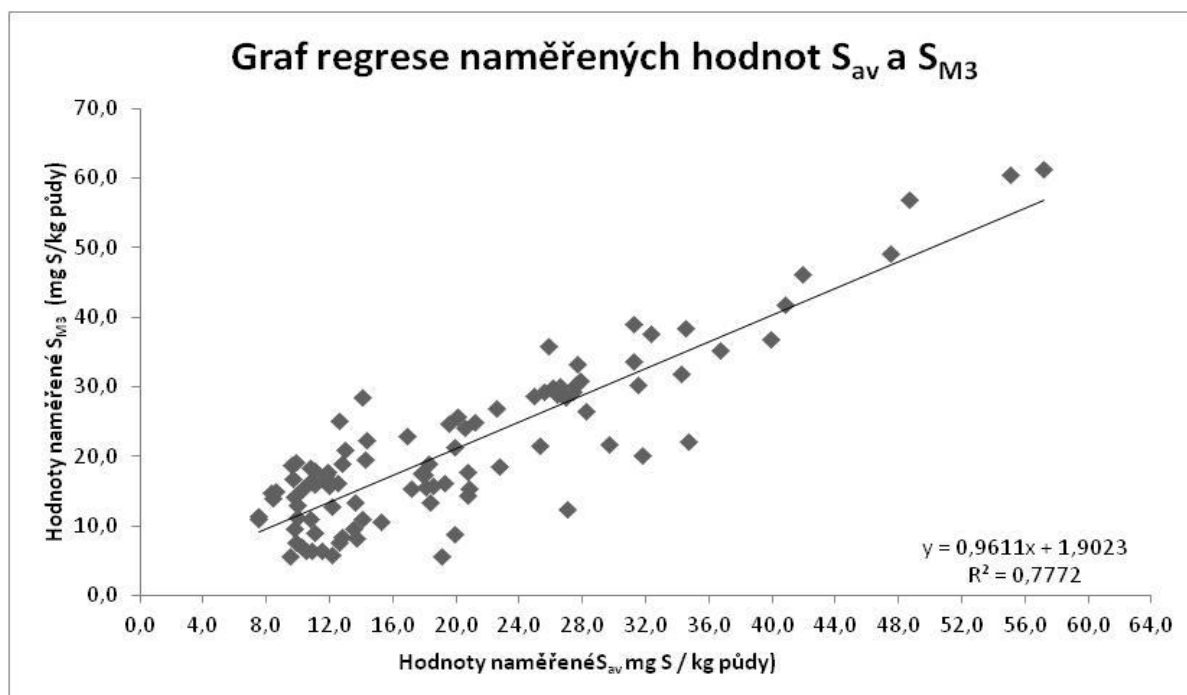
Grafu 2. zobrazuje průběh regresní závislosti zaznamenaných hodnot S_w a S_{M3} , kde se změny hodnot zjištěné metodou Mehlich 3 v tomto případě dají vysvětlit až ze 78 % změnami hodnot vodou rozpustné frakce ($R^2 = 0,7844$).

Graf 2. Zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_w a S_{M3} (n = 98).



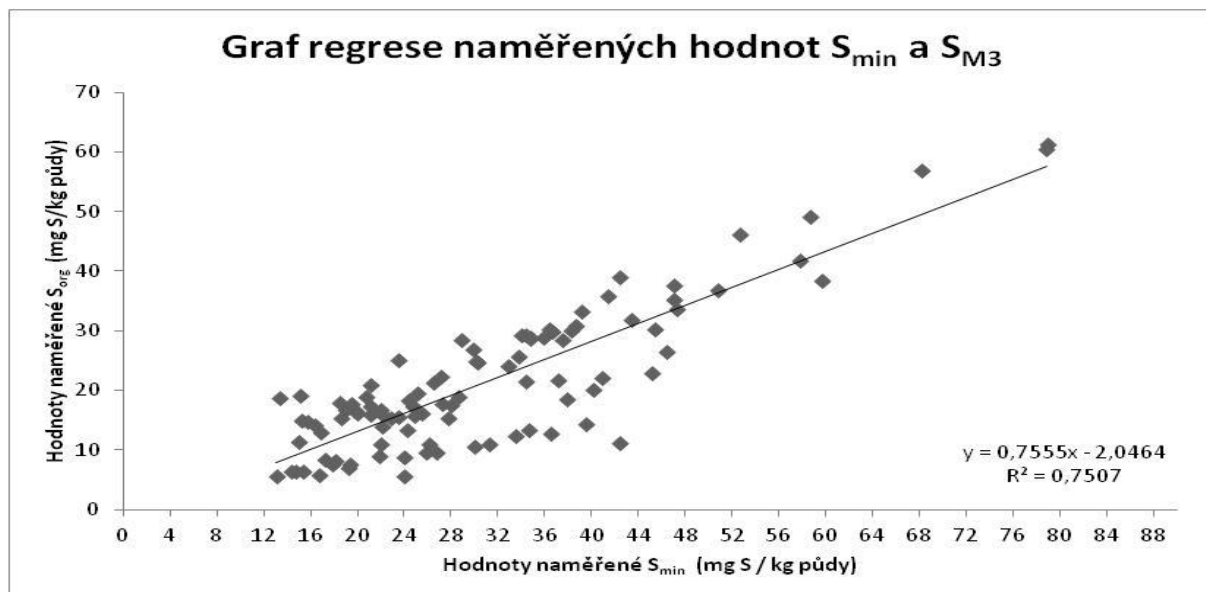
Dle regresního grafu č. 3. se závislost zaznamenaných hodnot S_{av} (součet S_w a S_{ads}) a S_{M3} jeví rovněž jako silná. S_{av} vysvětluje změny hodnot naměřené metodou Mehlich 3 z 78% ($R^2 = 0,777$).

Graf 3. Zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_{av} a S_{M3} (n = 98).



Z grafu 4. je patrné zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_{\min} a S_{M3} . Je pozorovatelné, že celková minerální S vysvětluje změny hodnot frakce naměřené metodou Mehlich 3 ze 75 % ($R^2 = 0,751$).

Graf 4. Zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_{\min} a S_{M3} ($n = 98$).



Pro úplnost byl doplněn do tabulky číslo 4. souhrn rovnic regrese porovnání naměřených hodnot pro S_{M3} a ostatní metody, a to i pro regresní vztahy se všemi použitými metodami pro stanovení S. Hodnoty sloupců a a b představují parametry lineární funkce $y = ax + b$ a hodnota R^2 koeficient determinace. Frakce S_{org} , S_{es} a S_{tot} vykázaly relativně slabé vztahy s frakcí stanovenou metodou Mehlich 3. Jak již bylo zmíněno, frakce vodou rozpustné, adsorbované a dostupné S vysvětlují ze 78 %; 53 % a 78 % změny hodnot S naměřené pomocí roztoku Mehlich 3. S_{org} se dále podílí z 12 % na změnách ve frakci S_{M3} .

Tabulka 4. Regresní vztah S_{M3} s ostatními metodami pro stanovení S ($n = 98$).

	a	b	R^2		a	b	R^2
S_{ads}	-3,02	3,66	0,53	S_{es}	16,94	0,04	0,01
S_{HCl}	12,43	0,83	0,15	S_{org}	7,78	0,08	0,12
S_{w}	5,27	1,18	0,78	S_{tot}	0,08	0,11	0,27
S_{av}	1,90	0,96	0,78	S_{min}	-2,05	0,76	0,75

Při regresním zhodnocení vztahu pH a S_{M3} byla zjištěna závislost dle rovnice $y = -1,48x + 24,296$ a $R^2 = 0,043$. Hodnoty pH tedy vysvětlují změny hodnot metody Mehlich 3 pouze ze 4 %. Korelační koeficient tohoto vztahu je $r^2 = 0,207$. Tento koeficient nebyl statisticky významný. Při regresním zhodnocení vztahu pH a S_{ads} byla zjištěna závislost dle

rovnice $y = -0,7687x + 10,541$ a $R^2 = 0,1381$. Hodnoty pH tedy vysvětlují změny hodnot metody S_{ads} ze 14 %. Korelační koeficient tohoto vztahu je $r^2 = 0,372$, tento koeficient byl statisticky významný při hladině významnosti $p \leq 0,05$.

5.2 Hlavní průzkum - srovnání metody Mehlich 3 s ostatními metodami pro stanovení přístupné S v půdě a zejména s obsahy S v rostlině

5.2.1 Korelace Mehlich 3 a ostatních metod při stanovení frakcí S v půdě

U hlavního průzkumu se vycházelo z dat získaných předběžným průzkumem. Pro testování byl zvolen větší soubor půd ($n=140$). Sledování bylo zaměřeno převážně na srovnání výsledků dosažených metodou Mehlich 3 s přístupnými frakcemi S v půdě a obsahy S v rostlinách pšenice, řepky a kukuřice. Hlavním cílem bylo určit korelace mezi obsahy S v půdě a v rostlinách.

V tabulce číslo 5. jsou zobrazeny základní popisné charakteristiky dat z hlavního průzkumu půd. Jedná se o průměry, mediány, minimální a maximální hodnoty dat ze souboru půd zvoleného pro hlavní průzkum. Tyto údaje zahrnují obsahy síry naměřené jednotlivými metodami, hodnoty pH_{CaCl_2} a obsahy Ca (v Mehlich 3) stanovené v půdách.

Tabulka 5. Základní popisné charakteristiky dat z hlavního průzkumu půd

	pH	Ca	S_{M3}	S_w	S_{AEM}	S_{ads}	S_{av}	S_{HCl}
Průměr	7,10	6570	22,9	15,4	11,2	6,34	21,8	18,8
Medián	7,30	5520	19,5	11,4	8,46	5,90	17,9	13,1
Min	4,70	752	4,49	4,23	1,19	2,46	6,69	3,90
Max	8,02	38600	90,8	122	54,6	16,9	139	112

* obsahy S a Ca jsou uvedeny v mg/kg

V tabulce číslo 6. jsou vyobrazeny základní popisné charakteristiky obsahů síry naměřených z odebraného nadzemního materiálu rostlin. Jedná se o průměry, mediány, minima a maxima hodnot získaných z rozborů rostlinného materiálu v části hlavního průzkumu půd. Sloupce RO1 a RO2 popisují obsahy síry naměřené v prvním a druhém odběru nadzemní biomasy plodin.

Tabulka 6. Základní popisné charakteristiky dat z rostlinných odběrů v části hlavního průzkumu půd

	Pšenice ozimá		Řepka ozimá		Kukuřice
	RO1	RO2	RO1	RO2	RO1
Průměr	2985	1727	6844	5233	2537
Medián	2890	1710	7390	5130	2375
Min	1230	736	3390	1610	1670
Max	7580	5150	8040	9260	6740

*obsahy síry v jednotlivých rostlinných odběrech jsou uvedeny v mg/kg

Korelační matice použitých metod k extrahování jednotlivých podílů síry z půdy znázorněná v tabulce 7. prokázala velmi silné korelace mezi S_{M3} a frakcemi S_w ; S_{ads} ; S_{av} v hodnotách $r^2 = 0,809$; $0,746$; $0,834$ při $p \leq 0,001$. Dále byla prokázána velmi silná závislost mezi S_{M3} a S_{HCl} ($r^2 = 0,573$; $p \leq 0,001$). Také byla pozorována velmi silná korelace mezi Ca a S_{HCl} při $r^2 = 0,656$; $p \leq 0,001$. Obsah Ca a S_{M3} korelují velmi silně při $r^2 = 0,300$; $p \leq 0,001$. Byla pozorována rovněž velmi silná závislost S_{AEM} a S_{av} při $r^2 = 0,810$ s hladinou významnosti $p \leq 0,001$.

Tabulka 7. Korelační matice použitých metod k extrahování jednotlivých podílů síry z půdy za roky 2015 až 2017 (n = 140).

	S_{M3}	S_w	S_{AEM}	S_{ads}	S_{av}	S_{HCl}
S_w	0,809***					
S_{AEM}	0,773***	0,795***				
S_{ads}	0,746***	0,676***	0,669***			
S_{av}	0,834***	0,994***	0,810***	0,754***		
S_{HCl}	0,573***	0,363***	0,519***	0,443***	0,390***	
Ca	0,300***	0,235**	0,413***	0,262**	0,250**	0,656***

* $p \leq 0,05$, ** $p \leq 0,01$, *** $p \leq 0,001$, $r^2 > 0,8$ je zvýrazněno tučně

Pro vyloučení vlivu sezóny bylo provedeno i samostatné hodnocení souborů vzorků půd odebraných v jednotlivých letech. Korelační matice použitých metod k extrahování jednotlivých podílů síry z půdy pouze pro rok 2015 znázorněná v tabulce 8. prokázala, že S_{M3} velmi silně korelovala s S_w ; S_{ads} ; S_{av} v hodnotách $r^2 = 0,704$; $0,731$; $0,732$ při $p \leq 0,001$. Byla naměřena velmi silná závislost pro S_{M3} a S_{HCl} ($r^2 = 0,641$; $p \leq 0,001$). Dále byla pozorována velmi silná a významná korelace Ca a S_{HCl} ($r^2 = 0,560$; $p \leq 0,001$). Obsah Ca a S_{M3} korelují průkazně při $r^2 = 0,241$; $p \leq 0,05$. Byla také pozorována velmi silná závislost S_{AEM} a S_{av} při $r^2 = 0,914$ s hladinou významnosti $p \leq 0,001$.

Tabulka 8. Korelační matice použitých metod k extrahování jednotlivých podílů síry z půdy za rok 2015 (n = 38).

	S_{M3}	S_w	S_{AEM}	S_{ads}	S_{av}	S_{HCl}
S_w	0,704***					
S_{AEM}	0,846***	0,903***				
S_{ads}	0,731***	0,757***	0,780***			
S_{av}	0,732***	0,994***	0,914***	0,822***		
S_{HCl}	0,641***	0,308	0,534***	0,471**	0,345	
Ca	0,241	0,207	0,329*	0,26	0,222*	0,560***

* $p \leq 0,05$, ** $p \leq 0,01$, *** $p \leq 0,001$, $r^2 > 0,8$ je zvýrazněno tučně

Korelační matice použitých metod k extrahování jednotlivých podílů síry z půdy (pouze rok 2016) znázorněná v tabulce 9. prokázala rovněž velmi silnou korelaci S_{M3} a frakcemi S_w ; S_{ads} ; S_{av} v hodnotách $r^2 = 0,843$; $0,690$; $0,863$ při $p \leq 0,001$. Byla také pozorována velmi silná hodnota závislosti pro S_{M3} a S_{HCl} ($r^2 = 0,460$; $p \leq 0,001$). Stejně jako v roce 2015 byla prokázána velmi silná korelace Ca a S_{HCl} $r^2 = 0,646$; $p \leq 0,001$. Obsah Ca a S_{M3} koreluje statisticky průkazně při $r^2 = 0,195$; $p \leq 0,05$.

Tabulka 9. Korelační matice použitých metod k extrahování jednotlivých podílů síry z půdy za rok 2016 (n = 54).

	S_{M3}	S_w	S_{AEM}	S_{ads}	S_{av}	S_{HCl}
S_w	0,843***					
S_{AEM}	0,815***	0,787***				
S_{ads}	0,690***	0,647***	0,667***			
S_{av}	0,863***	0,987***	0,810***	0,762***		
S_{HCl}	0,460***	0,241	0,293*	0,481***	0,307	
Ca	0,195	-0,027	0,051	0,019	0,019	0,646***

* $p \leq 0,05$, ** $p \leq 0,01$, *** $p \leq 0,001$, $r^2 > 0,8$ je zvýrazněno tučně

Korelační matice použitých metod k extrahování jednotlivých podílů síry z půdy pro rok 2017 znázorněná v tabulce 10. ukázala, že S_{M3} , stejně jako v předchozích letech, velmi silně korelovala s S_w ; S_{ads} ; S_{av} v hodnotách $r^2 = 0,884$; $0,810$; $0,897$ při $p \leq 0,001$. Dále byla naměřena statisticky velmi silná hodnota závislosti pro S_{M3} a S_{HCl} ($r^2 = 0,733$; $p \leq 0,001$). Byla také pozorována velmi silná korelace Ca a S_{HCl} $r^2 = 0,896$; $p < 0,001$. Obsah Ca a S_{M3} koreluje statisticky průkazně při $r = 0,643$; $p \leq 0,05$. Byla pozorována velmi silná závislost S_{AEM} a S_{av} při $r^2 = 0,984$ s hladinou významnosti $p < 0,001$.

Tabulka 10. Korelační matice použitých metod k extrahování jednotlivých podílů síry z půdy za rok 2017 (n = 48).

	S_{M3}	S_w	S_{AEM}	S_{ads}	S_{av}	S_{HCl}
S_w	0,884***					
S_{AEM}	0,933***	0,981***				
S_{ads}	0,810***	0,777***	0,812***			
S_{av}	0,897***	0,997***	0,984***	0,826***		
S_{HCl}	0,733***	0,545***	0,603***	0,662***	0,575***	
Ca	0,613***	0,444**	0,510***	0,526***	0,466***	0,896***

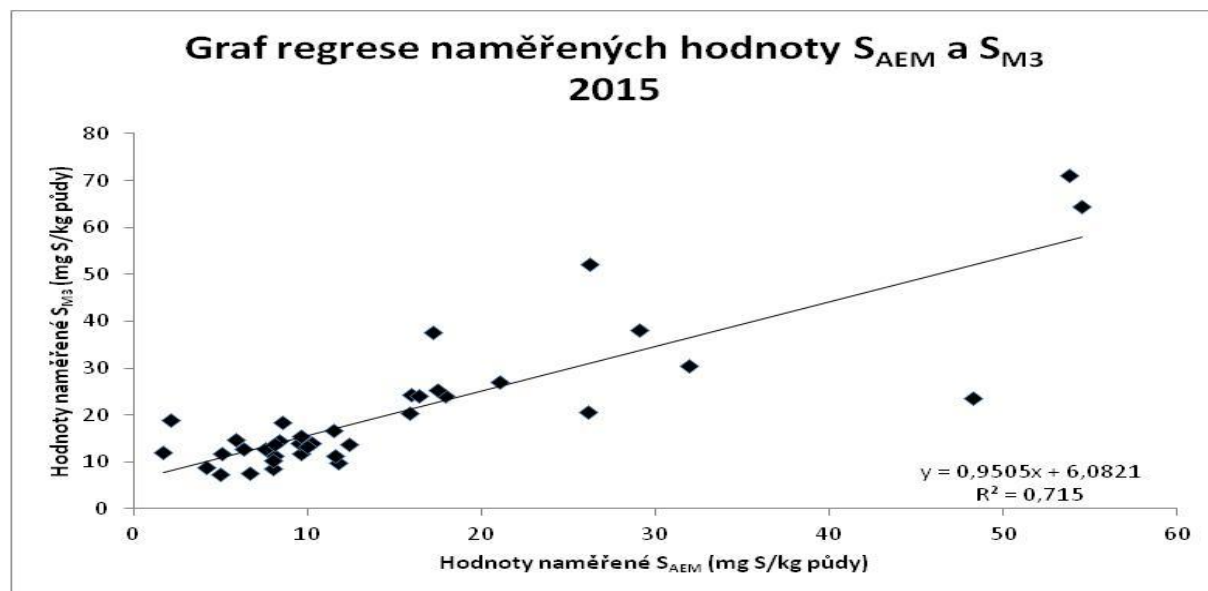
* $p \leq 0,05$, ** $p \leq 0,01$, *** $p \leq 0,001$, $r^2 > 0,8$ je zvládnutě tučně

5.2.2 Regresní analýza Mehlich 3 a ostatních metod při stanovení frakcí S v půdě

U hlavního souboru dat byla provedena rovněž regresní analýza, přičemž nejpodstatnější a nejvíce průkazné výsledky jsou znázorněny i graficky (graf 5. až graf 10.) a další údaje jsou pro doplnění uvedeny pouze v tabulce.

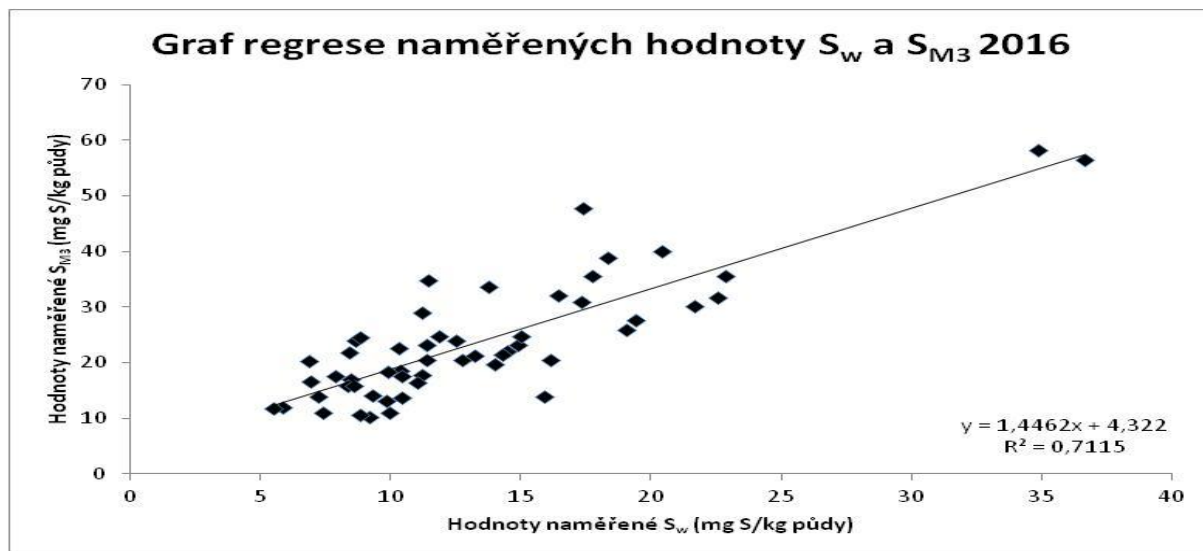
Z grafu na číslo 5., který znázorňuje zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_{AEM} a S_{M3} v roce 2015 je patrné, že hodnoty naměřené S_{AEM} jsou v těsné blízkosti s hodnotami naměřené metodou S_{M3} . Změny ve frakci naměřené S_{AEM} vysvětlují 71 % změn ve frakci S_{M3} ($R^2 = 0,7150$).

Graf 5. Zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_{AEM} a S_{M3} 2015(n = 38).



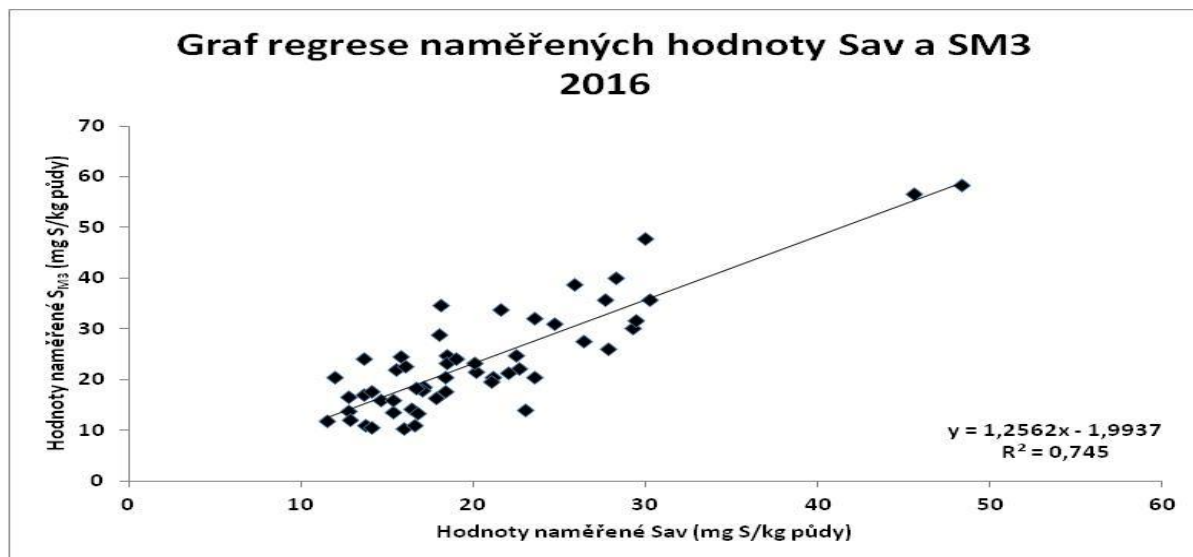
Z grafu 6. zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_w a S_{M3} v roce 2016 je patrné, že hodnoty naměřené S_w jsou v těsné blízkosti s hodnotami S_{M3} . Změny ve frakci naměřené S_w vysvětlují ze 71 % změnu ve frakci S_{M3} ($R^2 = 0,7115$).

Graf 6. Zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_w a S_{M3} 2016 (n = 54).



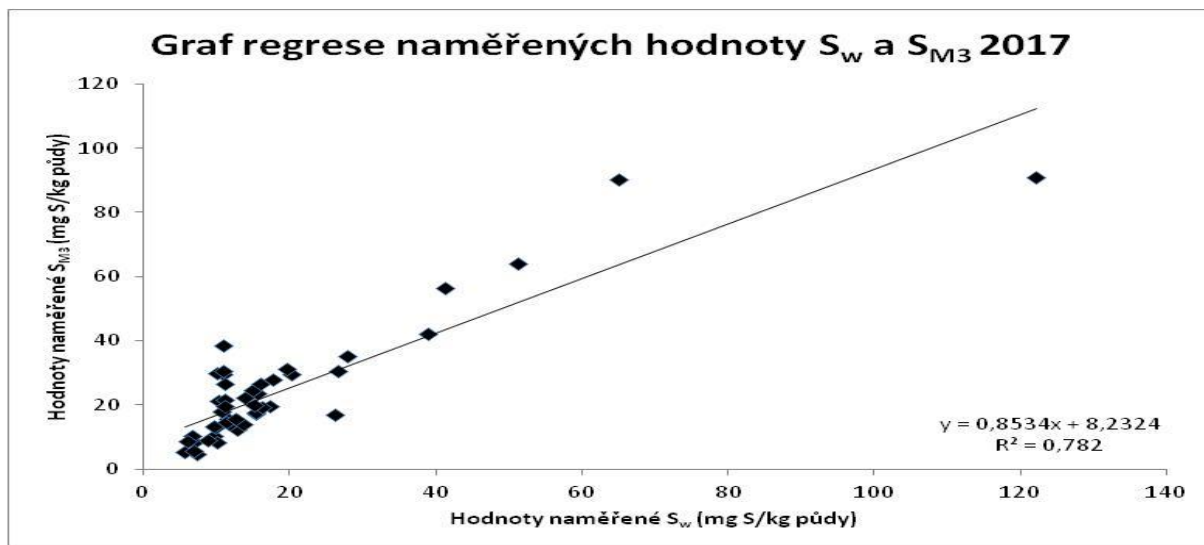
Z grafu číslo 7., udávajícího zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_{av} a S_{M3} v roce 2016 je vidět, že hodnoty naměřené S_{av} jsou v těsné blízkosti s hodnotami S_{M3} . Změny ve frakci naměřené S_{av} vysvětlují 75 % změn ve frakci S_{M3} ($R^2 = 0,7450$).

Graf 7. Zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_{av} a S_{M3} 2016 (n = 54).



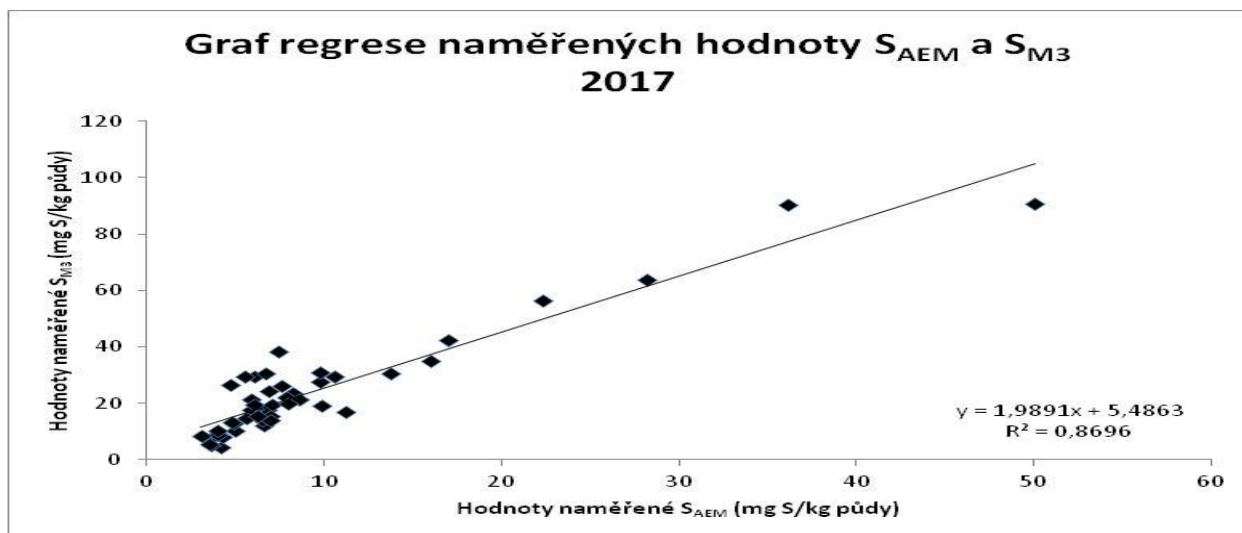
Z grafu 8., zobrazujícího průběh závislosti zaznamenaných hodnot S_{av} a S_{M3} v roce 2017 vyplývá, že hodnoty naměřené S_w jsou v těsné blízkosti s hodnotami S_{M3} . Změny ve frakci naměřené S_w vysvětlují 78 % změny ve frakci stanovené S_{M3} ($R^2 = 0,7820$).

Graf 8. Zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_w a S_{M3} 2017. (n = 48).



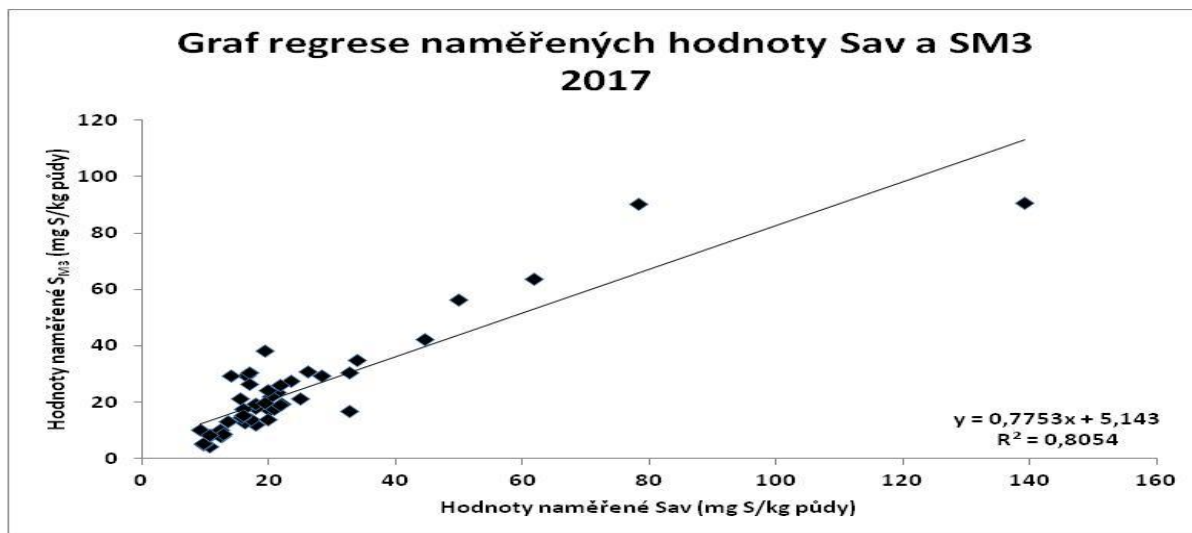
V grafu číslo 9. je vidět zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_{AEM} a S_{M3} v roce 2017. Hodnoty naměřené S_{AEM} jsou v těsné blízkosti s hodnotami S_{M3} . Změny ve frakci naměřené S_{AEM} vysvětlují 87 % změn ve frakci stanovené S_{M3} ($R^2 = 0,8696$).

Graf 9. Zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_{AEM} a S_{M3} 2017. (n = 48).



Z grafu 10. je patrný průběh závislosti zaznamenaných hodnot S_{av} a S_{M3} v roce 2017. Hodnoty S_{av} jsou v těsné blízkosti s hodnotami naměřenými metodou Mehlich 3. Změny ve frakci naměřené S_{av} vysvětlují 81 % změn ve frakci stanovené S_{M3} ($R^2 = 0,8054$).

Graf 10. Zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_{av} a S_{M3} 2017 (n = 48).



V tabulce 11. je zobrazen souhrn rovnic lineární regrese ($y = ax + b$) této části práce. Pro úplnost a přehlednost jsou v této tabulce znázorněny i hodnoty dalších regresních rovnic pro porovnání metod s výsledky extrakce Mehlich 3, které nejsou výše graficky zobrazeny. Hodnoty sloupce a jsou konstanty rovnice. Hodnoty ve sloupci b jsou regresní koeficienty a hodnoty pro sloupec R^2 jsou koeficienty determinace.

Tabulka 11. Souhrn parametrů regresního vztahu S_{M3} s ostatními metodami pro stanovení S v půdě

2015 (n = 38)							
	a	b	R^2		a	b	R^2
S_w	7,42	0,89	0,50	S_{av}	3,81	0,81	0,54
S_{AEM}	6,08	0,95	0,72	S_{HCl}	11,14	0,42	0,41
S_{ads}	-9,11	4,97	0,53				
2016 (n = 54)							
	a	b	R^2		a	b	R^2
S_w	4,32	1,45	0,71	S_{av}	-1,99	1,26	0,75
S_{AEM}	4,58	1,88	0,66	S_{HCl}	16,74	0,45	0,21
S_{ads}	-9,62	4,71	0,48				
2017 (n = 48)							
	a	b	R^2		a	b	R^2
S_w	8,23	0,85	0,78	S_{av}	5,14	0,78	0,81
S_{AEM}	5,49	1,99	0,87	S_{HCl}	2,69	1,07	0,54
S_{ads}	-7,38	5,36	0,66				

Při regresním zhodnocení vztahu pH a S_{M3} byla zjištěna závislost dle rovnice $y = -4,0435x - 5,8309$ a $R^2 = 0,0374$. Hodnoty pH tedy vysvětlují změny hodnot metody M_3 pouze z 3,7 %. Korelační koeficient tohoto vztahu je $r^2 = 0,193$ a byla zjištěna prokazatelná závislost při $p \leq 0,05$. Při regresním zhodnocení vztahu pH a S_{ads} byla zjištěna závislost dle rovnice $y = 0,6162x + 1,9655$ a $R^2 = 0,0369$. Hodnoty pH tedy vysvětlují změny hodnot metody S_{ads} z 3,7 %. Korelační koeficient tohoto vztahu byl zjištěn $r^2 = 0,192$. U tohoto koeficientu byla pozorována prokazatelná závislost pouze při $p \leq 0,05$.

5.2.3 Srovnání metod stanovení S v půdě s obsahy S v rostlinách

V korelační tabulce 12. je vyobrazeno srovnání obsahů S stanovených jednotlivými metodami v půdě s obsahy S v rostlinách pšenice ozimé. RO1 a RO2 označují první a druhý odběr vzorků nadzemní hmoty rostlin. Korelační koeficienty pro hodnoty S_{M3} a rostlinné odběry zaznamenaly v roce 2015 statisticky nevýznamnou závislost, v roce 2016 také nebyla při prvním a druhém rostlinném odběru zaznamenána závislost mezi S_{M3} a obsahy S v rostlinách. V roce 2017 byla zaznamenána prokazatelná závislost při $p \leq 0,05$ mezi všemi metodami i odběry (s výjimkou RO1 : S_{HCl}). Vztah mezi hodnotami zjištěnými metodou Mehlich 3 a obsahu S v nadzemní hmotě při druhém odběru byl průkazný dokonce při hladině významnosti $p \leq 0,01$. V roce 2016 byla zaznamenána průkazná korelace mezi prvním rostlinným odběrem a frakcemi S_w a S_{av} .

Tabulka 12. Korelační srovnání obsahů S v půdě stanovené jednotlivými metodami s obsahy S v rostlinách pšenice

	2015 (n = 38)		2016 (n = 54)		2017 (n = 48)		2015-17 (n = 140)	
	RO1	RO2	RO1	RO2	RO1	RO2	RO1	RO2
S_{M3}	0,182	0,270	0,398	0,156	0,474*	0,507**	0,296	0,308
S_w	0,153	-0,034	0,437*	0,147	0,439*	0,399*	0,190	0,185
S_{AEM}	0,108	0,006	0,215	-0,018	0,456*	0,460*	0,124	0,139
S_{ads}	0,342	0,166	0,183	-0,018	0,456*	0,416*	0,310	0,253
S_{av}	0,181	-0,007	0,430*	0,129	0,445*	0,405*	0,209	0,197
S_{HCl}	-0,215	-0,206	0,005	0,079	0,215	0,421*	-0,100	0,042

* $p \leq 0,05$, ** $p \leq 0,01$

V tabulce 13. je vyobrazeno korelační srovnání obsahů S stanovených jednotlivými metodami v půdě s obsahy S v rostlinách kukuřice. Sloupec RO1 označuje obsah S v rostlinách odebraných při dosažení výšky přibližně 40 cm. Byly použity údaje za všechny roky, aby bylo $n > 20$. Hodnoty korelačních koeficientů s S_{M3} ; S_w ; S_{av} jsou si velmi podobné

($r^2 = -0,261$; $-0,254$; $-0,251$), ale nebyly prokázány žádné významné závislosti mezi obsahy S v rostlinách kukuřice a obsahy S v půdě.

Tabulka 13. Srovnání korelací obsahů S v půdě stanovených jednotlivými metodami a obsahy S v rostlinách kukuřice (n = 22).

2015 - 2017			
	RO1		RO1
S_{M3}	-0,261	S_{ads}	-0,190
S_w	-0,254	S_{av}	-0,251
S_{AEM}	-0,064	S_{HCl}	-0,125

V tabulce 14. je zobrazeno srovnání obsahů v rostlinách s obsahy jednotlivých frakcí v půdě u řepky ozimé. Sloupce RO1 a RO2 označují první a druhý odběr vzorků nadzemní rostlinné hmoty. Byla použita data ze všech let, aby $n > 20$. Hodnoty korelačních koeficientů pro frakce S_{M3} a S_w jsou si v prvním rostlinném odběru podobné ($r^2 = 0,342$; $0,334$), ale nebyla prokázána žádná statisticky významná závislost mezi obsahy frakcí v půdě a obsahy S v rostlinách.

Tabulka 14. Srovnání korelací obsahů S v půdě stanovených jednotlivými metodami a obsahy S v rostlinách (n = 42).

2015 - 2017					
	RO1	RO2		RO1	RO2
S_{M3}	0,342	0,010	S_{ads}	0,103	-0,084
S_w	0,334	0,131	S_{av}	0,290	0,077
S_{AEM}	0,108	-0,029	S_{HCl}	0,247	-0,018

6 Diskuze

Při této práci bylo pro stanovení výsledných obsahů použito ICP - OES. Kowalenko a Grimmert (2007) uvádějí, že při stanovení anorganických forem S za použití ICP-OES se výsledky mohou mírně zkreslit, protože tato metoda může stanovit také signifikantní podíl organické S, a je proto lepší použít iontovou chromatografii. Iontová chromatografie však v této práci nebyla použita záměrně. Práce je zaměřena na využití metody Mehlich 3 ke stanovení obsahů přístupné síry v půdě. Předností této metody je možnost stanovení široké škály makro i mikroprvků v jednom výluhu (Mehlich, 2008). Proto se k měření výluhů doporučuje ICP-OES, umožňující paraelní měření více prvků. Použitím iontové chromatografie by tak došlo k zúžení využitelnosti dosažených výsledků. ICP-OES se navíc stává běžným vybavením akreditovaných laboratoří, což pro iontovou chromatografii zatím neplatí.

6.1 Srovnání metody Mehlich 3 s ostatními metodami stanovení frakcí S v půdě, předběžný průzkum

Cílem práce je stanovit, zda je Mehlich 3 vhodný extraktant pro stanovení frakce síry dostupné pro rostliny. Touto frakcí je samozřejmě frakce síry rozpustná ve vodě (S_w), jak uvádí Tabatai (1982) a Morche (2008), která dodává, že dostupná síra (S_{av}) je dále tvořena adsorbovanou S (S_{ads}), Boye et al. (2010) a Morche (2008) také uvádí, že významný vliv pro výživu rostlin má frakce organicky vázané síry (S_{org}), která se v průběhu vegetace mineralizuje do předchozích dvou frakcí. Proto byl v rámci práce hodnocen vztah mezi hodnotami S stanovenými v extraktantu Mehlich 3 (S_{M3}) a ostatními výše uvedenými frakcemi S v půdě.

Dle dat z tabulky číslo 2. korelační matice použitých metod k extrahování jednotlivých podílů síry je patrné, že v půdě je S dominantně vázána v organické podobě, což ostatně zmiňují také Yang et al. (2009), Scherer (2009), Hu et al. (2005), Xu et al. (2016). Byla pozorována velmi silná a korelace mezi podílem S dostupným pro rostliny a stanoveným metodou Mehlich 3 ($r^2 = 0,882$; $p \leq 0,001$) a jednotlivými frakcemi, které se podílejí na tvorbě dostupné síry pro rostliny, jako je S rozpustná ve vodě ($r^2 = 0,809$; $p \leq 0,001$) a adsorbovaná ($r^2 = 0,731$; $p \leq 0,001$). Xu et al. (2016) zjistili, že metody stanovení anorganického podílu S na mokré cestě nadhodnocují množství anorganického síranu a domnívají se, že tento efekt může být způsoben hydrolyzou části organického podílu.

Vzhledem k faktu, že S_{M3} prokazatelně korelovala s S_{org} je možné, že má tendenci uvolňovat sírany z tohoto podílu.

Z výsledků regresní analýzy podle tabulky 3. regresní vztah S_{M3} s ostatními metodami pro stanovení S je zřejmé, že frakce vodou rozpustné, adsorbované a dostupné S vysvětlují ze 78 %; 53 % a 78 % změny hodnot S naměřené pomocí roztoku Mehlich 3. Na základě těchto výsledků je evidentní, že frakce síry stanovená metodou Mehlich 3 spíše koreluje s frakcí S, která je rozpustná ve vodě, než s adsorbovanou frakcí a velmi dobře koreluje s dostupnou frakcí pro rostliny. Rao a Sharma (1997) se zabývali ve své studii korelací S_{M3} s S_W a S_{ads} a zjistili na základě analýzy regrese, že změny obsahů S_{M3} lze z 83 % vysvětlit změnami obsahů S_W a v případě S_{ads} se jednalo dokonce o 87 %. V této studii byla hodnota S_{M3} vysvětlitelná změnami hodnot S_W a S_{ads} z 78 % a 53 %. S_{org} se pak podílela pouze z 12 % na změnách ve frakci S_{M3} . Podle Scherera (2001), Morche (2008) a Boye (2010) se však tato frakce významným způsobem podílí na výživě rostlin tím, že dochází v průběhu vegetace k její mineralizaci a doplňuje zásobníky ostatních frakcí anorganické síry.

Dále byla pozorována hodnota pH půdy, která při relativně nižších hodnotách podle Curtina a Syerse (1990), Chena et al. (1997) a McLarena a Camerona (1996) zvyšuje adsorbci SO_4^{2-} mechanismem popsaným v kapitole 3. V této diplomové práci byla provedena regresní a korelační analýza vlivu pH na S_{ads} a S_{M3} . Bylo zjištěno, že s klesajícím pH skutečně roste množství adsorbované S, a byla zaznamenána průkazná závislost ($r^2 = 0,372$; $p \leq 0,05$). Hodnota pH vysvětluje změnu hodnot S_{ads} z 14 %. Výsledky porovnání pH a S_{M3} ukazují, že pH mělo vliv pouze ze 4 % na hodnoty frakci S_{M3} a vykazovalo statisticky nevýznamnou závislost. Je tedy patrný větší vliv na S_{ads} , než S_{M3} . Je ovšem potřeba zohlednit, že úhly spojnic trendu byly v obou případech velmi nízké a hodnoty se jeví spíše náhodně rozmístěny kolem spojnice regrese, což dokládají i nízké regresní koeficienty. Naproti tomu, Kowalenko et al. (2014) zmiňují, že v jejich studii byl významný vliv pH na obsahy S stanovené pomocí roztoku Mehlich 3 s tím, že Melich 3 byl schopný extrahovat více síry při $pH < 6,0$. To se shoduje se závěry Curtina a Syerse (1990), podle kterých se při $pH > 6,5$ ve vápenatých půdách adsorpce stává málo významným mechanismem a většina síry této frakce je převedena do roztoku.

6.2 Srovnání metody Mehlich 3 s ostatními metodami stanovení frakcí S v půdě, hlavní průzkum

6.2.1 Metoda Mehlich 3 a ostatní metody stanovení S

Výsledky v tabulce číslo 5. korelační matice použitých metod k extrahování jednotlivých podílů síry z půdy za roky 2015 až 2017 potvrzují výsledky předběžných testů. Frakce S_{M3} velmi silně korelovala s S_W ($r^2 = 0,809$; $p \leq 0,001$); S_{ads} ($r^2 = 0,746$; $p \leq 0,001$); S_{av} ($r^2 = 0,834$; $p \leq 0,001$). Zároveň byla naměřena statisticky významná hodnota závislosti pro S_{M3} a S_{HCl} . V předběžném průzkumu tyto frakce zaznamenaly výrazně nižší hodnotu, což je pravděpodobně způsobeno převažujícím podílem karbonátových půd v hlavním průzkumu. Vyšší zastoupení frakce S_{ads} může být vysvětleno jiným souborem půd s pravděpodobně vyšším obsahem hydroxidů a oxidů Fe a Al, které mají dle Chena et al. (1997) významný vliv při adsorbci a vedou ke zvýšení hodnot S_{ads} .

Analýza dat z let 2015, 2016 a 2017 (tabulky 6 až 8) potvrzuje závěry předběžného průzkumu a hlavní části této studie. Byly zaznamenány statisticky velmi silné korelace frakcí S_{M3} s frakcí S_W ; S_{ads} a S_{av} při hladinách významnosti $p \leq 0,001$. V letech 2015 a 2017 byla zaznamenána silnější korelace S_{M3} s frakcí S_{ads} a v roce 2016 byla silnější korelace s S_W . Je možné, že je tento rozdíl způsoben vyššími zastoupeními oxidů a hydroxidů Al a Fe v půdách testovaných v roce 2015, jak uvádějí Chen et al. (1997). Rok 2017 každopádně prokazuje velmi zajímavá data. Byla nalezena velmi silná a průkazná korelace S_{M3} a S_{HCl} (0,733) při $p \leq 0,001$. Zároveň byla zaznamenána statisticky významná závislost S_{M3} a obsahu Ca ($r^2 = 0,643$; $p \leq 0,001$). Ve studii, kterou provedl Chen et al. (1997), frakce síry extrahovatelná pomocí HCl prokazatelně statisticky koreluje s obsahem Ca ($r^2 = 0,986$). Vzhledem k tomu, že S_{HCl} a Ca spolu korelují významně při $r^2 = 0,896$, $p \leq 0,001$ je pravděpodobné, že obsah vápníku bude tedy také korelovat s obsahem S stanoveným pomocí roztoku Mehlich 3, což se v naší studii na karbonátových půdách potvrdilo.

Metoda S_{HCl} je primárně určena ke stanovení okludované síry ve formě $CaSO_4$. Morche (2008) však zjistila, že při stanovení frakce S_{HCl} je v půdách obsahujících pod 1 % $CaCO_3$ výsledek tvořen z většiny sírou, která je tímto roztokem uvolněna z organických vazeb, nikoliv okludovaného síranu. Podíl půd s obsahem $CaCO_3$ nad 1 %, prezentovaný v hlavním průzkumu této práce přesahoval 70 %. Proto se dá zejména u těchto vzorků předpokládat, že síra stanovená 1 mol/l HCl byla v okludované formě. To potvrzují i silné korelace S_{HCl} s obsahem vápníku stanoveném v Mehlich 3. U půd s obsahem $CaCO_3$ nad 1 % dosahoval korelační koeficient $r^2 = 0,558$, zatímco u půd s obsahem pod 1 % pouze $r^2 = 0,370$.

V rámci hlavní studie nebylo provedeno stanovení S_{org} , která může podle Xu et al. (2016) zkreslovat hodnoty S_{HCl} , protože stanovení anorganických frakcí S pomocí metod na mokré cestě se část organicky vázané S hydrolyzuje a tím nadhodnocuje skutečné hodnoty, to platí zejména pro hodnoty S_{ads} a S_{HCl} a S_{M3} , obsahy S_{org} by ovšem mohly poskytnout další úhel pohledu do tohoto problému, protože v předběžné části studie bylo zjištěno, že S_{org} vysvětluje změny frakce S_{M3} ze 12 % a má se podle Scherera (2001), Morche (2008) a Boye (2010) významným způsobem podílet na výživě rostlin.

V hlavní studii byl rovněž sledován vztah pH půdy s obsahy S naměřenými metodou Mehlich 3. Testy byly provedeny regresní a korelační analýzou vlivu pH na S_{ads} a S_{M3} . Bylo zjištěno, že závislost pH a S_{M3} nabývá r^2 hodnoty 0,193 a vykazuje prokazatelnou závislost při $p \leq 0,05$. Hodnota pH v tomto případě vysvětluje ze 4 % změny hodnot frakce S_{M3} . Při srovnání vlivu pH na frakci S_{ads} byly změny hodnot této frakce vysvětleny také ze 4 % hodnotami pH a byl zaznamenán $r^2 = 0,193$ na hladině významnosti $p < 0,05$, tedy průkazná závislost. Je patrná podobnost vlivu pH půdy na frakce S_{ads} a S_{M3} . Hodnoty jsou kolem spojnice trendů v obou průzkumech rozmístěny spíše náhodně a tedy pH nemělo významný vliv na stanovení S extrahovatelné roztokem Mehlich 3. Tvrzení autorů Curtina a Syerse (1990), Chena et al. (1997) a McLarena a Camerona (1996), že nižší hodnota pH zvyšuje adsorpci SO_4^{2-} tak nemá přeneseně na stanovení síry extrahovatelné pomocí roztoku Mehlich 3 významný vliv i přesto, že frakce S_{M3} a S_{ads} velmi silně korelovaly. To je pravděpodobně způsobeno tím, že v této diplomové práci tvořily půdy s nižším pH pouze malé procento z celkově odebraných vzorků (viz níže). Nejvíce poznatku Chen et al. (1997) odpovídá hodnota korelačního koeficientu za rok 2017. Kowalenko et al. (2014) zmiňují významný vliv pH na obsahy S stanovené pomocí roztoku Mehlich 3. Při $pH > 6,5$ ve vápenatých půdách se dle Curtina a Syerse (1990) stává adsorpce nevýznamným mechanismem. V této části pokusu tvořily půdy s hodnotou pH přesahující 7 většinu, tj. 72 % s průměrnými hodnotami pH v roce 2015; 2016; 2017 rovnými 7,61; 6,90; 6,91, a proto je na základě nízkých korelací i regresí S_{ads} a S_{M3} s pH půdy závěry Kowalenko et al. (2014) možné potvrdit.

6.3 Srovnání metody Mehlich 3 s obsahy S v rostlinách.

U **pšenice ozimé** byla v roce 2015 pozorována nevýznamná korelace mezi obsahy síry v nadzemní hmotě rostlin (RO1) s S_{M3} a S_{av} při téměř identických hodnotách korelačních koeficientů ($r = 0,182$; $0,181$). Stejný trend je prokázán pro první odběry rostlinných vzorků u dalších let. Je tedy patrné, že alespoň při prvním odběru na začátku období sloupkování, byly metodou Mehlich 3 naměřeny stejné hodnoty, jako běžné používanými metodami ke

stanovení dostupné síry. Dostupná síra ovšem u druhého odběru (RO2) v roce 2015 zaznamenala hodnotu $r^2 = -0,007$ bez statistické průkaznosti. Zároveň bylo zaznamenáno snížení korelace frakce S_w s hodnotami RO2 ($r^2 = -0,034$). To je částečně vysvětleno ve studii Morche (2008), která uvádí, že vodou extrahovatelná frakce S je rostlinami využitelná v celém rozsahu, ale také zjistila, že tento podíl S je doplňován ze zbylých anorganických a organických frakcí. Odběr vodou rozpustné S rostlinami nemusí být plně kompenzován přísunem z ostatních podílů. To ve své práci potvrzuje zjištěním, že obsah vodou rozpustné S v průběhu vegetace neustále klesá, což je patrné i v této práci. Bylo zaznamenáno také snížení u korelací RO2 a S_{ads} ($r^2 = 0,166$), které se dá vysvětlit předpoklady Tisdale et al. (1993) a Barber (1995). Ti popisují desorpci z této frakce právě do frakce vodou rozpustné S v rámci ustanovení nové rovnováhy mezi těmito dvěma frakcemi. Zároveň Morche (2008) také popisuje, že při mineralizaci organického podílu dochází k adsorpci uvolněných síranů, dále také uvádí, že i frakce extrahovatelná HCl se může v průběhu vegetace mobilizovat a doplnit ostatní frakce. Přestože bylo zaznamenáno snížení hodnot korelačních koeficientů mezi S_{av} a RO2, tak závislost mezi S_{M3} a RO2 v roce 2015 narostla na hodnotu $r^2 = 0,270$. Kowalenko et al. (2014) uvádějí, že metoda Mehlich 3 může zahrnout jiný zdroj síry, než je obsah dostupné S stanovený běžnými metodami. Dále ale také uvádějí, že určení těchto zdrojů si zaslouží vědeckou pozornost, protože jejich studie ukázala využitelnost hodnot stanovených metodou Mehlich 3 u široké škály půd. Je možné, že vlivem hnojení mohlo dojít k aplikaci zdroje organicky vázané S, která se podle Scherera (2009), Boye (2010) a Morche (2008) mineralizuje pomalu a tak nemusí nutně okamžitě ovlivnit hodnoty S_w ; S_{ads} a tedy přeneseně S_{av} . Nicméně důsledkem toho, součástí činidla Mehlich 3 je HNO_3 (silné oxidační činidlo), tak mohla být část této organiky oxidována a uvolněna při stanovení. V ostatních letech již byla patrná blízkost hodnot pro S_{M3} a S_{av} pro jejich vztah s S v rostlinách pšenice ozimé (zejména v prvním odběru (RO1)). Druhé odběry zaznamenaly snížení korelací obsahů S v rostlinách s vodou rozpustnými a adsorbovanými frakcemi síry, a úměrně tomu odpovídá i snížení korelací mezi druhými odběry s S_{av} a S_{M3} . Výjimkou je korelace v roce 2017 mezi RO2 a S_{M3} , která dosáhla $r^2 = 0,507$ při $p \leq 0,01$ a byla vyšší, než při prvním odběru.

Odběry **kukuřice** nebyly rozděleny do jednotlivých let, ale byl použit celý soubor, kvůli malému počtu pozorování ($n = 22$ za všechny tři roky), zároveň byl proveden jen jeden odběr rostlinného materiálu v období při výšce porostu 40 cm. Hodnoty korelačních koeficientů pro frakce S_{M3} a S_{av} s porovnání s RO1 byly velmi podobné ($r = -0,261$; $-0,251$), tedy je zřejmé, že metody extrahují velmi podobné množství S. Tyto korelace nebyly statisticky průkazné a byly dokonce záporné. Je možné, že rostlina kukuřice využívá jiné mechanismy k odběru

S z půdy než pšenice a řepka. Gray a Gerdermann (1973) uvádějí, že na růst rostlin kukuřice má významný vliv vztah rostliny kukuřice s vezikulárně-arbuskulární mykorhizou, která zásobí rostlinu živinami jako zprostředkovatel. Ansori a Gholami (2015) popisují, že rostliny kukuřice zaznamenaly výrazně vyšší obsahy S při inokulaci rostlin mykorhizou ($p \leq 0,01$) a nejvyšší obsahy S při inokulaci rostliny bakteriemi rodu *thiobacillus* ($p \leq 0,05$). Zajímavé také je, že rostliny kukuřice jsou schopné zvýšit odběr síranů z půdy na dvojnásobek při kontaminaci půdy kademnatým kationtem za účelem obrany proti vlivu tohoto iontu (Nocito et al., 2002). Především vliv mykorhizy by mohl vysvětlit výsledky této studie. Vzhledem k tomu, že korelační koeficienty všech frakcí s RO1 byly záporné, je možné prohlásit, že použitá metodika není vhodná pro stanovení dostupné S pro kukuřici a je třeba provést další pozorování.

U rostlin **řepky ozimé** byly provedeny dva odběry rostlinného materiálu (RO1 a RO2). Výsledky byly hodnoceny dohromady za roky 2015 - 2017 vzhledem k nižšímu počtu pozorování ($n = 42$). Hodnota korelačního koeficientu pro S_{M3} a RO1 byla $r^2 = 0,342$ a při druhém rostlinném odběru $r^2 = 0,010$. Ani jedna z těchto hodnot nebyla statisticky průkazná. Obdobný trend je patrný pro vztah S_{av} s RO1 a RO2, kdy v prvním odběru byla hodnota $r^2 = 0,290$ a při druhém odběru $r^2 = 0,077$, které nejsou průkazné ani na hladině významnosti $p \leq 0,05$. Je však patrné snížení hodnot korelačních koeficientů při druhém odběru jako v předchozím případě u pšenice. Tento jev je doprovázen i snížením korelačních koeficientů s S_W a S_{ads} . Je tedy také patrný jev, kdy došlo k čerpání S z těchto dvou frakcí, jak uvádí Tisdale et al. (1993) a Barber (1995), Morche (2008). Zároveň ale došlo k velmi výraznému snížení závislosti u S_{HCl} z hodnoty $r^2 = 0,247$ při RO1 na $r^2 = -0,018$ při RO2.

6.4 Korelace aniontových výměnných membrán s dostupnou sírou a obsahy v rostlinách

Iontově výměnné membrány (S_{AEM}) byly použity pro stanovení S za účelem zjištění jejich vhodnosti a reprezentativnosti stanovení dostupné síry rostlinami S_{av} . Korelační analýzou bylo zjištěno, že S_{AEM} korelovala se souhrnnými daty za roky 2015 – 2017, a to velmi silně zejména s S_{av} ($r^2 = 0,810$; $p \leq 0,001$). V jednotlivých letech 2015; 2016; 2017 byly závislosti S_{AEM} a S_{av} prokázány také jako velmi silné ($r^2 = 0,914$; $0,810$; $0,984$ při $p \leq 0,001$). Zároveň bylo ve všech letech zjištěno, že hodnota korelačních koeficientů klesá v následujícím pořadí $S_{AEM} : S_W > S_{ads} > S_{HCl}$. Při použití membrán pro stanovení fosforu dochází k lepším korelacím s adsorbovaným fosfátem, než s vodou, jak uvádějí Sagger et al. (1990), Dahlgren et al. (2004) a Takahashi (2013) díky schopnosti fosforu se desorbovat z půdy a adsorbovat na

membrány. Z tohoto předpokladu vycházel i výzkum v této diplomové práci při stanovení síry a vysoké korelace S_{AEM} s S_{ads} to potvrzují.

Různé plodiny mají různé nároky na živiny a tím pádem dochází při jejich pěstování k různým způsobům hnojení. To může vést ke ztížení identifikace jednotlivých vlivů a jejich významnosti, ale zároveň může takový přístup poskytnout lepší náhled do reality polního pozorování. Například dle Kulhánka et al. (2012) při aplikaci trojitého superfosfátu (obsahujícího mj. 3 % S) došlo ke zvýšenému zastoupení frakce síry extrahovatelné pomocí 1M HCl. Dlouhodobá aplikace NPK s přidavkem hnoje a NPK hnojiv samotných v experimentu Xu et al. (2016) vedla ke zvýšeným koncentracím dostupného síranu, C-vázané síry a reziduální S, ale významně snížila koncentraci S_{HCl} . Koncentrace esterické S se zvýšila o 39 % ve vlhké černozemi hnojené NPK, ale snížila se o 28 % v hnědé půdě hnojené stejným způsobem. Je tedy patrné, že chování S v půdě ovlivňuje mnoho různých faktorů jako způsob hnojení (Balík et al., 2009; Yang et al., 2007), teplota a vlhkost půdy (Fanning et al., 2010; Eriksen et al., 2010), mikrobiální činnost a dostupnost substrátů pro činnost mikroorganismů (Ghani et al., 1992; Vermien et al., 2018), obsah Ca a oxidů a hydroxidů Fe a Al (Chen et al., 1997). Z výše uvedených důvodů tak korelace mezi extrakcí pomocí činidla Mehlich 3 a obsahy S v rostlinách vycházely v rámci této diplomové práce většinou neprůkazně.

7 Závěr

Cílem práce bylo vyhodnotit obsahy jednotlivých frakcí síry v široké škále půd a srovnat dosažené výsledky s metodou Mehlich 3 a dále korelační srovnání výsledků metody Mehlich 3 i dalších metod pro stanovení S s obsahy S v běžně pěstovaných plodinách.

V předběžném průzkumu srovnání metody Mehlich 3 a ostatních metod pro stanovení S v půdě bylo zjištěno, že:

- Metoda Mehlich 3 vykazovala statisticky velmi silné závislosti s frakcemi S_{ads} ; S_W ; S_{av} ; S_{org} ; S_{min} ; S_{tot} .
- Metoda Mehlich 3 naopak nekorelovala s obsahy S_{es} v půdě.
- Extrakční účinnost metody Mehlich 3 nebyla v tomto pokusu výrazně ovlivněna pH půd

Metoda Mehlich 3 je tak schopná v půdě stanovit obsahy frakcí síry, které jsou běžně označovány jako dostupné rostlinám.

V hlavním průzkumu srovnání metody Mehlich 3 a ostatních metod pro stanovení S v půdě bylo zjištěno, že:

- Metoda Mehlich 3 vykazovala statisticky velmi silné závislosti s S_{ads} ; S_W ; S_{AEM} ; S_{av} ; S_{HCl} .
- Výsledky S_{M3} byly výrazně ovlivněny obsahem Ca.
- Metoda Mehlich 3 stanovuje obsahy síry, které se běžně uvádějí, jako dostupné rostlinám.
- Metoda Mehlich 3 nebyla výrazně ovlivněna pH půd ani v tomto pokusu.
- Metoda stanovení síry pomocí aniontově výměnných membrán zaznamenala velmi silné korelace s S_W ; S_{ads} ; S_{av} ; S_{M3} ; S_{HCl} .
- Metodou stanovení síry pomocí aniontově výměnných membrán (AEM) je možno stanovit frakci S, která se označuje, jako běžně dostupná rostlinám.
- Metoda stanovení S pomocí AEM byla ovlivněna obsahem Ca v půdách.

Při srovnání metod stanovení S v půdě s obsahy síry v rostlinách bylo zjištěno, že:

- Metoda Mehlich 3 ani AEM nedokázala spolehlivě korelovat s obsahy S v rostlinách.

Vzhledem k průkaznému vztahu výsledků S_{M3} s běžnými metodami pro stanovení přístupné S v půdě, je možné doporučit extrakci síry pomocí roztoku Mehlich 3 jako metodu vhodnou pro stanovení dostupné síry v půdě. Zvlášť, pokud se zohlední schopnost tohoto extraktantu stanovit zároveň živiny, jako fosfor, vápník, draslík, hořčík a jiné. Naproti tomu byly korelace S_{M3} s obsahem S v rostlinách zpravidla neprůkazné a je tak třeba další výzkum zahrnující i výpočet celkových odběrů S rostlinami na základě jejich výnosu. Stejně tvrzení platí i pro S stanovenou pomocí metody AEM.

8 Seznam literatury

- Adiputra, I. G. K., Anderson, J. W. 1992. Distribution and redistribution of sulphur taken up from nutrient solution during vegetative growth in barley. *Physiologia Plantarum*. 85. 453–460.
- Agu, R. C. 2003. Some relationships between malted barleys of different nitrogen levels and the wort properties. *Journal of the Institute of Brewing*. 109. 106 - 109.
- Ahmad, G., Jan, A., Arif, M., Jan, M. T., Khattak, R. A. 2007. Influence of nitrogen and sulfur fertilization on quality of canola (*Brassica napus* L.) under rainfed conditions. *Journal of Zhejiang University*. 6. 731 – 737.
- Aiers, A., Mota, V. R., Saavedra, M. J. Rosa, E. A. S, Bennett, R. N. 2009. The antimicrobial effects of glucotinolates and their respective enzymatic hydrolysis products on bacteria isolated from the human intestinal tract. *Journal of Applied Microbiology*. 106. 2086 – 2095.
- Anness, B. J., Bamforth, C. W. 1982. Dimethyl sulfide — a review. *Journal of the Institute of Brewing*. 88. 244–252.
- Ansori, A., Gholami, A. 2015. Improved Nutrient Uptake and Growth of Maize in Response to Inoculation with *Thiobacillus* and Mycorrhiza on an Alkaline Soil. *Communications in soil science and plant analysis*. 46. 2111 – 2126.
- Asare, E., Scarisbrick, D. H. 1995. Rate of nitrogen and sulphur fertilizers on yield, yield components and seed quality of oilseed rape (*Brassica napus* L.) *Field crops Research*. 44. 41 – 46.
- Balík J., Kulhánek M., Černý J., Száková J., Pavlíková D., Čermák P. 2009. Differences in soil sulfur fractions due to limitation of atmospheric deposition. *Plant, Soil and Environment*. 55. 344-352.
- Barber, S. A. 1995. Sulfur. In: Barber, S. A. (Ed.). *Soil nutrient bioavailability*. John Wiley & Sons, Inc., New York. 301-310.
- Barczak, B., Majcherczak, E. 2018. Effect of varied fertilization with sulfur on selected spring barley yield structure components. *Journal Central European Agriculture*. 9. 777 – 784.
- Baxter, E. D. 1980. Sulfur-containing hordeins and their importance in malting and brewing. *Brewers Digest*. 55. 45–47.
- Blum, S. C., Lehmann, J., Solomon, D., Caires, E. F., Alleoni, L. R. F. 2013. Sulfur forms in organic substrates affecting S mineralization in soil. *Geoderma*. 156 – 164.
- Boye, K., Eriksen, J., Nilsson, I., Mattson, L. 2010. Sulfur flow in a soil-plant system — effects of long-term treatment history and soil properties. *Plant and Soil*. 334. 323 – 334.
- Cassel, D. K., Kamprath, E. J., Simmons, F. W. 1996. Nitrogen-sulfur relationships in corn as affected by landscape attributes and tillage. *Agronomical Journal*. 88. 133 – 140.
- Curtin, D., Syers, J. K. 1990. Extractability and adsorption of sulphate in soils. *Journal of Soil Science*. 41. 305 – 312.
- Dahlgren, R. A., Saigusa, M., Ugolini, F. C. 2004. The nature, properties, and management of volcanic soils. *Advances in Agronomy*. 82. 113–182.

Dubuis, P. H., Marazzi, C., Stadler, E., Mauch, F. 2005. Sulphur deficiency causes a reduction in antimicrobial potential and leads to increased disease susceptibility of oilseed rape. *Journal of Phytopathology*. 153. 27–36.

Dwivedi, S. K., Singh, R. S., Dwivedi, K. N. 2002. Effect of Sulphur and Zinc Nutrition on Yield and Quality of Maize in Typic Ustochrept Soil of Kanpur. *Journal of the Indian Society of Soil Science*. 50. 70 – 74.

Ercoli, L., Lulli, L., Adruini, I., Mariotti, M., Alessandro, M. 2011. Durum wheat grain yield and quality as affected by S rate under mediterranean conditions. *European Journal of Agronomy*. 35. 63 – 70.

Eriksen, J. 1997. Sulphur cycling in Danish agricultural soils: turnover of inorganic S fractions. *Soil Biology and Biochemistry*. 29. 1371 – 1377.

Eriksen, J. 2010. Sulphur cycling in Agroecosystems. Doktorská vědecká teze. Aarhus University. Fakulta zemědělských věd. 262 s. Dostupné z: <<https://pure.au.dk/ws/files/4400345/Dr.Scient._Thesis>>

Eriksen, J., Nielsen, M., Mortensen, J. V., Schjørring, J. K. 2001. Redistribution of sulphur during generative growth of barley plants with different sulphur and nitrogen status. *Plant and Soil*. 230. 239 – 246.

Eriksen, J., Mortensen, J. V. 2002. Effects of timing of sulphur application on yield, S- uptake and quality of barley. *Plant and soil*. 242. 283 – 289.

Evropská unie. Nařízení komise. NAŘÍZENÍ KOMISE (ES) č. 2316/1999 ze dne 22. října 1999, kterým se stanoví prováděcí pravidla k nařízení Rady (ES) č. 1251/1999 o režimu podpor pro producenty některých plodin na orné půdě. In: Úřední věstník Evropské unie. 1999. Článek 4. s. 383. Dostupné z: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:31999R2316&from=CS>>

Excel. Microsoft Office Excel 2010. Microsoft office Enterprise 2010. USA. release SP2

Fanning, D. S., Rabenhorst, M. C., Balduff, D. M., Wagner, D. P., Orr, R. S., Zurheide, P. K. 2010. An acid sulfate perspective on landscape/seascape soil mineralogy in the U. S. Mid-Atlantic region. *Geoderma*. 154. 457 – 464

Fismes, J., Vong, P. C., Guckert, A., Frossard, E. 2000. Influence of sulfur on apparent N-use efficiency, yield and quality of oilseed rape (*Brassica napus* L.) grown on a calcareous soil. *European Journal of Agronomy*. 12. 127 – 141.

Fismes, J., Vong, P. C., Guckert, A., 1999. Use of labelled sulphur-35 for tracing sulphur transfers in developing pods. of field-grown oilseed rape. *Commun. Soil Sci. Plant Anal. Schjørring* 30, 221–234.

Flaete, N. E. S., Hollung, K., Ruud, L., Sogn, T., Faergestad, E. M., Skarpeid, H. J., Magnus, E. M., Uhlen, A., K. 2005. Combined nitrogen and sulphur fertilisation and its effect on wheat quality and protein composition measured by SE - FPLC and proteomics *Journal of Cereal Science*. 41. 357 – 369.

Fox, G. P., Panozzo, J. F., Li, C. D., Lance, R. C. M., Inkerman, P. A., Henry, R. J. 2003. Molecular basis of barley quality. *Australian Journal of Agricultural Research*. 54. 1081–1101.

- Freney J. R., 1986. Forms and reactions of organic sulfur compounds in soils. In: Tabatabai, M. A., (Ed.). Sulfur in Agriculture. Agronomy Monograph No. 27. ASA-CSSA-SSSA, Madison.
- Ghani, A., McLaren, R. G., Swift, R. S. 1992. Sulphur Sulphur mineralisation and transformations in soils as influenced by additions of carbon, nitrogen and sulphur, Soil Biology and Biochemistry. 24. 331-341.
- Gray, L. E., Gerdermann, J. W. 1973. Uptake of sulphur – 35 by vesicular-arbuscular mycorrhizae. Plant and Soil. 39. 687 – 689.
- Grant, C. A., Mahli, S. S., Karamanos, R. E. 2012. Sulfur management for rapeseed. Field Crops Research. 119 – 128.
- Grobler, L. 1999. A critical soil sulphur level for maize (*Zea mays* L.) grown in a glasshouse. South African Journal of Plant and Soil. 16. 204 – 206.
- Gunes, A., Inal, A., Esra, G. B., Kadioglu, Y. K., Eraslan, F. 2008. Variations in Essentials and non-essential element composition and yield of silage corn fertilized with sulphur. Journal of Plant Interactions. 3. 181 – 188.
- Gupta, U. C. 1976. Tissue sulphur levels and additional sulphur needs for various crops. Canadian Journal of Plant Science. 56. 651 – 657.
- Halstead, S. 2006. In: Barker, A. V., Pilbeam, D. J. 2006. Handbook of Plant Nutrition. CRC Press. Boca Raton. 632 p. ISBN: 9781420014877.
- Hawkesford, M. J. 2003. Transporter gene families in plants: the sulphate transporter gene family – redundancy or specialization? Physiologia Plantarum. 117. 155 – 163.
- Hawkesford, M. J., Davidian, J.- C. Grignon, C. 1993. Sulphate/H⁺ co-transport in plasma membráně vesicles isolated from *Brassica napus*: increased transport in membranes isolated from sulphur-starved plants. Planta. 190. 297 – 304.
- Hawkesford, M. J., De Kok, L. J. 2006. Managing sulphur metabolism in plants. Plant Cell and Environment. 29. 382 – 395.
- Hesse, H., Nikiforova, V., Gakllère, B., Hoefgen, R. 2004. Molecular analysis and kontrol of cysteine biosynthesis: integration of nitrogen and sulphur metabolism. Journal of Experimental botany. 55. 1283 – 1292.
- Hocking, P. J. 1994. Dry-matter production, mineral nutrient concentration, and nutrient distribution and re-distribution in irrigated spring wheat. Journal of Plant Nutrition. 17. 1289 – 1308.
- Holmes, M. R. J. 1980. In: Zhao, F. J., Evans, E. J., Bilsborrow, P. E., Syers, J. K. 1993. Sulphur uptake and distribution in double and single low varieties of oilseed rape (*Brassica napus* L.). Plant and Soil. 150. 69 – 76.
- Howard, K. A., Gayler, K. R., Eagles, H. A., Halloran, G. M. 1996. The relationship between D hordein and malting quality in barley. Journal of Cereal Science. 24. 47–53.
- Hřivna, L., Ryant, P., Burešová, L. 2011. Vliv síry a dusíku na technologické parametry jarního ječmene. In: Kompendium 2011: sborník konference „Řízení a diagnostika klíčových momentů v technologii jarního ječmene“. 7. – 10. 2. 2011. Sdružení pro ječmen a slad, Kralupy nad Vltavou. s. 15 – 17.

- Hu, Z. Y., Zhao, F. J., McGrath, S. P. 2005. Sulphur fractionation in calcareous soils and bioavailability to plants. *Plant Soil*. 68. 103–109.
- Chaudhary, R., Singh, D., Nepalia, V. 2013. Productivity and economics of quality protein maize (*Zea mays*) as influenced by nitrogen levels, its scheduling and sulphur application. *Indian Journal of Agronomy*. 58. 340 – 343.
- Chen B., Shan X. Q., Shen D. Q., Mou S. F. 1997. Nature of the HCl-soluble sulfate in the sequential extraction for sulfur speciation in soils. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 357. 941–945.
- Katterings, Q., Miyamoto, C., Mathur, R. R., Dietzel, K., Gami, S. 2011. A comparison of soil sulfur extraction methods. *Soil Science Society of America Journal*. 75. 1578 – 1583.
- Khan, M. J., Khan, M. H., Khattak, R. A., Jan, M. T. 2006. Response of Maize to different levels of sulphur. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 37. 41 – 51.
- Knauff, U. 2000. Reaction of Organic Sulfur Compounds in the Rhizosphere of Different Crops. Bonn, University of Bonn, 101. In: Kulhánek, M., Balík, J., Černý, J., Sedlář, O., Vašák, F. 2016. Evaluating of soil sulfur forms changes under different fertilizing systems during long-term field experiments. *Plant Soil Environ*. 62. 408 – 415.
- Knights J. S., Zhao F. J., McGrath S. P., Magan N. 2001. Longterm effects of land use and fertilizer treatments on sulfur transformations in soils from the Broadbalk experiment. *Soil Biology and Biochemistry*. 33. 1797–1804.
- Kotyk, A. 2003. Klasifikace transportních proteinů. *Chemické Listy*. 97. 37 – 40.
- Kowalenko, C. G., Grimmett, M. 2007. Chemical characterization of soil sulfur. In: Carter, M. R., Gregorich, E. G. (eds). *Soil Sampling and Methods of Analysis*. Boca Raton, CRC Press, 1224. ISBN: 9781420005271
- Kowalenko, G. G., Bittman, S., Neilsen, G. H., Kenney, E. Hunt, D. E., Neilsen, D. 2014. Potential for improving sulfur tests on agricultural soils in contrasting ecoregions of British Columbia, Canada. *Geoderma Regional*. 1. 10 – 20.
- Kulhánek, M., Balík, J., Černý, J., Peklová, L., Sedlář, O. 2012. Winter wheat fertilizing using nitrogen-sulphur fertilizer. *Archives of Agronomy and Soil Science*. 60. 67 – 74.
- Kulhánek, M., Černý, J., Balík, J., Sedlář, O., Vašák F. 2016. Mehlich 3 as an extractant for bioavailable sulfur in soil? V držení autora.
- Lee, S., Leustek, T. 1998. APS kinase from *Arabidopsis thaliana*: genomic organization, expression and kinetic analysis of the recombinant enzyme. *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 247. 171 – 175.
- Lerner, S. E., Seghezzo, M. L., Molfese, E. R., Ponzio, N. R., Cogliatti, M., Rogers, W. J. 2006. N- and S-fertiliser effects on grain composition, industrial quality and end-use in durum wheat. *Journal of Cereal Science*. 44. 2–11.
- Lou, G., Warman, P. R. 1992. Labile ester sulfate in soil organic matter extracted from podzolic soils. *Biology and Fertility of Soils*. 14. 267–271.
- Luscombe P. C., Syers J. K., Gregg, P. E. H. 1979. Water extraction as a soil testing procedure for phosphate. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 10. 1361-1369.

- Marschner, P. 2008. Marschner's mineral nutrition of higher plants. 3rd ed. School of Agriculture, Food and Wine, The University of Adelaide. Adelaide. 649 s. ISBN: 978-0-12-384905-2
- Matsubayashi, Y., Ogawa, M., Morita, A., Sakagami, Y. 2002. An LRR receptor kinase involved in perception of a peptide plant hormone, phytosulfokine. *Science*. 296. 1470–1472.
- McLaren, R. G., Cameron, K. C. 1996. Soil, plant and fertilizer sulphur. Morche, L. 2008. S-fluxes and spatial alterations of inorganic and organic sulphur fractions in soil as well as their accumulation and depletion in the rhizosphere of agricultural crops by partial use of the radioisotope ³⁵S. Disertační práce. Rheinischen Friedrich – Wilhelms - Universität Bonn. Vysoká zemědělská fakulta. (v němčině). 322 s.
- Mehlich A. 2008. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 15. 1409-1416.
- Mehta, Y. K., Shaktawat, M. S., Singhi, S. M. 2005. Influence of sulphur, phosphorus and farmyard manure on yield attributes and yield of maize (*Zea mays*) in southern Rajasthan conditions. *Indian Journal of Agronomy*. 50. 203 – 205.
- Monaghan, J. M., Scrimgeour, C., Zhao, F. J., Evans, E. J. 1999. Sulphur accumulation and redistribution in wheat (*Triticum aestivum*): A study using stable sulphur isotope ratios as a tracer system. *Plant Cell and Environment*. 22. 831–840.
- Morche, L. 2008. S-fluxes and spatial alterations of inorganic and organic sulphur fractions in soil as well as their accumulation and depletion in the rhizosphere of agricultural crops by partial use of the radioisotope ³⁵S. Disertační práce. Rheinischen Friedrich – Wilhelms - Universität Bonn. Vysoká zemědělská fakulta. (v němčině). 322 s.
- Neary, A. J., Misty, E., Vanderstar, L. 1987. Sulfate relationships in some Central Ontario forest soils. *Canadian Journal of Soil Science*. 67. 341 – 352.
- Nocito, F. F., Pirovano, L., Cocucci, M., Sacchi, G. A. 2002. Cadmium – induced sulfate uptake in maize roots. *Plant Physiology*. 129. 1872 – 1879.
- Ostatek-Boczynski, Z., A. 2009. Evaluation of Mehlich 3 as a Universal nutrient extractant for Australian Sugarcane Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 623 – 630.
- Prietzl, J., J. Thieme, U. Neuhausler, J. Susini und I. Kogel-Knabner. 2003. Speciation of sulphur in soils and soil particles by X-ray spectromicroscopy. *Eur J Soil Sci*. 54. 2. 423-433.
- Prietzl, J., Weick, C., Korintenberg, J., Seybold, G., Thumerer, T., Treml, B. 2001. Effects of repeated (NH₄)₂SO₄ application on sulfur pool in soil, soil microbial biomass, and ground vegetation of two watersheds in the Black Forest/Germany. *Plant Soil*. 230.287–305.
- Rafael, M. Q., Ricardo, V. C., Saenz, O., Emilio, S. O., Oscar, P. V., Jose, G. H., Jose, L. M. 2006. Compositional nutrient diagnosis in maize grown in a calcareous soil. *Journal of Plant Nutrition*. 29. 2019 - 2033.
- Randall, P. J., Spencer, K., Freney, J. R. 1981. Sulphur and nitrogen fertiliser effects on wheat. I. Concentrations of sulphur and nitrogen and the nitrogen to sulphur ratio in grain, in relation to yield response. *Australian Journal of Agricultural Research*. 32. 203 – 212

- Randall, P. J., Wrigley, C. W. 1986. Effects of sulphur supply on the yield, composition, and quality of grain from cereals, oilseeds, and legumes. *Adv. Cereal Science Technology*. 8. 171 - 206.
- Rao, T., N., Sharma, P., K. 1997. Evaluation of Mehlich III as an Extractant for Available Soil Sulfur. *Commun. Soil. Sci. Plant. Anal.* 28. 1033-1046.
- Sagger, S., Hedley, M. J., White, R. E. 1990. A simplified resin membrane technique for extracting phosphorus from soils. *Fertilizer Research*. 24. 173 – 180.
- Saito, K. 2000. Regulation of sulfate transport and synthesis of sulfur-containing amino acids. *Current Opinion in Plant Biology*. 3. 188–195.
- Saito, K. 2005. Sulfur assimilatory metabolism. The long and smelling road. *Plant Physiology*. 136. 2443–2450.
- Sakal, R., Sinha, R. B., Singh, A. O., Bhogal, N. S., Ismail, M. D. 2000. Influence of sulphur on yield and mineral nutrition of crops in maize-wheat sennce. *Journal of the Indian Society of Soil Science*. 48. 325 - 329.
- Shan, X. Q., Bin, C., Zhang, T. -H., Li, F. -L., Bei, W., Jin, Q. 1997. Relationship between sulfur specification in soils and plant availability. *The Science of the Total Environment*. 199. 237 – 246.
- Shewry, P. R., Tatham, A.S., Lazzeri, P. 1997. Biotechnology of beat quality. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 73. 397 – 406.
- Shewry, P. R., Franklin, J., Parmar, S., Smith, S. J., Mifflin, B. J. 1983. The effects of sulphur starvation on the amino acid and protein compositions of barley grain. *Journal of Cereal Science*. 1. 21–31.
- Shewry, P. R., Tatham, A.S., Halford, N. G. 2001. Nutritional control of storage protein synthesis in developing grain of wheat and barley. *Plant Growth Regulation*. 34. 105–111.
- Scherer H. W. 2001. Sulphur in crop production – invited paper. *European Journal of Agronomy*. 14. 81-111.
- Scherer, H. W. 2009. Sulfur in soils. *Journal of Plant Nutrient and Soil Science*. 172. 326 – 335.
- Schnug, E., Haneklaus, S. 1988. Theoretical principles for the indirect determination of the total glucosinolate content in rapeseed meal quantifying the sulphur concentration via X-ray Fluorescence (XRF method). *J. Sci. Food Agric*. 45. 243-254.
- Schofield, J., D. 1994. Wheat proteins: structure and functionality in milling and bread-making. In: Bushuk, W., Rasper, V. (Eds.), *Wheat: Production, Properties and Quality*. Blackie Academic and Professional, Glasgow. UK. pp. 73–106.
- Solomon, D., Legmann, J., Lobe, I., Martinez, C. E., Tveitnes, S., Du Preet, C. C., Amelung, W. 2005. Sulphur speciation and biogeochemical cycling in long-term arable cropping of subtropical soils: evidence from wet-chemical reduction and S K-edge XANES spectroscopy. *European Journal of Soil Science*. 56. 621 – 634.
- STATISTICA, 2016. ver. 13.2. Dell software. <https://software.dell.com/products/statistica/>.

- Sunarpi, H., Anderson, J. W. 1997. Effect of nitrogen nutrition on remobilization of protein sulfur in leaves of vegetative soybean and associated changes in soluble sulfur metabolites. *Plant Physiol.* 115. 1671–1680.
- Tabatabai, M. A. 1982. Sulfur. In: Freney, J. R., Miller, R. H. (ed). *Methods of Soil Analysis, Part 2.301 Chemical and Microbiological Properties*, ASA and SSSA: Madison, WI. ISBN: 0-89118-072-9.
- Tabatabai, M. A., Al-Khafaji, A. A. 1980. Comparison of nitrogen and sulfur mineralization in soils. *Soil Science Society American Journal*, 44: 1000–1006.
- Takahashi, S. 2013. Soil Phosphorus Extracted by Three Anion Exchange Membranes Compared to Water-Soluble and Truog-Extractable Phosphorus. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 44. 3231 – 3234.
- Tisdale, S. L., Nelson, W. L. Beaton, J. D., Havlin, J. L. 1993. *Soil fertility and fertilizers*. Macmillan Publishing Company. New York. 634 p.
- Tlustoš, P., Hejman, M., Kunzová, E., Hlisnikovský, L., Zámečnicková, H., Száková, J. 2018. Nutrient status of soil and winter wheat (*Triticum aestivum* L.) in response to long-term farmyard manure application under different climatic and soil physicochemical conditions in the Czech Republic. *Archives of Agronomy and Soil Science*. 64. 70-83.
- Verkerk, R., Chreiner, M., Krumbein, A., Ciska, E., Holst, B., Rowland, I., Schrijver, R. D. Magnor, H. Gerhauser, C., Mithen, R., Dekker, M. 2009. Glucosinolates in Brassica vegetables: The influence of the food supply chain on intake, bioavailability and human health. *Molecular nutrition and Food Research*. 53. 119.
- Vermien, C., Smolder, R., McLaughlin, M. J., Degryse, F. 2018. Model-based rationalization of sulphur mineralization in soils using 35S isotope dilution. *Soil Biology and Biochemistry*. 120. 1 – 11.
- Vermorel, M., Heaney, R. K., Fenwick, G. R. 1986. Nutritive value of rapeseed: Effects of individual glucosinolates. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 37. 1197-1202.
- Weil, R. R., Mughogho, S. K. 2000. Sulfur nutrition of Maize in Four Regions of Malawi. *Agronomy Journal*. 92. 649 – 656.
- Williams, C. H., Steinbergs, A. 1964. The evaluation of plant-available sulphur in soils. II. The availability of adsorbed and insoluble sulphates. *Plant Soil*. 21. 50-62
- Wray, J. L., Campbell, E. I., Roberts, M. A., Gutierrez-Marcos, J. F. 1998. Redefining reductive sulfate assimilation in higher plants. A role for APS reductase, a new member of the thioredoxin superfamily? *Chemico-Biological Interactions*. 109. 153 – 167.
- Xiang, C., Oliver, D. J. 1998. Glutathione metabolic genes coordinately respond to heavy metals and jasmonic acid in *Arabidopsis*. *Plant Cell and environment*. 10. 1539 – 1550.
- Xu, C., Wang, S., Chen, Z., Lv, J., Luo, L., Li, J., Ma, Y. 2016. Sulphur speciation and availability in long-term fertilized soil: evidence from chemically fractionation and S K-edge Xanes spectroscopy. *European journal of Soil Science*. 67. 666 – 675.
- Yang Z, Singh BR, Hansen S, Hu Z, Riley H. 2007. Aggregate associated sulphur fractions in longterm (>80 years) fertilized soils. *Soil Sci Soc Am J*. 70. 163 – 170.

- Yonekura-Sakakibara, K., Onda, Y., Ashikari, T., Tanaka, Y., Kusumi, T., Hase, T. 2000. Analysis of reductant supply systems for ferredoxin-dependent sulfite reductase in photosynthetic and nonphotosynthetic organs of maize. *Plant Physiology*. 122. 887–894.
- Zhao, F. J., Evans, E. J., Bilsborrow, P. E., Syers, J. K. 1993a. Sulphur uptake and distribution in double and single low varieties of oilseed rape (*Brassica napus* L.). *Plant and Soil*. 150. 69 – 76.
- Zhao, F. J., Fortune, S., Barbosa, V. L., McGrath, S. P., Stobart, R., Bilsborrow, P. E. Booth, E. J., Brown, A., Robson, P. 2006. Effects of sulphur on yield and malting quality of barley. *Journal of Cereal Science* 43. 369 – 377.
- Zhao, F. J., Hawkesford, M. J., McGrath, S. P. 1999. Sulphur Assimilation and effects on yield and quality of beat. *Journal of Cereal Science*. 30. 1 – 17.
- Zhao, F., Evans, E. J., Bilsborrow, P. E., Syers, J. K. 1993b. Influence of sulphur and nitrogen on seed yield and quality of low glucosinolate oilseed rape (*Brassica napus* L.). *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 63. 29 – 37.

9 Seznam zkratek a symbolů

- 1) APS - adenosin -5'- fosfosulfátu
- 2) GSH – glutation
- 3) HMW-GS - jednotky polymerů vysoké molekulární hmotnosti
- 4) LMW-GS - jednotky polymerů nízké molekulární hmotnosti
- 5) M3, nebo MIII – extrakční činidlo Mehlich 3
- 6) OAS - O-acetylserin
- 7) OASTL – O-acetylserin thiol láza
- 8) S_{ads} – frakce síry adsorbovaná
- 9) SAT – serin acetyltransferásou
- 10) S_{av} – frakce síry dostupná rostlinám ($S_w + S_{ads}$)
- 11) SDC(s) - obrané látky obsahující síru
- 12) S_{es} – frakce síry estericky vázané v organických sloučeninách
- 13) S_{HCl} – frakce síry okludované
- 14) S_{M3} – frakce síry stanovená metodou Mehlich 3
- 15) S_{min} – celková minerální síra ($S_{HCl} + S_w + S_{ads}$)
- 16) S_{org} – frakce síry vázaná v organických sloučeninách
- 17) S_{tot} – celkový obsah síry v půdě
- 18) S_w – frakce síry rozpustná ve vodě
- 19) XANES - X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy
- 20) RO1 – první odběr rostlinné nadzemní hmoty
- 21) RO2 – druhý odběr rostlinné nadzemní hmoty

10 Seznam tabulek a grafů

Tabulka 1. Seznam lokalit odběru vzorků	18
Tabulka 2. Základní popisné charakteristiky dat z předběžného průzkumu půd.	24
Tabulka 3. Korelační matice použitých metod k extrahování jednotlivých podílů síry z půdy	25
Tabulka 4. Regresní vztah S_{M3} s ostatními metodami pro stanovení S	27
Tabulka 5. Základní popisné charakteristiky dat z hlavního průzkumu půd.....	28
Tabulka 6. Základní popisné charakteristiky dat z rostlinných odběrů v části hlavního průzkumu půd.....	29
Tabulka 7. Korelační matice použitých metod k extrahování jednotlivých podílů síry z půdy za roky 2015 až 2017	29
Tabulka 8. Korelační matice použitých metod k extrahování jednotlivých podílů síry z půdy za rok 2015	30
Tabulka 9. Korelační matice použitých metod k extrahování jednotlivých podílů síry z půdy za rok 2016	30
Tabulka 10. Korelační matice použitých metod k extrahování jednotlivých podílů síry z půdy za rok 2017	31
Tabulka 11. Souhrn parametrů regresního vztahu S_{M3} s ostatními metodami pro stanovení S v půdě	34
Tabulka 12. Korelační srovnání obsahů S v půdě stanovené jednotlivými metodami s obsahy S v rostlinách pšenice	35
Tabulka 13. Srovnání korelací obsahů S v půdě stanovených jednotlivými metodami a obsahy S v rostlinách kukuřice	36
Tabulka 14. Srovnání korelací obsahů S v půdě stanovených jednotlivými metodami a obsahy S v rostlinách ..	36
Graf 1. Zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_{ads} a S_{M3}	25
Graf 2. Zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_w a S_{M3}	26
Graf 3. Zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_{av} a S_{M3}	26
Graf 4. Zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_{min} a S_{M3}	27
Graf 5. Zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_{AEM} a S_{M3} 2015.....	31
Graf 6. Zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_w a S_{M3} 2016	32
Graf 7. Zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_{av} a S_{M3} 2016.....	32
Graf 8. Zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_w a S_{M3} 2017.....	33
Graf 9. Zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_{AEM} a S_{M3} 2017	33
Graf 10. Zobrazení průběhu závislosti zaznamenaných hodnot S_{av} a S_{M3} 2017	34