

**Česká zemědělská univerzita v Praze**

**Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů**

**Katedra pedologie a ochrany půd**



**Fakulta agrobiologie,  
potravinových a přírodních zdrojů**

**VLIV ZPRACOVÁNÍ PŮDY NA CHOVÁNÍ  
PENDIMETHALINU V PŮDĚ**

**Diplomová práce**

**Autor práce: Ing. Bc. Jitka Konvalinková**

**Studijní program: Ochrana a využívání přírodních zdrojů**

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

**© 2024 ČZU v Praze**

## **ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že svou diplomovou práci " Vliv zpracování půdy na chování pendimethalinu v půdě " jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou řádně citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 19. 4. 2024

---

## **PODĚKOVÁNÍ**

Mé poděkování patří především Ing. Martinu Kočárkovi, Ph.D. za jeho vedení, trpělivost a za jeho podnětné návrhy, které zvýšily kvalitu této práce. Dále chci vyjádřit vděčnost prof. Ing. Miroslavu Jursíkovi, Ph.D. za poskytnutí cenných rad a informací ohledně hnojení pozemku. Mimo akademickou sféru jsem vděčná mé rodině za neochvějnou podporu po celou dobu studia a Jáchymovi za jeho energii, kterou na mě působí.

# VLIV ZPRACOVÁNÍ PŮDY NA CHOVÁNÍ PENDIMETHALINU V PŮDĚ

## SOUHRN

Pochopení disipačního chování herbicidů v půdách je klíčem k posouzení jejich perzistence, omezení rizik doprovázejících aplikaci a návrhu účinných remediačních opatření. Očekává se, že agrotechnické zásahy, zejména předset'ové úpravy, by měly mít vliv na fyzikální vlastnosti a strukturu půdy. Vedle zavlažování by měla i struktura půdy ovlivňovat disipační chování pendimethalinu v půdě. Pendimethalin je jedna z celosvětově nejpoužívanějších herbicidních účinných látek k eradikaci většiny jednoletých trav a běžných tlustolistých plevelů v zelenině.

V terénním polním pokusu se split-plot designem byl zkoumán vliv zavlažování a čtyř odlišných zpracování půd – drobtovité, hrudovité, zhutněné a drobtovité pokryté pšeničnou slámou – na chování pendimethalinu v haplické černozemi při pěstování hlávkového salátu (*Lactuca sativa* L.) a květáku (*Brassica oleracea* var. *Botrytis*). Komerční herbicidní přípravek Stomp Aqua<sup>®</sup> obsahující pendimethalin v koncentraci 455 g·l<sup>-1</sup> byl aplikován preemergentně v dávce 1,75 l·ha<sup>-1</sup>. Současně byla provedena také kontrola bez aplikace herbicidu. Vzorky se odebíraly v šesti termínech (0, 11, 23, 36, 51 a 70 dnů po aplikaci) a ve dvou hloubkách (0-5 cm, 5-10 cm). Byla stanovena objemová hmotnost, pórovitost a zastoupení kapilárních, semikapilárních a nekapilárních pórů v půdě.

V půdních vzorcích byl pendimethalin identifikován i kvantifikován pomocí HPLC-UV. Příprava vzorků spočívala v extrakci do methanolu a byla následována chromatografickou separací na reverzní fázi. Retenční čas analytu byl 1,57 min. Kvantifikace byla založena na externí kalibraci a detekční limit byl stanoven na 0,002 μg·g<sup>-1</sup>. Na nijak transformovaná empiricky získaná data byla aplikována vícefaktorová ANOVA a Tukeyho *post hoc* test.

Analyt byl detekován především ve svrchní vrstvě ornice (0-5 cm). Disipace byla popsána modely vycházejícími z kinetických rovnic I. řádu a rychlostní disipační konstanty se pohybovaly od 14,3·10<sup>-3</sup> až 29,8·10<sup>-3</sup>. Rychlost disipace se lišila mezi jednotlivými úpravami půdy a klesala v tomto pořadí: zhutněná, drobtovitá se slámou, hrudovitá, drobtovitá. Hodnoty poločasu disipace DT50 kolísaly od 23,2 dne pro nezavlažovanou utuženou půdu po 48,4 dne pro zavlažovanou drobtovitou půdu. Statistická analýza ukázala, že zpracování půdy významně ovlivnilo disipaci pendimethalinu, zatímco vliv zavlažování, přestože byl patrný, nebyl statisticky signifikantní.

**Klíčová slova:** pendimethalin, pesticidy, degradace a perzistence pesticidů v půdě, agrotechnika, poločas rozpadu

# THE EFFECT OF SOIL TILLAGE ON BEHAVIOUR OF PENDIMETHALIN IN SOIL

## SUMMARY

Understanding the dissipative behaviour of herbicides in soils is key to assessing their persistence, reducing the risks accompanying application and designing effective remediation measures. Agronomic interventions, especially pre-sowing treatments, are expected to have an impact on soil physical properties and structure. In addition to irrigation, soil structure should also influence the dissipation behaviour of pendimethalin in soil. Pendimethalin is one of the most widely used herbicidal active ingredients worldwide for the eradication of most annual grasses and common broadleaf weeds in vegetables.

Studied in a field experiment with a split-plot design was the effect of irrigation and four different soil treatments - crumbly, cloddy, compacted and crumbly covered with wheat straw - on the behaviour of pendimethalin in Haplic Chernozem under lettuce (*Lactuca sativa* L.) and cauliflower (*Brassica oleracea* var. *Botrytis*). The commercial herbicide Stomp Aqua<sup>®</sup> containing pendimethalin at a concentration of 455 g·l<sup>-1</sup> was applied preemergently at a rate of 1.75 l·ha<sup>-1</sup>. A control experiment without herbicide application was also conducted at the same time. Samples were taken at six dates (0, 11, 23, 36, 51 and 70 days after application) and at two depths (0-5 cm, 5-10 cm). Bulk density, porosity and the proportion of capillary, semi-capillary and non-capillary pores in the soil were determined.

In soil samples, pendimethalin was both identified and quantified by HPLC-UV. Sample preparation consisted of extraction into methanol followed by reversed-phase chromatographic separation. The retention time of the analyte was 1.57 min. Quantification was based on external calibration and the detection limit was set at 0.002 µg·g<sup>-1</sup>. Multivariate ANOVA and Tukey's *post hoc* test were applied to the raw empirically obtained data.

The analyte was detected mainly in the top layer of topsoil (0-5 cm). Dissipation was described by models based on first-order kinetic equations, and dissipation rate constants ranged from 14.3·10<sup>-3</sup> to 29.8·10<sup>-3</sup>. Dissipation rates varied among soil treatments and decreased in the following order: compacted, crumbly with straw, cloddy, crumbly. DT50 dissipation half-life values varied from 23.2 days for the non-irrigated compacted soil to 48.4 days for the irrigated crumbly soil. Statistical analysis showed that tillage significantly affected the dissipation of pendimethalin, while the effect of irrigation, although evident, was not statistically significant.

**Keywords:** pendimethalin, pesticides, degradation and persistence of pesticides in soil, agrotechnology, half-life

*„Člověk, navzdory svým vlastním uměleckým vlohám,  
vlastní důmyslnosti a mnoha dosaženým úspěchům,  
vděčí za svou existenci mělké vrstvě ornice a skutečnosti, že prší.“*

*(čínské přísloví)*

# OBSAH

1	ÚVOD .....	1
2	VĚDECKÁ HYPOTÉZA A CÍLE PRÁCE .....	4
2.1	HYPOTÉZA .....	4
2.2	CÍLE PRÁCE .....	4
3	LITERÁRNÍ REŠERŠE .....	5
3.1	DINITROANILÍNOVÉ HERBICIDY .....	5
3.2	PENDIMETHALIN .....	6
3.2.1	MECHANISMUS ÚČINKU A FYTOTOXICITA .....	7
3.2.2	REZISTENCE .....	10
3.3	ENVIRONMENTÁLNÍ OSUD .....	11
3.3.1	STUDIUM DISIPACE PENDIMETHALINU V PŮDĚ .....	13
3.4	ZPRACOVÁNÍ PŮDY .....	14
3.5	STANOVENÍ PENDIMETHALINU V PŮDNÍ MATRICI .....	15
3.6	MIKROBIÁLNÍ ROZKLAD .....	16
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	22
4.1	ZÁKLADNÍ ÚDAJE POLNÍHO EXPERIMENTU .....	22
4.2	PŘÍPRAVA SEŤOVÉHO LOŽE, VÝSADBA A APLIKACE HERBICIDU .....	24
4.3	ODBĚRY PŮDNÍCH VZORKŮ .....	25
4.4	METEOROLOGICKÉ PODMÍNKY POLNÍHO EXPERIMENTU .....	25
4.5	MATERIÁLOVÉ A PŘÍSTROJOVÉ LABORATORNÍ VYBAVENÍ .....	28
4.6	CHEMIKÁLIE .....	28
4.7	PŘÍPRAVA PŮDNÍCH VZORKŮ PŘED ANALÝZOU .....	29
4.8	PARAMETRY HPLC-PDA ANALÝZY .....	30
4.9	STATISTICKÉ VYHODNOCENÍ .....	31
5	VÝSLEDKY .....	33
5.1	OBECNÁ CHARAKTERIZACE PŮDY .....	33
5.2	REDUKOVANÁ OBJEMOVÁ HMOTNOST .....	33
5.3	CELKOVÁ PÓROVITOST .....	35
5.4	POMĚR PÓRŮ KAPILÁRNÍCH, SEMIKAPILÁRNÍCH A NEKAPILÁRNÍCH .....	35
5.5	DISIPACE PENDIMETHALINU .....	38
5.6	RYCHLOSTNÍ KONSTANTY A ČASY DISIPACE .....	43
5.7	ANALÝZA VARIANCE .....	46
6	DISKUZE .....	48
6.1	REDUKOVANÁ OBJEMOVÁ HMOTNOST .....	48

6.2	CELKOVÁ PÓROVITOST .....	49
6.3	POMĚR PÓRŮ KAPILÁRNÍCH, SEMIKAPILÁRNÍCH A NEKAPILÁRNÍCH	50
6.4	DISIPACE PENDIMETHALINU .....	51
6.5	STATISTICKÉ VYHODNOCENÍ .....	56
6.6	KRITICKÉ ZHODNOCENÍ EXPERIMENTU A DOPORUČENÍ PRO DALŠÍ EXPERIMENTY .....	57
7	ZÁVĚR.....	60
8	SEZNAM ZKRATEK.....	62
9	ZDROJE .....	64



# 1 ÚVOD

Plevelné rostliny jsou definovány jako nekulturní, ale i kulturní rostliny (tzv. zaplevelující plodiny či výdrol), které na daném stanovišti rostou bez naší vůle nebo proti ní. Dle Evropské společnosti pro výzkum plevelů je plevel definován jako jakákoliv rostlinná vegetace, s výjimkou hub, která zasahuje do cílů nebo požadavků člověka (Jursík et al., 2018, Radicetti and Mancinelli, 2021). Plevel se vyznačuje rychlým životním cyklem, vysokou produkcí semen za vhodných podmínek a současně schopností reprodukce za nepříznivých podmínek, schopností rychle kolonizovat prostředí, odolností proti mechanickému působení, dobrou regenerací z malých fragmentů a schopností vytvářet dlouhodobou půdní zásobu semen. Ve velké míře jsou značně tolerantní k rozdílným podmínkám prostředí. V důsledku toho jsou vysoce konkurenceschopné a přizpůsobivé i za nepříznivých podmínek (Sera, 2012, Jursík et al., 2018).

Na orné půdě tvoří polní plevely společně s plodinami dynamická rostlinná společenstva, tzv. agropytocenózy. Plevelé vzájemně s porostem pěstovaných monokultur vysoce výnosných hybridních plodin antagonisticky interagují, formou konkurence, parazitismu či alelopatie. Soutěží s plodinami v každé fázi růstu o živiny, vlhkost, světlo a prostor (Jursík et al., 2018, Luks et al., 2021). Kromě toho je reprodukční mechanismus u plevelů mnohem lepší než u kulturních rostlin, zejména za nepříznivých podmínek. Semena plevelů klíčí dříve, rostou a kvetou rychleji a dozrávají dříve, ve srovnání s plodinami. Kromě toho semena plevelů mají charakteristiku dormance (Radicetti and Mancinelli, 2021). Právě různé dormance semen plevelných druhů rostlin a schopnost klíčení za určitých podmínek jsou evolučně vyselektované vlastnosti plevelných rostlin rostoucích na sukcesně mladých stanovištích, na disturbancích udržovaných polích (Benvenuti, 2004, Sera, 2012). Důsledkem negativních interakcí v závislosti na abudanci způsobují různě velké výnosové ztráty snížením množství či kvality sklizeného produktu v rostlinné produkci (Jursík et al., 2018). Celosvětově jsou plevelé příčinou nejvyšších potenciálních ztrát na úrodě (představují v průměru –34 %), i když jsou často podceňovány, protože větší pozornost je obecně věnována nebezpečnému hmyzu (představuje v průměru 18 % ztrát na výnosu) nebo patogenům (představujícím v průměru 16 % ztráty výnosu) (Chen et al., 2021, Radicetti and Mancinelli, 2021, Jin et al., 2022). Některé plevelé jsou navíc jedovaté (Jursík et al., 2018, Sera, 2012).

Mimo pozemky zemědělského půdního fondu, v urbanizované a technizované krajině, hrají plevely roli v tzv. urbanistických fytoocenózách, a to zejména v raných fázích floristické

sukcese, kdy drastické narušení původního ekosystému vede k rekolonizaci buď původními, nebo invazivními dominantními druhy. Rozsáhlá zastavěnost stavebními materiály, spolu se znečištěním ovzduší, častým sešlapem a zejména zhutňováním půdy po průjezdem dopravních prostředků vytváří výrazný selektivní tlak. Plevel je zde považován nejen za nevzhledný, ale mnohdy vytváří funkční překážky, poškozuje chodníky či ucpává odtokové žlaby srážkových vod či způsobuje svým pylem alergie (Benvenuti, 2004).

Paradigma řízení regulace plevelů ve vyspělých zemích je v současné době založeno na dvou hlavních nástrojích mechanizovaného moderního zemědělství – na intenzivní a dlouhodobé aplikaci herbicidů a na zpracování půdy (Jursík et al., 2018). Jak intenzivní dlouhodobé používání herbicidů, tak zpracování půdy pro účely regulace plevelů vede ke znečištění životního prostředí – škodám na necílových organismech, vzniku rezistence, ztrátám biodiverzity půdy, což může negativně ovlivňovat také dlouhodobou produktivitu zemědělských podniků (Sera, 2012, Jursík et al., 2018). Zjednodušení pěstebních systémů, rušení remízků a mezí, a zvýšené vstupy agrochemikálií vytvářejí selekční tlaky, které vedou k dominanci několika konkurenčních, vysoce adaptovaných a široce rozšířených druhů plevelů – např. psárky polní (*Alopecurus myosuroides* Huds.) v severozápadní Evropě, laskavce Palmerova (*Amaranthus palmeri* S. Watson) v jižních a středních Spojených státech či jílku tuhého (*Lolium rigidum* Gaudin) v Austrálii (Jursík et al., 2018, Storkey and Neve, 2018). Ačkoli perzistentní semenné banky budou nadále tlumit negativní dopady převažujícího managementu, je pravděpodobné, že zbývající diverzita v konvenčně obhospodařovaných plodinách je nyní v mnohem větší míře, než v minulosti řízena opakovanou rekolonizací z okrajů polí nebo sousedních ruderálních stanovišť (Jursík et al., 2018, Storkey and Neve, 2018). Počet druhů plevelů, které se obvykle vyskytují na polích s konvenčně obhospodařovanými plodinami, je nyní zlomkem úrovní zaznamenaných v 50. až 70. letech 20. století (Storkey and Neve, 2018). Jursík a kol. (2018) uvádí, že dříve bylo zastoupeno kolem 300 až 350 plevelných druhů. S nástupem intenzifikace zemědělství zelené revoluce byl zaznamenán pokles z 30 až 35 druhů na 7 až 10 druhů a v řadě oblastí a plodin se škodlivě vyskytují pouze 2 až 3 plevele (Jursík et al., 2018). Z ekologického pohledu představuje tato ztráta biodiverzity v agrikulturních systémech alarmující indikátor, jelikož odráží vyčerpávání přírodního kapitálu a ekosystémových služeb, které jsou fundamentální pro udržitelnost produkčních procesů. Současně to ale lze z pohledu agronomického interpretovat i jako indikaci efektivní eradikace invazivních druhů vegetace (Storkey and Neve, 2018).

Teorie ekologické niky tvrdí, že fenotypová diferenciace mezi druhy vede ke kontrastní schopnosti zachytit zdroje potřebné pro růst a že koexistence je podporována prostorovou

a časovou heterogenitou v dostupnosti zdrojů. Různorodější společenství plevelů je tak méně konkurenceschopné (Benvenuti, 2004, Storkey and Neve, 2018). Navzdory tomu se snižuje pouze diverzita plevelů, přičemž v mnoha případech biomasa plevele nikoliv. Nové přístupy jako je vývoj nových herbicidních látek, genové editace plodin, moření osiva, tyto systémové problémy neřeší, a proto je nepravděpodobné, že by poskytly skutečně udržitelná řešení (Jursík et al., 2018).

S ohledem na pozitivní interakce plevelné vegetace s plodinami se často plevele označují jako doprovodné či asociované rostliny (Jursík et al., 2018, MacLaren et al., 2020). Plevely mohou do určité míry synergicky podporovat rostlinnou produkci, například v době, kdy hlavní plodina nekvete, plevel přilákává a udržuje entomofaunu, mimo produkční fázi zastupují meziplodinu a pokrývají holou půdu, čímž chrání před erozí (jak vodní, tak větrné), v neposlední řadě poskytují potravu a úkryt hlodavcům, hmyzu a ptákům. Z těchto důvodů hrají plevele klíčovou roli v ekosystémech, a při použití herbicidů by měl být důsledně uvažován práh škodlivosti plevelů (Benvenuti, 2004, Jursík et al., 2018, Radicetti and Mancinelli, 2021).

Disturbance způsobené zemědělskými postupy jsou hlavním faktorem ovlivňujícím nejen druhy plevelů, ale také vyšší trofické úrovně. Všechny potravní sítě jsou postaveny na první trofické úrovni producentů, kterými jsou rostliny. Úbytek druhů plevelů tedy může ohrozit vyšší trofické úrovně, které jsou na nich alespoň částečně závislé. Zachování druhové rozmanitosti plevelů je proto klíčem k ochraně taxonů vyšších řádů (bezobratlých i obratlovců) v potravním řetězci (Schumacher et al., 2020, Radicetti and Mancinelli, 2021).

Eskalace rezistence vůči herbicidům, znečištění vodních toků agrochemickými perzistentními polutanty, zhoršující se úrodnost půdy a emise skleníkových plynů ohrožují udržitelnost současného konceptu moderního zemědělství, které v současnosti zajišťuje globální potravinovou bezpečnost (Storkey and Neve, 2018). Jednou z nejnaléhavějších výzev je potřeba monitorovat zejména perzistentní agrochemikálie a účinně je odstraňovat ze složek životního prostředí. To je ale podmíněno komplexním pochopením jejich environmentálního osudu a znalostí faktorů, které ho ovlivňují (Alletto et al., 2010, Carpio et al., 2022).

## **2 VĚDECKÁ HYPOTÉZA A CÍLE PRÁCE**

### **2.1 HYPOTÉZA**

- 1) Odlišné způsoby zpracování půdy ovlivní fyzikální vlastnosti půdy, jakými jsou např. celková pórovitost, poměr kapilárních a nekapilárních pórů, objemová hmotnost půdy a půdní struktura.
- 2) Tyto půdní vlastnosti ovlivňují adsorpci, degradaci a pohyb pesticidů v půdě.
- 3) V půdě s nejvyšším zastoupením kapilárních pórů a vysokou objemovou hmotností bude poločas rozpadu pendimethalinu delší a koncentrace pendimethalinu bude v půdní vrstvě 5-10 cm nižší než v půdě s vysokým zastoupením nekapilárních pórů a nízkou objemovou hmotností.

### **2.2 CÍLE PRÁCE**

Na demonstračním pozemku ČZU bude aplikován herbicid, jehož hlavní účinnou látkou je pendimethalin. Přípravek bude aplikován na půdu zpracovanou odlišnými agrotechnickými zásahy. V průběhu pokusu budou odebrány půdní vzorky (z půdních vrstev 0-5 a 5-10 cm). Po standardním zpracování půdních vzorků bude stanovena koncentrace pendimethalinu v půdě metodou HPLC. Výsledky budou statisticky vyhodnoceny, zjištěné koncentrace pendimethalinu budou použity pro výpočet poločasu rozpadu pendimethalinu v půdě a posouzení toho, jak bylo chování pendimethalinu v půdě ovlivněno agrotechnickou přípravou půdy.

## 3 LITERÁRNÍ REŠERŠE

### 3.1 DINITROANILÍNOVÉ HERBICIDY

Dinitroaniliny, tj. dinitroderiváty anilínu, byly původně objeveny při chemické syntéze barviv (Chen et al., 2021, Giglio and Vommaro, 2022). V zemědělství jsou používány v první řadě jako selektivní preemergentní herbicidy k eradikaci jednoletých trav a některých semenných širokolistých plevelů v celé řadě agronomických, zeleninových a stromových ovocných plodinách (Chernicky, 1985). V roce 2018 činila roční spotřeba dinitroanilinů v USA pro zemědělské účely přibližně 4 500 tun, zatímco v roce 2020 v Evropě tvořilo prodej zhruba 400 tun (což představuje 4 % z celkového prodeje pesticidů) (Giglio and Vommaro, 2022).

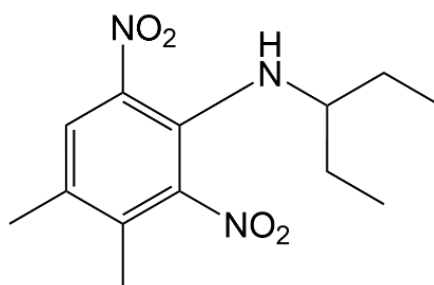
Herbicidní vlastnosti této skupiny prvně představili v roce 1960 skupina Aldera ze společnosti Eli Lilly & Co. (pozn. dnes farmaceutický gigant) (Chernicky, 1985). Prvním komercializovaným dinitroanilinovým herbicidem byl trifluralin, avšak zavádění nových vysoce účinných postemergentních herbicidů, inhibitorů enzymů acetolaktát syntázy (ALS) a acetyl-CoA-karboxylázy (ACC), v 80. letech 20. století způsobilo výrazné ochlazení trhu s trifluralinem. Nicméně prudký vývoj rezistence vůči těmto novějším, postemergentním herbicidům a přijetí šetrnějších agrotechnických zásahů (zejm. bezorebného a redukováného zpracování půdy) se trifluralin znovu etabloval na trhu s pesticidy (Chen et al., 2021). Kromě trifluralinu tato třída dosud zahrnuje benfluralin, butralin, chlornidin, dinitramin, dipropalin, ethalfluralin, fluchloralin, isopropalin, methalpropalin, nitralin, nitrofor, oryzalin, pendimethalin, prodiamin a proflalkoporalin (Chernicky, 1985, Chen et al., 2021, Giglio and Vommaro, 2022).

Esenciálním strukturním motivem dinitroanilinových herbicidů je 2,6-dinitroanilin, který lze radikálovou substitucí derivovat v poloze 4 fenylového kruhu na methylanilin nebo sulfonylanilin. Jednotliví zástupci se pak liší v důsledku substituce různých alkylových skupin na amino (NH~) skupině nebo radikálové substituce na methylové/sulfonylové skupině v poloze 4 nebo v poloze 3 a 5 fenylového kruhu (Chernicky, 1985). Obecně jsou herbicidy dinitroanilinu žlutooranžové, mají nízkou rozpustnost ve vodě, mnohé z nich jsou vysoce těkavé a podléhají fotodegradaci. Kvůli nestabilitě pod ultrafialovým světlem musí být většina dinitroanilinů bezprostředně po aplikaci zapravována orbou do půdy, aby se předešlo ztrátám těkáním a fotodegradací (Chernicky 1985). Herbicidní účinnost je přitom značně ovlivněna hloubkou inkorporace (Chen et al., 2021, Luks et al., 2021). V Austrálii je všedně aplikují technikou „*incorporate by sowing*“ sečími stroji s klasickými nožovými botkami, k vyhození půdy do meziřádku, aby se zakryl herbicid a snížily se ztráty způsobené těkáním.

Pro nedostatek údajů o jejich environmentálním osudu a o riziku pro necílové organismy nejsou tyto účinné látky, vyjma benfluralinu a pendimethalinu, v současné době schváleny Evropským úřadem pro bezpečnost potravin (EFSA) v zemích EU. Navzdory tomu jsou butralin, ethalfluralin, oryzalin a trifluralin povoleny Agenturou pro ochranu životního prostředí (US EPA) v USA (Giglio and Vommaro, 2022).

### 3.2 PENDIMETHALIN

Pendimethalin (obr.1) [N-(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzenamin] byl uveden na trh v roce 1974 a dosud je celosvětově jako jeden z nejpoužívanějších herbicidů běžně využívaný k regulaci širokého spektra jednoděložných a dvouděložných plevelů, zejména v kulturách kukuřice (*Zea mays L.*), slunečnice (*Helianthus annuus L.*), sóji (*Glycine max L. Merr.*) či hrachu (*Pisum sativum L.*) (Kočárek et al., 2016b, Jursík et al., 2019, Oliveira et al., 2020).



**Obrázek 1:** Strukturní vzorec pendimthalinu

Na rozdíl od většiny dinitroanilínových herbicidů může být pro svoji relativně nízkou těkavost aplikován jak předset'ově, preemergentně nebo postemergentně, s inkorporací do půdy či bez inkorporace (Kočárek et al., 2016b). Většinou se aplikuje na pole jako postřik ve formě emulzního koncentrátu zředěného vodou). Maximální dovolená aplikační dávka v EU je  $2 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ , v letech 2013–2014 činila  $1,6 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ . Ve Spojených státech je současná maximální dovolená dávka pro zemědělské využití  $6,7 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$  a pro nezemědělské použití je  $4,6 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$  (Vighi et al., 2017). Pendimethalin je používán jako aktivní složka ve více než 150 pesticidních produktech registrovaných v Číně (Lim et al., 2017). V České republice se s ním lze setkat přípravcích jako např. Escort, Ma-raton či STOMP 330E a další.

**Tabulka 1:** Fyzikální a chemické vlastnosti pendimethalinu. Kompilace z uvedených zdrojů (Luks et al., 2021, Veerakumar et al., 2021)

Parametr	Hodnota
Chemický název	N-(1-ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylylidin
IUPAC název	3,4-dimethyl-2,6-dinitro-N-pentan-3-ylanilin
Summární vzorec	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Číslo CAS	40 487-42-1
Tlak par	3,34 mPa (při 25 °C)
Rozpustnost ve vodě (při 20 °C)	pH 4: 0.260 mg·l <sup>-1</sup> pH 6: 0.309 mg·l <sup>-1</sup> at 20 °C pH 9: 0.265 mg·l <sup>-1</sup> at 20 °C
Rozpustnost v organických rozpouštědlech	n-hexan – 49 g·l <sup>-1</sup> , xylen a aceton – 800 g·l <sup>-1</sup> , n-oktanol – 66,1 g·l <sup>-1</sup> (při 20 °C)
log K <sub>ow</sub>	5,4 (při 20 °C, pH 6,5)
Molekulová hmotnost	281,312 Da
Freundlichův adsorpční koeficient, K <sub>FOC</sub> (l·kg <sup>-1</sup> )	8,942–27,578
Disociační konstanta	pK <sub>a</sub> 2,8
Henryho koeficient (kPa·m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	1.27 × 10 <sup>-3</sup> (při 25 °C)
Bod tání	56-57 °C
Bod varu	246 °C
Hydrolytická stabilita	Stabilní od pH 4 do 9 (DT50 >5 dní, 50 °C)
Fotostabilita ve vodě	DT50 = 21 dní (při denní expozici 24 hodin) pH není uvedeno

### 3.2.1 MECHANISMUS ÚČINKU A FYTOTOXICITA

Obecně se dinitroanilinové herbicidy řadí mezi inhibitory mitózy (též označovány jako disruptory mitózy), které zasahují především dělivá pletiva, která jsou soustředěna v apikální části klíčku a v kořenové špičce klíčící rostliny. Díky nízké rozpustnosti v půdní vlhkosti a silné vazbě na půdní minerální částice, koloidy organické hmoty a omezeně se dinitroaniliny dostávají kontaktně do klíčících sazenic primárně prostřednictvím koleoptile (trávy), resp. hypokotyle (dvouděložné rostliny), a v menší míře plynou absorpcí kořeny (Jursík, 2011a, Kočárek et al., 2016b, Chen et al., 2021, Luks et al., 2021, Giglio and Vommaro, 2022). Laterální postranní kořeny bývají více zasaženy než hlavní kůlový kořen, což bývá přínosem v období sucha, neboť na rozdíl od jiných půdních herbicidů je účinnost je méně závislá na půdní vlhkosti. Herbicid je rostlinou omezeně translokován do jejích nadzemních částí (Jursík, 2011a).

Dinitroaniliny cílí na mikrotubuly, které tvoří spolu s mikrofilamenty a intermediárními filamenty nedílnou součást buněčného cytoskeletu. Mikrotubuly jsou duté válce o průměru

asi 25 nm a jsou složeny z tubulinů, jejichž základní stavební jednotkou je heterodimer skládající se z  $\alpha$ - a  $\beta$ -tubulinu. Tyto tubulinové jednotky, tvořící dimer, se mnohou vyskytovat v mnoha izotopických formách a mohou také podléhat rozličným posttranslačním modifikacím. Za účasti guanosintrifosfátu (GTP) vznikají z těchto dimerů polymerací spirálovitě uspořádaná protofilamenta, na kterých rozlišujeme (+) a (-) konec. Jednotlivé heterodimery jsou připojovány k protofilamentu pomocí GTP na jeho kladném konci – dochází k polymerizaci, zatímco na záporném konci dochází k jejich disociaci – dochází k depolymerizaci (Chen et al., 2021). Na  $\alpha$ -tubulinu je GTP stabilně vázaný a neštěpí se na něm, oproti tomu se však na  $\beta$ -tubulinu štěpit může na guanosindifosfát (GDP) za vzniku energie. Mikrotubulus je dynamická struktura a v eukaryotických buňkách obvykle vzniká cirkulárním seskupením třinácti protofilament (Jursík, 2011a, Chu et al., 2018, Chen et al., 2021, Giglio and Vommaro, 2022). Mikrotubuly jsou ukotveny k plazmatické membráně, podporují tvar buněk a plní různé funkce v různých fázích buněčné aktivity – účastní se procesů souvisejících s migrací chromosomů při meióze a mitóze, a při cytoplazmatickém transportu vezikul. Během interfáze jsou mikrotubuly rozhodující pro orchestraci syntézy rostlinné buněčné stěny (Chen et al., 2021, Giglio and Vommaro, 2022). Během mitózy bipolární dělicí vřeténko, složené z mikrotubulů, uspořádává chromozomy do střední buněčné roviny a poté vede migrující dceřiné chromatidy k pólům buňky – tento proces je podmíněný dynamickou rovnováhou mikrotubul, tedy vyvážeností mezi polymerací a depolymerizací protofilament (Chen et al., 2021).

Ačkoli přesná vazebná místa tubulinu pro dinitroanilinové herbicidy nejsou určena a není zcela pochopen mechanismus účinku, molekulární modelování spolu s analýzou mutací tubulinové rezistence prokázalo, že dinitroaniliny s největší pravděpodobností interagují s nepolymerizovanými, tj. volnými, heterodimery tubulinu za vzniku komplexu herbicid-tubulin. Přidáním komplexu ke kladnému konci protofilamentu ustává další jeho prodlužování (Jursík et al., 2019, Chen et al., 2021). Současně se v důsledku depolymerizace protofilament postupně zkracuje, což nakonec vede k úplnému vymizení mitotického vřeténka. Je tak zabráněno normální segregaci chromozomů a mitotické buňky jsou zastaveny v telofázi (Chen et al., 2021, Luks et al. 2021, Giglio and Vommaro, 2022).

Sekundárním mechanismem působení je inhibice respiračních a fotosyntetických elektronových transportů, avšak koncentrace herbicidu v rostlině je tak nízká, že nezpůsobuje viditelné příznaky poškození (Jursík, 2011a). Bylo zjištěno, že expozice trifluoralinu a oryzalinu inhibuje transportní mechanismy  $\text{Ca}^{2+}$  v plazmatické membráně, což naznačuje, že disociace mikrotubulů souvisí s deregulací hladin cytoplazmatického  $\text{Ca}^{2+}$  (Giglio and Vommaro, 2022).



Studie ukazují, že dinitroaniliny nejsou aktivní za přítomnosti organofosfátových insekticidů (forátu či disulfotonu), což je vysvětlováno jejich vzájemnou kompeticí o vazbu na absorpční kořenová místa (Chernicky, 1985). Jinými slovy by mohly být antidoty dinitranilínů. Byla také zjištěna negativní korelace mezi senzitivitou na trifluralin a hladinou lipidů semen několika druhů kulturních plodin a plevelů (Chernicky, 1985, Chen et al. 2021). Kromě toho forát, inhibitor cytochromu P450, může částečně zvrátit rezistenci na trifluralin (Chen et al. 2021).

Herbicidní účinnost je omezena pouze na vzcházející plevel. Ošetřené citlivé dvouděložné plevely, buď vůbec neklíčí (nevzcházejí), nebo vytvoří pouze děložní listy a mají ztlustělý hypokotyl, zatímco jejich vegetační vrchol se dál nevyvíjí (Jursík, 2011a). Selektivita k těmto herbicidům je založena na rychlé metabolizaci herbicidu – plevelné rostliny rostou rychleji než kulturní plodina, nebo pozičně, tj. na prostém fyzikálním umístění herbicidu mezi semena plodin a plevelů v půdě (Chernicky, 1985, Jursík, 2011a, Chen et al., 2021). Semena plodin jsou níže, pod vrstvou půdy obsahující herbicid, zatímco menší semena jednoletých plevelů klíčí ve vrchních vrstvách půdy nebo v jeho blízkosti. Trifluralin má dokonce určitou druhově specifickou selektivitu a je obecně toxičtější pro druhy trav než pro širokolisté plevelné druhy (Chen et al. 2021). Vzhledem k tomu, že trifluralin může být zachycen v lipidech, předpokládá se, že selektivní fytotoxicita trifluralinu u mladých semenáčků je zčásti určena množstvím endogenních lipidů dostupných herbicidu (Chernicky, 1985, Chen et al., 2021).

Fytotoxicita dinitroanilínů se může projevit, pokud jsou aplikovány v nadměrném množství, nebo pokud jsou rostliny, které mají být chráněny, citlivé na tento herbicid. Symptomy fytotoxicity zahrnují zpomalení růstu, chlorózu (žloutnutí listů), nekrózu (odumírání tkáně) a v extrémních případech smrt rostliny. Výjimkou je ale např. mrkev (*Daucus carota*), která vykazuje k dinitroanilinovým herbicidům přirozenou toleranci (Chen et al. 2021).



**Obrázek 2:** Dvouděložné plevely mohou po preemergentní aplikaci (PRE) pendimethalinu vzejít, v důsledku destrukce vegetačního vrcholu se však dále nevyvíjí (bažanka roční) – **vlevo**; trávovité plevely obvykle po PRE pendimethalinu nevzejdou, dojde-li k tomu, typickým poškozením je napuclá koleoptile (ježatka kuří noha) – **uprostřed**; po PRE pendimethalinu může tvorba kalusu na bázi lodyhy slunečnice v některých letech vést k vylamování rostlin – **vpravo**. Převzato z cit.(Jursík, 2011a)

### 3.2.2 REZISTENCE

Od první zdokumentované rezistence vůči herbicidu triazinu, inhibitoru fotosyntézy, v roce 1970 se celkový počet druhů plevelů odolných vůči herbicidům dramaticky zvýšil. Konzervativní celosvětový odhad uvádí, že se rezistence vůči herbicidům vyvinula u 262 druhů plevelů v 71 zemích. Kvůli dlouhodobému intenzivnímu užívání herbicidů počet rezistentních druhů stále roste, načež vývoj herbicidů s novými mechanismy působení od roku 1991 klesá (Chen et al., 2021).

Celosvětově byly doposud identifikovány populace pouhých 7 druhů plevelů rezistentních vůči dinitroanilínům – laskavce Palmerova (*Amaranthus palmeri*), psárky polní (*Alopecurus myosuroides*) a dalších (tab. 2). Tyto populace plevelů jsou lokalizovány zejména v Austrálii, Americe a Japonsku po dlouhodobém intenzivním používání těchto herbicidů (Chen et al., 2021). Rezistence vůči dinitroanilinovým herbicidům je primárně způsobená bodovými mutacemi v genech  $\alpha$ -tubulinu a byla potvrzena u několika druhů plevelných rostlin (tab. 2) (Jin et al., 2022). Obzvláště zajímavá je rezistentní mutace Arg-243-Met, která může způsobit trpasličí vzrůst a pravotočivý šroubovitý růst rostliny. U jílku (*Lolium rigidum*) byla popsána i metabolická rezistence (tj. zvýšený metabolismus herbicidů pomocí specifických detoxikačních enzymů) s využitím enzymu z rodiny cytochromu P450 (Jin et al., 2022). Byl rovněž zaznamenán výskyt zkřížené rezistence (Chen et al., 2021, Giglio and Vommaro, 2022). U protistů je rezistence zdokumentována u zelené řasy *Chlamydomonas reinhardtii*, kokcidie kočičí (*Toxoplasma gondii*) a nálevníka *Tetrahymena thermophila* (Jin et al., 2022).

Tyto mutace mají v rámci genetické dědičnosti recesivní charakter, z čehož vyplývá, že by rezistence měly být vzácné. HRAC (*Herbicide Resistance Action Committee*) hodnotí riziko vzniku rezistence k těmto herbicidům jako relativně nízké (třída K1). Vývoj dinitroanilínové rezistence by však neměl být podceňován, zejména u cizosprašných druhů plevelů s vysokou úrovní genetické rozmanitosti (Chen et al., 2021) a měly by být uplatňovány preventivní, popř. kurativní, a antirezistentní strategie. Na druhé straně je rezistence u kulturních rostlin vnímána jako výhodná, a je předmětem zájmu v oblasti genetického šlechtění (Jin et al. 2022).

**Tabulka 2:** Mutace v  $\alpha$ - a  $\beta$ -tubulinu identifikované v rostlinách rezistentních vůči dinitroanilinu. Upraveno z cit.(Chen et al., 2021)

Místo mutace	Druh	Aminokyselina divokého typu	Substituovaná aminokyselina
<b><math>\alpha</math>-tubulin</b>			
125	psárka plavá ( <i>Alopecurus aequalis</i> )	Leu	Met
136	psárka plavá ( <i>Alopecurus aequalis</i> )	Leu	Phe
	bér zelený ( <i>Setaria viridis</i> )		
202	psárka plavá ( <i>Alopecurus aequalis</i> )	Val	Phe
	jílek tuhý ( <i>Lolium rigidum</i> )		
239	kalužnice indická ( <i>Eleusine indica</i> )	Thr	Ile
	bér zelený ( <i>Setaria viridis</i> )		
	jílek tuhý ( <i>Lolium rigidum</i> )		
243	jílek tuhý ( <i>Lolium rigidum</i> )	Arg	Met/Lys
268	kalužnice indická ( <i>Eleusine indica</i> )	Met	Thr
390 + 442*	jílek tuhý ( <i>Lolium rigidum</i> )	Arg, Asp	Cys, Glu
<b><math>\beta</math>-tubulin</b>			
241	lipnice roční ( <i>Poa annua L.</i> )	Arg	Lys

\*390 + 442 dvojitá mutace propůjčuje rezistenci vůči dinitroanilinovým herbicidům.

### 3.3 ENVIRONMENTÁLNÍ OSUD

Komplexně a podrobně popsat a kvantifikovat dynamické chování pesticidů obecně, resp. herbicidů, v životním prostředí je zdánlivě nemožné, neboť je ovlivňováno velkým počtem proměnných abiotických a biotických faktorů. Především je třeba uvést, že pouze malá část z celkové aplikované dávky účinné herbicidní látky zasáhne cílový organismus – plevelnou rostlinu. Herbicidy podléhají řadě transportních a transformačních procesů, a to už při samotné aplikaci. Jsou rozkládány světlem, transportovány vzduchem, absorbovány listy rostlin. Také podléhají volatilizaci, úletu a ulpívají na necílových površích bioty a půdy. Faktory ovlivňující distribuci herbicidní látky v životním prostředí jsou fyzikálně-chemické vlastnosti nejen samotné herbicidní látky, ale i formulace herbicidního přípravku, dále technika aplikace a aplikační podmínky, povětrnostní podmínky a v neposlední řadě fyzikálně-chemické charakteristiky jednotlivých složek životního prostředí (Jursík, 2018).

Nezávisle na způsobu a termínu aplikace se všechny herbicidy dostávají do kontaktu s půdou, ať již jsou na ni přímo aplikovány či jsou smyty z listů rostlin. Půda je dynamický polydisperzní otevřený systém obsahující minerály, organickou hmotu, žijící organismy, vzduch a vodu ve vzájemných vztazích podmíněných chemickými, fyzikálními i biologickými procesy. Obsah organické složky se v zemědělských minerálních půdách obecně pohybuje mezi 1 a 5 %, ale u organických půd může dosáhnout téměř 100 %. Schopnost půdy filtrovat nebo zadržovat rezidua herbicidů se mezi různými typy půd výrazně liší v závislosti na fyzikálně-

chemických a biologických půdních vlastnostech, kterými jsou např. půdní textura a struktura, pH, hydraulické vlastnosti, redoxní potenciál, obsah organické hmoty a její kvalita, půdní sorpční kapacita i aktivita mikrobiálního společenství. Hlavní procesy jsou uvedeny v tab. 3. Množství reziduí pesticidů, která zůstanou v půdě, určuje i několik dalších faktorů, jako je frekvence aplikace, rychlost rozptylu každé molekuly konkrétního pesticidu a přítomnost reziduí dalších pesticidních látek a xenobiotik (Chernicky, 1985, Jursík, 2018).

Dinitroaniliny se mohou rozptýlit z povrchu půdy těkáním, zejména ve vlhkých podmínkách. Ze všech dinitroanilinů jsou onitralin a oryzalin považovány za netěkavé. Bylo zjištěno, že ztráty těkáním jsou více závislé na obsahu půdní vlhkosti než na jakýkoliv jiném půdním parametru. Uvádí se, že by se tyto ztráty mohly snížit až pětikrát, pokud by byly tyto herbicidy inkorporovány do hloubky alespoň 8 cm (Chernicky, 1985). Na rozdíl od jiných dinitroanilinových herbicidů je pendimethalin relativně fotostabilní a je silně adsorbován na půdní koloidy (Aktar et al., 2008). K adsorpci pendimethalinu dochází hlavně s frakcí organické hmoty a s jíly.

**Tabulka 3:** Přehled hlavních transportních procesů odehrávajících se v půdě a faktorů, které je ovlivňují. Přepřacováno z cit. (Jursík et al., 2018)

	<b>Proces</b>	<b>Faktor</b>
<b>Absorpce</b>	Příjem molekul herbicidů, kořeny rostlin a živočichy	<ul style="list-style-type: none"> <li>• transport buněčnou membránou</li> <li>• doba expozice</li> <li>• přístupnost</li> </ul>
<b>Adorpce</b>	Vazba molekul herbicidu na rostliny půdy a půdní sedimenty	<ul style="list-style-type: none"> <li>• obsah jílu a organické hmoty</li> <li>• zastoupení jílových minerálů</li> <li>• vlhkost půdy</li> </ul>
<b>Volatilizace</b>	Ztráty způsobené výparem z půdy a rostlin	<ul style="list-style-type: none"> <li>• rychlost větru</li> <li>• teplota</li> <li>• tlak par</li> </ul>
<b>Vyplavení</b>	Vertikální a horizontální pohyb molekul v půdním profilu	<ul style="list-style-type: none"> <li>• půdní vlhkost</li> <li>• zastoupení makropórů</li> <li>• zrnitostní složení</li> <li>• obsah organické hmoty</li> <li>• úhrn srážek a závlahy</li> </ul>
<b>Eroze</b>	Pohyb způsobený činností větru, vody a zpracováním půdy	<ul style="list-style-type: none"> <li>• úhrn srážek</li> <li>• rychlost větru</li> <li>• velikost jílových a organických částic, na kterých je molekula adsorbována</li> </ul>

### 3.3.1 STUDIUM DISIPACE PENDIMETHALINU V PŮDĚ

Pochopení disipace (vymizení) herbicidů v půdách je klíčem k posouzení jejich perzistence a rizik jejich distribuce do složek životního prostředí. Obvykle jsou disipační studie prováděné v terénu považovány za relevantní pro deskripci celého nekontrolovaného otevřeného systému způsobujícího degradaci aplikovaných herbicidů v půdě.

Je třeba poznamenat, že dostupné informace o disipaci pendimethalinu jsou poměrně rozporuplné. Například Kočárek a kol. (2018) studovali vliv aditiva Grounded® v aplikační dávce  $0,4 \text{ l} \cdot \text{ha}^{-1}$  a vliv zavlažování na disipaci pendimethalinu v laboratorním vsádkovém experimentu a polním experimentu. Disipační chování v půdním typu černozem haplická s 2,54% podílem organické hmoty popsali pomocí rovnic kinetiky I. řádu. Hodnoty DT50 byly v úzkém rozpětí, a to od 43,0 do 44,6 dnů pro všechny varianty a nebyly statisticky významně ovlivněny zavlažováním, ani aditivem. Zjistili ale, že aditivum výrazně zvýšilo půdní sorpci pendimethalinu (Kočárek et al., 2018). Obdobně, v dalším jejich polním dvouletém experimentu při pěstování kedluben (*Brassica oleracea* var. *Gongylodes*, odrůdy Lech) vykazoval pendimethalin v půdě hodnoty DT50 v intervalu mezi 17,3 a 38,3 dny, a disipace nebyla ovlivněna použitím adjuvantu Grounded®, hospodářským rokem ani zavlažováním (Jursík et al., 2019). Ke stejným závěrům došel i Grichar a McGinty (2022), který prováděl polní experimenty při pěstování kukuřice (*Zea mays* L.) a arašídů (*Arachis hypogaea* L.) v Jižním Texasu na třech půdních typech (*Sandy clay loam*, *Loamy fine sand* a *Sandy clay*) (Grichar and McGinty, 2022).

V další studii Kočárka a kol. (2016b) byl ve skleníkovém pokusu zkoumán vliv biopreparátu EM-EKO ProBio Plus® na aktivitu mikroorganismů, přičemž byly testovány doporučená a dvojnásobná aplikační dávka pendimethalinu. Hodnoty DT50 se pohybovaly mezi 24,4 a 34,4 dne, paradoxně dvojnásobná dávka herbicidu měla menší hodnoty DT50 než doporučená dávka. Ačkoliv byl zprvu krátkodobý efekt biopreparátu autory zaznamenán, v celkovém hodnocení experimentu neměl biopreparát významný vliv na disipaci herbicidu (Kočárek et al., 2016a). Tyto jejich výsledky však nebyly ve shodě s jejich dalšími, kdy hodnotili reziduální aktivitu v půdě při pěstování hlávkového salátu (*Lactuca sativa*) při různých aplikačních dávkách pendimethalinu ( $600$  a  $1200 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1}$ ) a zkoumali vlivu použití netkané textilie jako mulče. Hodnoty DT50 se pohybovaly v širokém rozpětí mezi 18 a 85 dny a byly ovlivněny především sezónními podmínkami, zejména vlhkostí půdy. Disipace byla nejpomalejší za suchých podmínek s použitím netkané textilie a pak za suchých podmínek (Jursík et al., 2017).

V tříletém polním pokusu Jursík a kol. (2020) hodnotili herbicidní účinnost pendimethalinu v porostu slunečnice (*Helianthus annuus* odrůda *Biba*) ve třech půdních typech – *Arenic Regosol*, *Haplic Fluvisol*, *Haplic Chernozem* – a klimatických podmínkách pro dvě aplikační dávky (2 000 a 4 000 g·ha<sup>-1</sup>). Herbicid pendimethalin prokázal 95% účinnost v kontrole plevelů v černozemi s nejvyšší kapacitou kationtové výměny (CEC), zatímco na půdě třídy regosolů s nízkou CEC byla účinnost nižší. Kinetika disipace pendimethalinu byla popsána dle rovnic kinetiky I. řádu. Hodnoty DT50 byly pro varianty s dvojnásobnou aplikační dávkou vyšší než pro varianty se standardní dávkou a rozdílné množství srážek v letech 2015 až 2017 výrazně ovlivnilo mobilitu herbicidů v půdním prostředí (Jursík et al., 2020).

Swarcewicz a Gregorczyk (2012) zkoumali vliv směsi pesticidů na rychlost disipace pendimethalinu v písčitohlinité půdě s 1,7% obsahem organické hmoty a v jílovitohlinité půdě s 1,5% obsahem organické hmoty. Disipace pendimethalinu byla popsána nelineárním empirickým modelem. Celkovým zjištěním bylo, že typ půdy a vlhkost mají větší vliv na disipaci než přítomnost ostatních pesticidů. Disipace probíhala pomaleji v jílovitohlinité půdě než v písčitohlinité a hodnoty DT50 se pohybovaly v intervalu 26,9 – 62,2 dne v závislosti na typu půdy a podmínkách experimentu. Nicméně bylo poznamenáno, že zvýšení vlhkosti půdy z 30 na 90 % kapacity pole může vést k téměř čtyřnásobnému zvýšení rychlosti degradace pendimethalinu (Swarcewicz and Gregorczyk, 2012).

Také proběhly studie ohledně toho, zda bude disipační chování pendimethalinu v písčitohlinité půdě s nízkým obsahem organické hmoty (0,67 %) odlišné pro doporučenou a dvojnásobnou aplikační dávku v rámci pěstování pšenice (*Triticum aestivum*). Výsledné hodnoty DT50 byly velmi podobné, a to 12,03 dne pro aplikaci v dávce 1 kg·ha<sup>-1</sup> a 13,00 dnů pro aplikaci v dávce 2 kg·ha<sup>-1</sup> (Chopra et al., 2015). Sondhia zkoumala disipační chování pendimethalinu v půdě v porostu cizrny (*Cicer arietinum* L.). Herbicid byl aplikován preemergentně v dávkách 750, 350 a 180 g·ha<sup>-1</sup>. Disipace byla popsána modelem kinetiky I. řádu s průměrným poločasem rozpadu 11,23 (Sondhia, 2012).

Vliv zpracování půdy, resp. struktury půdy, na disipační chování pendimethalinu v půdě není v publikované literatuře dostatečně popsán.

### **3.4 ZPRACOVÁNÍ PŮDY**

V současné době aplikace moderních technologií a precizních zemědělských postupů pro efektivní a udržitelné využívání přírodních zdrojů a zvyšování výnosů plodin předstihuje naše chápání a schopnost předvídat časovou a prostorovou variabilitu hydraulických vlastností půdy v reakci na postupy hospodaření. Přitom zpracováním půdy se dosahuje pravděpodobně

nejzásadnějších změn fyzikálních vlastností půdy, a to nejen z důvodu periodického opakování jednotlivých úkonů, ale i jejich hloubkového rozsahu dosahujícího až desítek centimetrů. Mnoho studií se výlučně zaměřuje na půdní vlastnosti a procesy, které pouze zvyšují výnos plodin či účinnost a selektivitu agrochemikálií nebo snižují míru a riziko eroze – což producenty zemědělských plodin nejvíce zajímá a znepokojuje. Prostorová a časová variabilita, avšak často zastiňuje specifické efekty managementu hospodaření, což ve svých analýzách a interpretacích uznalo několik autorů (Babal et al., 2021).

Zpracování půdy je důležité pro prokypření půdy, zapravení rostlinných zbytků a regulaci plevelů tak, aby bylo dosaženo optimálního vzcházení plodin a vysokých výnosů dobré kvality. Kromě vzájemné interakce přírodních faktorů (např. mezi typem půdy, geologickým podložím, topografií terénu, klimatem a počasím) a výběru plodin částečně i dostupná zemědělská mechanizace určuje intenzitu, hloubku a frekvenci zpracování půdy. Bezprostředně po agrotechnickém zásahu dochází ke změnám fyzikálních vlastností půdy, což vede ke změně poměru mezi skupenstvími v půdě – to dynamicky mění podmínky zejména chemickým a biologickým reakcím v půdě, a transportu půdní vody (Alletto et al., 2010, Blanco-Canqui and Ruis, 2018, Babal et al., 2021). Byl zkoumán dopad 13tiletého konzervačního zemědělství na vlastnosti půdy a také na osud pendimethalinu v aluviální hlinitopísčité půdě ve srovnání s konvenčními metodami intenzivního zpracování půdy. Experiment zahrnoval tři různé způsoby zpracování půdy v porostu mungo klíčků (*Vigna radiata* L.) – pšenice (*Triticum aestivum* L.) a čiroku (*Sorghum bicolor* L.): bezorebný systém po celý rok, konvenční zpracování v letních měsících a bezorebné v zimních měsících, a konvenční zpracování po celý rok. Bezorebné zpracování půdy po celý rok vedlo k výraznému zlepšení vlastností půdy, kdy došlo ke zvýšení rychlosti infiltrace vody o 24 %, retence vody o 13 % a o 69 % vzrostl obsah organického uhlíku v povrchové vrstvě půdy ve srovnání s půdou, která byla zpracována celoročně tradičním způsobem v obou sezónách. Naopak u systému konvenčního zpracování v letních měsících a bezorebného v zimních měsících se pozorovaly jen minimální změny těchto vlastností. Co se týče chování pendimethalinu, u celoročně bezorebného systému došlo k rozsáhlejšímu vyluhování do půdních hlubších vrstev, což vypovídá o lepší propustnosti půdy. Rozdíly v celkové disipaci herbicidu v orniční vrstvě byly však velmi malé (Babal et al., 2021).

### **3.5 STANOVENÍ PENDIMETHALINU V PŮDNÍ MATRICI**

Latentní přítomnost pesticidů, resp. herbicidů, v půdě po jejich aplikaci a jejich reziduí jsou vážným problémem nejen pro následné rostliny. V konečném důsledku totiž

mohou vstupovat do potravního řetězce. Monitorovací činnosti hrají důležitou roli při řízení environmentálních rizik pesticidních látek. V současné době se kvalita půdy stala klíčovým tématem politických agend a je řešena v rámci Evropské unie (Brinco et al., 2023).

V literatuře existují stovky článků popisujících široké spektrum metod kapalinové chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií (LC-MS) či plynové chromatografie (GC) ve spojení s hmotnostním detektorem (MS) anebo s detektorem elektronového záchytu (ECD) pro analýzu různých tříd pesticidů, včetně pendimethalinu. Téměř všechny nedávné metody analýzy pesticidů pomocí GC používají (5%-fenyl)-polymethylsiloxanových stacionárních fází (USP G27) nebo jejich ekvivalentů (například DB-5). Tyto fáze jsou známé svou robustností, opakovatelností a lepší retencí středně polárních funkčních skupin než tradiční 100% polydimethylsiloxan. V některých studiích byly použity i polární fáze, jako je (50%-fenyl)-polymethylsiloxan nebo (14%-kyanopropylfenyl)-polymethylsiloxan. Komplexní multidimenzionální plynová chromatografie je pro analýzu organických sloučenin v půdě používána jen zřídka (Lafay et al., 2022, Brinco et al., 2023).

HPLC s reverzní stacionární fází byla použita pro většinu pesticidů. Téměř všechny publikované studie používají univerzální reverzní kolony C18 a jako mobilní fázi methanol/vodu nebo acetonitril/vodu s kyselinou mravenčí jako modifikátorem. Pro LC-MS analýzu pesticidů je zdaleka nejpoužívanější iontový zdroj elektrosprej (ESI). Jednodušší detektory, jako je diodové pole (DAD) a fluorescence (FLD), byly ve většině aplikací již z velké části nahrazeny (Lafay et al., 2022).

Multireziduální validované metody, které byly v nedávné době publikovány a zahrnují analýzu pendimethalinu v půdě jsou uvedeny v tab. 4. Multireziduální kvantitativní metody pro analýzu vzorků vody v životním prostředí vyvinuté v posledních 15 letech převážně využívají tandemovou hmotnostní spektrometrii (MS/MS) s trojitými kvadrupólovými hmotnostními analyzátory (QqQ) po extrakci na pevné fázi (SPE) (Lafay et al., 2022). Běžně využívanými extrakčními metodami jsou SPE, ultrazvuková nebo mikrovlnná extrakce, mikroextrakce na pevné fázi či extrakce pevná látka-kapalina. Stále atraktivnější je také tzv. QuEChERS (rychlá, snadná, levná, efektivní, robustní a bezpečná) extrakce (Lafay et al., 2022).

### **3.6 MIKROBIÁLNÍ ROZKLAD**

V posledních letech se stále více pozornosti věnuje potřebě odstranění pendimethalinu z životního prostředí, a to zejména půdy, neboť ta je dlouhodobým rezervoárem pesticidních reziduí. Konvenční fyzikálně-chemické remediační a sanační přístupy využívající adsorpce, fotolýzy, kombinace fotolýzy s oxidanty, fotofentonova procesu a fotokatalýzy se nesetkaly



**Tabulka 4:** Přehled multikomponentních metod analýz pesticidů, včetně pendimethalinu, v půdních matricích. Adaptováno z cit.(Brinco et al., 2023)

Analyty	Analytická metoda	Metoda extrakce	Čištění a další zpracování	Instrumentální stanovení	Výtěžnost (%)	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)
18 reziduí pesticidů více tříd	UAE-LC-MS/MS	Třepáno 1 h s acetonitrilem/vodou (25:5, v/v), poté sonikace, odstředění.	Zředěno vodou a kyselinou mravenčí, filtrace.	LC-MS/MS (ESI-QqQ) s kolonou C18. Doba analýzy 15 min.	50-134 (2-10) [50 µg/kg spike]	0.1-3.9	50
28 reziduí pesticidů více tříd	PLE-UPLC-MS/MS	-	Vysušeno pod dusíkem a znovu rozpuštěno ve směsi mobilních fází 50:50 (v/v).	UPLC-MS/MS (ESI-QqQ) s kolonou C18. Doba analýzy 9,5 min.	77-121 (5-27) [10 µg/kg spike]	0.2-5	0.3-10
29 reziduí pesticidů více tříd	PLE-QuEChERS (d-SPE)-LC-HRMS/MS	PLE nejprve s acetonem/ethylacetátem (30:70, v/v) při 80 °C, poté s acetonem/1 % kyseliny fosforečné ve vodě (70:30, v/v) při 120 °C. Odpařena organická fáze.	QuEChERS: K vodné fázi (po odpaření) se přidal acetonitril, MgSO <sub>4</sub> a NH <sub>4</sub> Cl. Shromáždil se acetonitril a provedla se d-SPE s PSA, C18 a GCB. Částečně odpařeno, přidán methanol a filtrováno.	LC-HRMS/MS (ESI-LIT-Orbitrap) s C18. Doba analýzy 27 min.	70-245 (2-32)	-	0.7-25
30 reziduí pesticidů více tříd	SLE-SPE-LC-MS/MS	SLE s metanolem se třepala 4 h. Odstředila se a odstranila metanolvá fáze. Poté se stejná půda extrahovala vodou po dobu 12 h a odstředila.	Methanolvý extrakt byl odpařen. Vodný extrakt byl podroben SPE s kazetou OASIS HLB, eluován metanolem/acetonitrilem (1:1, v/v). Extrakty byly spojeny, odpařeny do sucha a resuspendovány v acetonitrilu.	LC-MS/MS (ESI-QqLIT) s kolonou C18. Doba analýzy: 33 min pro + ESI, 17 min pro -ESI.	70-106 (1-19) [10 µg/kg spike]	-	1
31 reziduí pesticidů více tříd	QuEChERS (d-SPE)-LC-MS/MS	QuEChERS. 0,1 M EDTA ve vodě, sonikováno. Poté acetonitril a citrátový pufr. Poté reextrahováno dalším acetonitrilem.	Zkombinovány extrakty pak d-SPE s PSA/C18. Přidáno DMSO jako stabilizátor a odpařeno. Znovu rozpuštěno ve vodě/methanolu (8:1).	LC-MS/MS (ESI-QqQ) s fenylohexylovou kolonou. Doba analýzy 13,5 min.	66,5-118 (3,3-27,5) [20xLOQ spike]	0.01-3	0.01-5.5

## Pokračování tabulky 4:

38 reziduí pesticidů více tříd a 28 dalších analytů	QuEChERS-LC-MS/MS	QuEChERS s acetonitrilem okyseleným 1 % kyseliny octové a vodou. Poté MgSO <sub>4</sub> a octanem sodným.	Filtrováno.	LC-MS/MS (ESI-QqLIT) s kolonou Core-Shell C18. Doba analýzy 16 min.	32-143 (6-35,5) [10 µg/kg spike]	0.01-8.15	0.04-33
51 reziduí pesticidů více tříd	QuEChERS-GC-MS/MS	QuEChERS s 2,5 % kyseliny mravenčí v acetonitrilu (bez vody). Poté MgSO <sub>4</sub> a citrát sodný, sonikováno a protřepáno.	Filtrováno.	GC-MS/MS (EI-QqQ) s kolonou USP G27. Doba analýzy 21 min.	63,4-130,7 (1,3-14,3) [20 µg/kg spike]	0.024-3.125	0.5-20
98 reziduí pesticidů více tříd	PLE-GC-MS/MS	PLE: dva extrakční cykly s ethylacetátem/methanolem (3:1, v/v) při 85 °C a 1500 psi. Vysušeno a znovu rozpuštěno v ethylacetátu.	Přímá injekce.	GC-MS/MS (EI-QqQ) s kolonou USP G27. Doba analýzy 26 min. Velký objem vstříkování.	72-108 (4-25) [10 µg/kg spike]	0.2-1.7	0.3-3.3
167 reziduí pesticidů více tříd	QuEChERS-LC-MS/MS		Filtrováno a zředěno vodou.	LC-MS/MS (ESI-QqQ) s kolonou C18. Doba analýzy 18 min.	60-128,7 (0,9-26,6) [20 µg/kg spike]	0.024-6.25	0.5-20
216 reziduí pesticidů na více tělech	QuEChERS-GC-MS/MS	QuEChERS s acetonitrilem a vodou. Poté MgSO <sub>4</sub> , NaCl a citrátový pufr.	Odpařeno se dvěma kapkami dodekanu jako stabilizátoru. Poté znovu rozpuštěno v n-hexanu/acetonu (9:1 v/v) a přefiltrováno.	GC-MS/MS (EI-QqQ), s kolonou USP G27.	60-120 (1-15) [spike na úrovni LOQ]	-	5-10

s velkým komerčním zájmem. Důvodem je, že tyto techniky často vedou pouze k imobilizaci a akumulaci pesticidů, nikoliv k jejich úplné mineralizaci, a k toxičtějším reziduím, která mohou v životním prostředí přetrvávat delší dobu než rezidua mateřské sloučeniny. Mezi hlavní nevýhody těchto přístupů patří vysoké náklady, nízká efektivita, nízká selektivita a riziko neúmyslného poškození životního prostředí toxičtějšími produkty. Využití mikroorganismů, především hub a bakterií, lze považovat za nejvýhodnější strategii pro degradaci pesticidních látek.

Mikrobiální proces transformace je považován za hlavní nebo někdy jediný způsob, jakým lze pesticidy plně eliminovat z ekosystémů (Chen et al., 2021). Pouze mikroorganismy jsou v biosféře schopny vázat a metabolicky využívat sloučeninu pesticidu jako zdroj uhlíku, dusíku a energie pro svůj růst. Metabolizují ji na jednodušší sloučeniny, disimiláty či anorganické konečné produkty, jako je např. CO<sub>2</sub> či H<sub>2</sub>O a zapojují ji v podobě těchto produktů do koloběhu živin. Avšak mikroorganismy mají různé preference utilizace různých substrátů (Belal & El-Nady, 2013). Mikroorganismy mají schopnost odstraňovat mnoho kontaminantů z prostředí různými enzymatickými procesy, přičemž mnoho z nich je katalyzováno enzymy z rozsáhlé skupiny hemoproteinových enzymů cytochromu P450 (CYP450) (Santos et al., 2021). Bakterie používají ale i další různé vysoce specializované extracelulární a intracelulární enzymy (Trivedi et al., 2022). Ni a kol. (2016, 2018) ve své studii například identifikovali enzym zodpovědný za nitroredukcí pendimethalin – pendimethalin-nitroreduktázu (Ni et al., 2018b, Ni et al., 2016). Syntéza těchto specifických enzymů je indukována přítomností samotné herbicidní látky (Pinto et al., 2012). Typickým průběhem mikrobiální degradace pesticidů je velmi rychlá degradace během prvních hodin expozice, následovaná výrazně pomalejším rozkladem pesticidů v pozdějších fázích experimentu (Pinto et al., 2012).

Opakované aplikace stejných pesticidních látek během několika sezón po sobě často vedou ke zvýšené mikrobiální degradační aktivitě, což je důsledek adaptace a proliferace specifických mikrobiálních společenstev. Tyto společenstva se adaptují na využívání těchto sloučenin jako zdroje energie (Pinto et al., 2012). Nedostatek mikroorganismů rozkládajících daný pesticid lze vyřešit inokulací mikroorganismů, což se odborně nazývá bioaugmentace. Tento přístup zahrnuje zavádění specifických kmenů nebo konsorcií mikroorganismů schopných rozkládat znečišťující látky do kontaminovaného prostředí (Huang et al., 2016, Huang et al., 2019). V současné době však ještě nejsou metabolické dráhy mikroorganismů podílejících se na rozkladu nitroaromatických sloučenin, tj. pendimethalinu, zcela objasněny

a pochopeny (Pinto et al., 2012). Přehled mikroorganismů, jejichž metabolizace pendimethalinu byla již v literatuře popsána, je uveden v tab. 5.

Bylo zjištěno, že diazotrofní nesymbiotická bakterie *A. chroococcum* je schopná rozložit přibližně 45 % pendimethalinu z počáteční koncentrace 25  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  za 10 dnů, a 55 % za 20 dní. Houba *Lecanicillium saksenae* zase dokáže během 10 dnů téměř celé množství pendimethalinu (99,5 %) z počáteční koncentrace 25  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Při vyšší počáteční koncentraci, a to 400  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , pendimethalinu dokážou bakterie *P. aeruginosa*, *B. mycooides* a *B. cereus* během 30 dnů eliminovat přibližně 81, 72 a 80 % původního množství. *Bacillus* sp. Y3 dokáže metabolizovat 99,5 % pendimethalinu z počáteční koncentrace 100  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  během 2,5 dne, zatímco *Paracoccus* sp. P13 dokáže zcela degradovat pendimethalin z původní koncentrace 100  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  během 2 dnů a z koncentrace 200  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  během 5 dnů, přičemž maximální degradační rychlost byla pozorována při pH 7 a teplotě 30 °C. Bylo zjištěno, že rychlost degradace se významně snižuje za silně kyselých podmínek (pH menší než 4) a mimo teplotní interval 25-35 °C, kdy při teplotě pod 20 °C, resp. nad 40 °C, nastává inhibice metabolizace. I přes tyto limitace má ve srovnání s výše popsanými kmeny relativně vysokou účinnost degradace (Ni et al., 2018a).

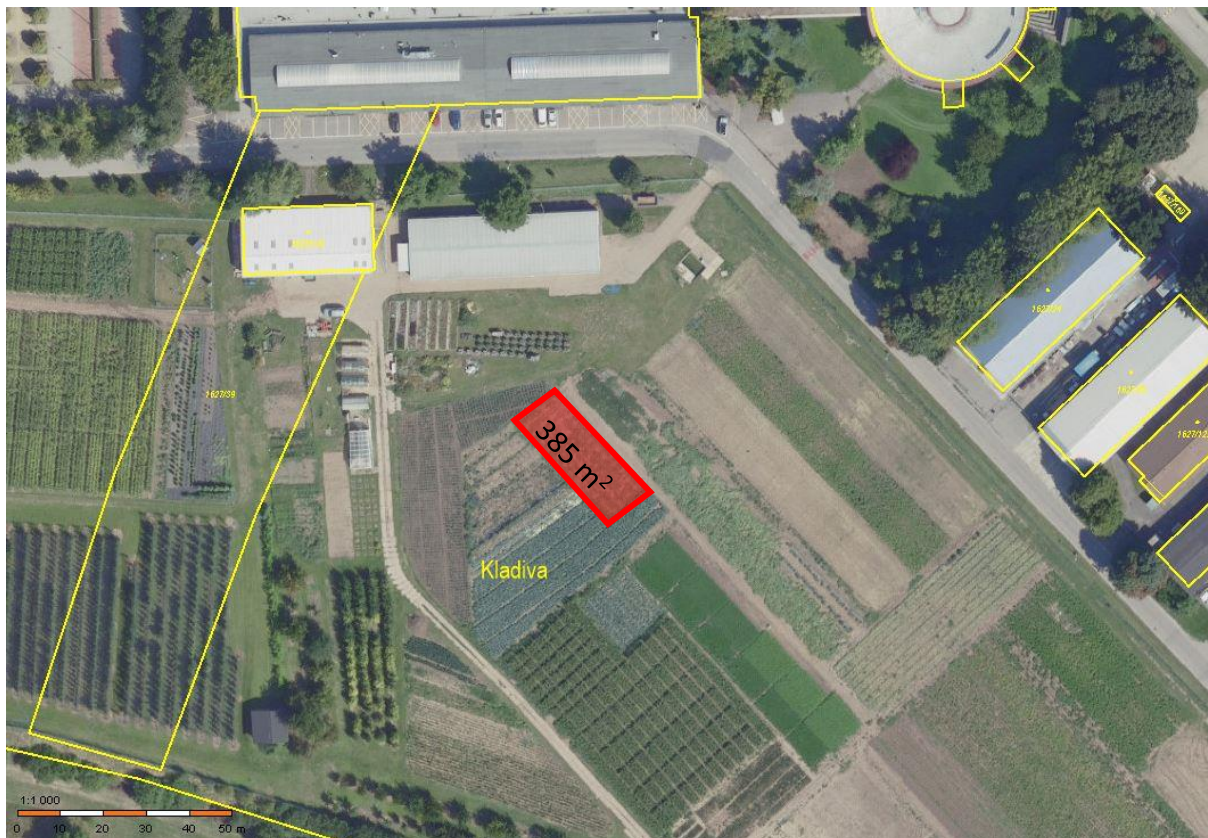
Obecně ale platí, že metabolizace obecně dinitroanilinových herbicidů je iniciována třemi různými mechanismy, redukcí nitroskupiny, oxidativní N-dealkylace a cyklizací (Ni et al., 2018a). Reducí nitroskupiny a oxidativní N-dealkylací dinitroanilínové herbicidy ztrácí herbicidní aktivitu, což vede k jejich detoxikaci (Belal and El-Nady, 2013). Byla ale popsána i oxidace arylmethylové skupiny na uhlíku C-3 či cyklizace za vzniku derivátů benzimidazolu (Huang et al., 2017). Například *Azotobacter vinelandii* izolovaný z rhizosféry ječmene využíval pendimethalin jako jediný zdroj uhlíku k fixaci  $\text{N}_2$  a po oxidativní N-dealkylaci, která dala za vznik 3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilinu a pentanu, byl pendimethalin dále využíván jako zdroj uhlíku pouze pentan (Chennappa et al., 2014). Produkty acetylace, arylmethylové oxidace a cyklizace pendimethalinu byly zase identifikovány jako metabolity *Azotobacter chroococcum* (Gurikar et al., 2022, Chennappa et al., 2014) *Bacillus circulans* metabolizovala pendimethalin nitroredukcí a oxidativní N-dealkylací prostřednictvím enzymů pendimethalin-nitroreduktázy a pendimethalin-N-dealkylázy (Belal and El-Nady, 2013). Metabolismus *P. aeruginosa* zahrnuje nitroredukcí obou nitroskupin a demetylace jedné methylové skupiny za vzniku N-(1-ethylpropyl)-3-methyl-2,6-diaminobenzinu (Ni et al., 2018a). *Paracoccus* sp. P13 degraduje pendimethalin oxidačním štěpením aromatického kruhu za vzniku 1,3-dinitro-2-(pentan-3-ylamino)-butan-1,4-diolu. To je zajímavé, neboť využívá jiné enzymy než výše popsané mikroorganismy, u kterých metabolizace poskytuje vždy aromatický metabolit (Ni et al., 2018a). Tyto enzymy však dosud nebyly blíže studovány.

**Tabulka 5:** Mikroorganismy degradující dinitroanilinové herbicidy uváděné ve vědecké literatuře. Převzato a přeloženo z cit. (Ni et al., 2018a)

	<b>degradující kmeny</b>	<b>degradovaný substrát</b>
<b>bakterie</b>	<i>Alcaligenes</i> sp. T-a	trifluralin
	<i>Asaccharospora irregularis</i>	pendimethalin
	<i>Azobacter chroococcum</i>	pendimethalin
	<i>Azobacter vinelandii</i>	pendimethalin
	<i>Bacillus cereus</i>	trifluralin
	<i>Bacillus cereus</i>	pendimethalin
	<i>Bacillus cereus</i> ATCC14579	pendimethalin
	<i>Bacillus circulans</i>	pendimethalin
	<i>Bacillus lehensis</i> XJU	pendimethalin
	<i>Bacillus megaterium</i>	pendimethalin
	<i>Bacillus megaterium</i> E22	pendimethalin
	<i>Bacillus muralis</i>	trifluralin
	<i>Bacillus mycoides</i>	trifluralin
	<i>Bacillus safensis</i> FO-36b	pendimethalin
	<i>Bacillus simplex</i>	trifluralin
	<i>Bacillus</i> sp.	trifluralin
	<i>Bacillus</i> sp. D8	trifluralin
	<i>Bacillus</i> sp. HB-7	pendimethalin
	<i>Bacillus subtilis</i> Y3	pendimethalin, trifluralin, butralin, oryzalin
	<i>Bacteroides ruminicola</i> subsp. <i>Brevis</i> GA-33	trifluralin
	<i>Bacillus subtilis</i> subsp.	pendimethalin
	<i>Inaquosorum</i> KCTC13429	
	<i>Clostridium tetani</i>	trifluralin
	<i>Herbaspirillum</i> sp.	trifluralin
	<i>Klebsiella</i> sp	trifluralin
	<i>Leucobacter</i> sp. FJ-01	trifluralin
	<i>Micrococcus lateus</i>	trifluralin
	<i>Micrococcus yunnanensis</i>	trifluralin
	<i>Moraxella</i> sp. T-b	trifluralin
	<i>Paracoccus</i> sp. P13	pendimethalin
	<i>Planococcus citreus</i> sp.PD6	pendimethalin
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	pendimethalin
	<i>Pseudomonas putida</i> E15	pendimethalin
	<i>Pseudomonas resinovorans</i> E20	pendimethalin
	<i>Pseudomonas</i> sp.	pendimethalin
	<i>Pseudomonas</i> sp. JY-5	pendimethalin
	<i>Pyricularia oryzae</i> Cav	pendimethalin
	<i>Rhizoctinia bataticola</i>	pendimethalin
	<i>Rhizoctinia</i> sp.	pendimethalin
	<i>Serratia</i> sp. JY-2	pendimethalin
	<i>Shewanella marisflavi</i> EP1	pendimethalin
	<b>aktinomycety</b>	<i>Actinomycetes</i> sp.42
<b>askomycety</b>	<i>Fusarium oxysporum</i>	pendimethalin

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Polní experiment byl realizován na pokusném poli parc. č. 1627/1 v k. ú. Suchdol, resp. na orné půdě (50°07'39.9"N, 14°22'30.0"E), na pracovišti Pokusného a demonstračního pozemku České zemědělské univerzity v Praze (obr. 3). Laboratorní práce byla vykonána v laboratořích Katedry pedologie a ochrany půd (ČZU Praha).



**Obrázek 3:** Katastrální mapa s georeferencovaným ortofotografickým zobrazením zemského povrchu, ve které je červeně ohraničena plocha polního experimentu s uvedením její výměry, v měřítku 1:1000.

### 4.1 ZÁKLADNÍ ÚDAJE POLNÍHO EXPERIMENTU

Pokus byl uspořádán ve split-plot designu se třemi opakováními každé varianty. Celková plocha polního experimentu o výměře 385 m<sup>2</sup> byla rozdělena na 48 parcel o velikosti 4 m<sup>2</sup> (2 x 2 m). Schéma uspořádání experimentu je na obr. 4. Na každé parcele byly vysázeny 3 řádky hlávkového salátu (*Lactuca sativa* L.) odrůdy Umbrinas s výsadbovou vzdáleností 30 cm a 2 řádky květáku (*Brassica oleracea* var. *Botrytis*) odrůdy Clapton s výsadbovou vzdáleností 50 cm. Počet rostlin na parcele tak byl 18 salátů s potřebnou plochou 1,62 m<sup>2</sup> a 8 květáků s potřebnou plochou 2,00 m<sup>2</sup>. Izolace mezi parcelami byly nevysázené řádky květáku, tj. vzdálenost 1,5 m, přičemž mezi zavlaženou a nezavlaženou plochou byla vzdálenost 1 m. Byl zkoumán vliv 4 předset'ových příprav set'ového lože vytvářející různě

upravené struktury půdy a vliv zavlažování na chování pendimethalinu v půdě. Charakteristika jednotlivých variant je uvedena v tab. 6.

10C	2C	<b>16C</b>	<b>8C</b>	11B	3B	<b>15B</b>	<b>7B</b>	<b>16A</b>	<b>8A</b>	12A	4A
<b>13C</b>	<b>5C</b>	<b>14C</b>	<b>6C</b>	10B	2B	9B	1B	<b>15A</b>	<b>7A</b>	11A	3A
9C	1C	12C	4C	<b>16B</b>	<b>8B</b>	<b>13B</b>	<b>5B</b>	<b>14A</b>	<b>6A</b>	10A	2A
11C	3C	<b>15C</b>	<b>7C</b>	<b>14B</b>	<b>6B</b>	12B	4B	<b>13A</b>	<b>5A</b>	9A	1A

**Obrázek 4:** Schéma uspořádání polního experimentu, kde číslo označuje variantu, písmeno označuje opakování (A, B, C). Tučně jsou vyznačeny varianty, které byly ošetřeny herbicidním přípravkem. Šedě stínované parcely jsou varianty zavlažované.

**Tabulka 6:** Charakteristiky jednotlivých variant polního pokusu.

<b>Varianta</b>	<b>Herbicid</b>	<b>Struktura/ úprava půdy</b>	<b>Závlaha po aplikaci</b>
<b>1</b>	-	drobtovitá	ne
<b>2</b>	-	hrudovitá	ne
<b>3</b>	-	zhutněná	ne
<b>4</b>	-	pokryv slámou	ne
<b>5</b>	Stomp Aqua <sup>®</sup>	drobtovitá	ne
<b>6</b>	Stomp Aqua <sup>®</sup>	hrudovitá	ne
<b>7</b>	Stomp Aqua <sup>®</sup>	zhutněná	ne
<b>8</b>	Stomp Aqua <sup>®</sup>	pokryv slámou	ne
<b>9</b>	-	drobtovitá	ano
<b>10</b>	-	hrudovitá	ano
<b>11</b>	-	zhutněná	ano
<b>12</b>	-	pokryv slámou	ano
<b>13</b>	Stomp Aqua <sup>®</sup>	drobtovitá	ano
<b>14</b>	Stomp Aqua <sup>®</sup>	hrudovitá	ano
<b>15</b>	Stomp Aqua <sup>®</sup>	zhutněná	ano
<b>16</b>	Stomp Aqua <sup>®</sup>	pokryv slámou	ano

Na pracovišti byly stanoveny v rámci předchozí studie (Kočárek et al., 2018) základní vlastnosti půdy na tomto pozemku. Půdní typ byl klasifikován jako černozem haplická s 30 cm silným povrchovým humusovým orničním horizontem a se složením, kde písková frakce tvoří 23,5 %, jílovitá složka 20 % a prach 56,5 %. Obsah organické hmoty byl stanoven na 2,56 %.

Půda vykazovala výměnnou kapacitu 0,3 mmol na 100 g zeminy a hodnotou  $pH_{KCl}$  7,25 a  $pH_{H_2O}$  7,8. Elektrická vodivost půdy byla  $43,4 \mu S \cdot cm^{-1}$  (Kočárek et al., 2018).

## 4.2 PŘÍPRAVA SEŤOVÉHO LOŽE, VÝSADBA A APLIKACE HERBICIDU

Již v podzimních měsících roku 2021 předcházela polnímu experimentu příprava pozemku, resp. orba. Následně na jaře byla půda na všech parcelách nakypřena vláčením vířivými branami. Pozemek bych průběžně hnojen dle časového harmonogramu v tab. 7. Další předseťové úpravy seťového lože, které diferencovaly půdní struktury jednotlivých parcel, byly prováděny dne 19. dubna 2022 před výsevem, který probíhal 21. dubna 2022. Parcely variant s drobtovitou strukturou půdy již nebyly nijak více upravovány. Na parcely variant s hrudovitou strukturou půdy byly navoženy půdní makroagregáty – hroudy o velikosti 15-50 mm – ve výšce vrstvy 5-7 cm. Zhutněné půdy bylo dosaženo zhutněním pomocí hladkého válce. Na parcely variant půdy se slámou byla navezena pšeničná sláma ( $5 kg \cdot m^{-2}$ ), která byla hráběmi rovnoměrně rozprostřena a nechána na povrchu, a dále nebyla nijak zapravována do půdy.

**Tabulka 7** Termíny hnojení celé parcely, na které probíhal experiment.

Datum	Hnojivo	Množství (kg)
16. 4.	Síran amonný	16
16. 4.	Močovina	8
21. 4.	výsadba plodin	
15. 5.	Ledek Vápenatý	12
1. 6.	Ledek Vápenatý	12

Aplikace herbicidního přípravku Stomp Aqua<sup>®</sup> obsahujícího pendimethalin v koncentraci  $455 g \cdot l^{-1}$  proběhla na všech parcelách 3. května 2022 preemergentně samojízdným maloparcelovým bezezbytkovým postřikovačem Schachtner, jehož rám byl osazen šterbinovými tryskami Lurmark typu 015F110. Herbicid byl aplikován v dávce  $1,75 l \cdot ha^{-1}$  při aplikačním tlaku 0,2 MPa. Dávka postřikové jichy byla  $300 l \cdot ha^{-1}$ . Varianty se závlahou byly 4 hodiny po aplikaci herbicidu zavlaženy pomocí čtyř trysek (Rain Bird HE – VAN 15) umístěných v rozích pokusných ploch (25 mm srážek). Z důvodu extrémního sucha byly v průběhu experimentu všechny varianty zavlažovány dle harmonogramu v tab. 8.



**Tabulka 8** Termíny, kdy byla celá parcela zavlažována.

<u>Datum</u>	<u>Množství vody (mm)</u>
6. 5.	7,2
15. 5.	10,1
23. 5.	6,4
30. 5.	8,4

### 4.3 ODBĚRY PŮDNÍCH VZORKŮ

Před aplikací herbicidu byly odebrány neporušené půdní vzorky kovovými odběrovými válečky s břitem na spodním konci – Kopeckého válečky – o vnitřním definovaném objemu 100 cm<sup>3</sup> ze dvou svrchních půdních vrstev (0-5 cm; 5-10 cm) pro zjištění objemových hmotností a charakteristik pórovitosti. V další fázi byly Kopeckého válečky odebrány půdní vzorky a pro stanovení počátečních koncentrací (a objemové hmotnosti půdy) aplikované herbicidní účinné látky jednotlivých variant. Výsledky koncentrací pendimethalinu a objemové hmotnosti půdy byly použity pro výpočet celkového množství pendimethalinu v půdě. Data dalších odběrů jsou v tab. 9. Půdní vzorky v rostlém stavu byly po odebrání přemístěny do označených mikrotenových sáčků a uloženy do mrazicího boxu (-18 °C).

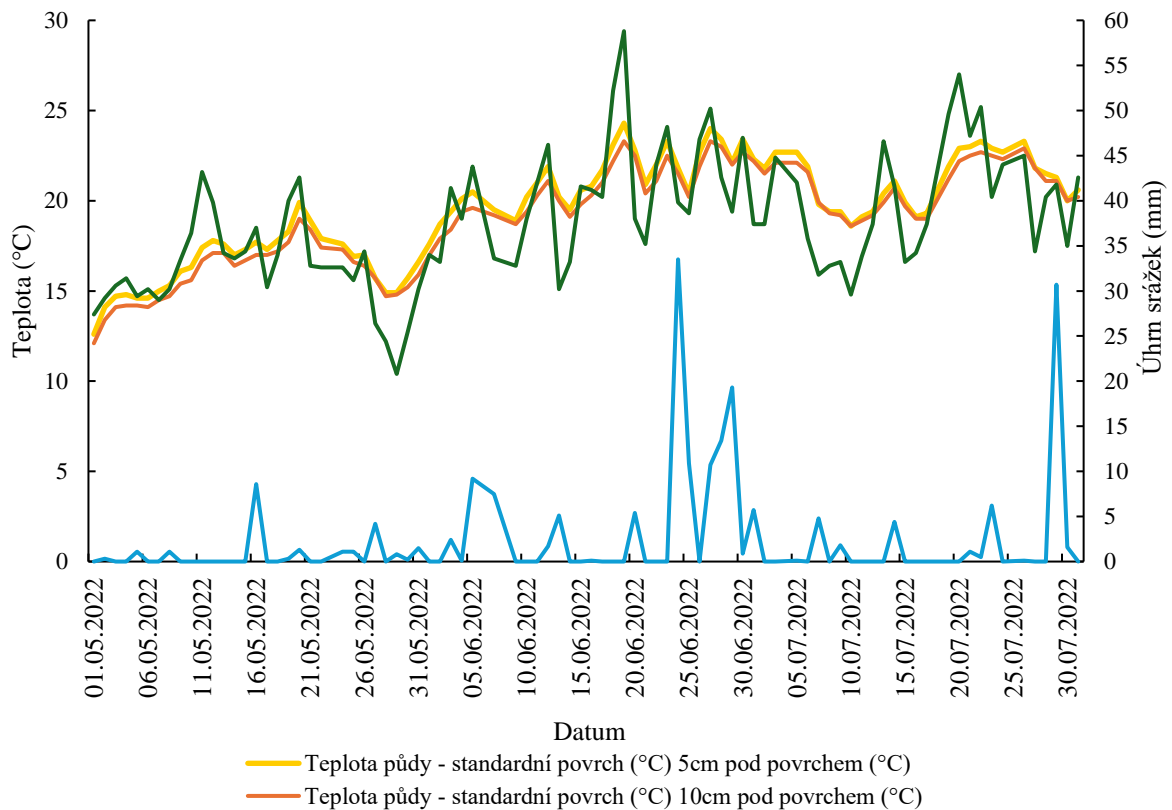
**Tabulka 9:** Časový harmonogram postřiku herbicidního přípravku a odběrů půdních vzorků.

<u>Úkon</u>	<u>Datum</u>	<u>Den po aplikaci</u>
Postřik	03.05.2022	0
1. odběr	03.05.2022	0
2. odběr	14.05.2022	11
3. odběr	26.05.2022	23
4. odběr	08.06.2022	36
5. odběr	23.06.2022	51
6. odběr	12.07.2022	70

### 4.4 METEOROLOGICKÉ PODMÍNKY POLNÍHO EXPERIMENTU

Meteorologická data (obr. 5) byla získána z archivu dat naměřených hlavní meteorologickou stanicí ČZU (<https://agropocasi.cz/interaktivni-grafy/>, Accessed 19.04.2024). Během experimentu převládaly dny bez srážek, s výjimkou sporadických srážkových epizod, jejichž intenzita se výrazně lišila. Významné množství srážek spadlo v období konce června a července, resp. 24. června (33,5 mm) a 29. července (30,7 mm). Oblast se vyznačuje mírným podnebím, kde se průměrná roční teplota vzduchu pohybuje okolo 9 °C a celkový dlouhodobý

srážkový normál činí téměř 500 mm (Jursík et al., 2017). V roce 2022 v této lokalitě spadlo pouhých 440 mm a průměrná roční teplota byla 9 °C, z čehož lze rok hodnotit jako suchý a chladný.



**Obrázek 5:** Zobrazení hodnot vybraných meteorologických parametrů, tj. teplota vzduchu (zeleně) a půdy (žlutě a oranžově), úhrn srážek (modře), v období 01.05.2022 – 31.07.2022. Vstupní data převzata z cit. (<https://agropocasi.cz/interaktivni-grafy/>, Accessed 19.04.2024)



**Obrázek 6:** Fotografie struktur půd, které byly podrobeny čtyřem různým předseťovým úpravám – drobtovitá struktura (a), hrudovitá struktura (b), zhutněný povrch (c) a sláma na povrchu (d). Převzato z cit. (Jursík, 2023).



**Obrázek 7:** Fotografie parcel ze dne 08.06.2022 – vlevo, fotografie trhliny v zhutněné půdě v porovnání s Kopeckého válečkem o objemu 100 cm<sup>3</sup> ze dne 12.07.2022 – vpravo (z archivu autora).



**Obrázek 8:** Fotografie zapojeného porostu polního experimentu. Vpravo prof. Ing. Miroslav Jursík, Ph.D představující polní pokus a jeho dosavadní výsledky v rámci Polního dne, vlevo v pozadí autorka této práce a Ing. Martin Kočárek, Ph.D. Převzato z cit. (Poláková, 2023).

## 4.5 MATERIÁLOVÉ A PŘÍSTROJOVÉ LABORATORNÍ VYBAVENÍ

K přípravě vzorků pro vlastní analýzu byla použita analytická váha Mettler Toledo XS105 (Mettler, Švýcarsko) s přesností 0,1 mg, chlazená centrifuga Sigma 3-18 K (SciQuip, UK), třepací zařízení (IKA, USA), lyofylizátor Lyovac GT-2 (Leybold, Švédsko), nastavitelná automatická pipeta Pluripet 10-100  $\mu\text{l}$  a 100-1000  $\mu\text{l}$  (Kartell, Itálie), špičky na pipety 0,5-20  $\mu\text{l}$ , 200  $\mu\text{l}$  a 1000  $\mu\text{l}$  (Vertex, USA), skleněné vialky 4 ml i s víčky (Hecht-Assistent, Německo), šroubovací vialky 1,5 ml s polypropylenovými víčky se septy (Altmann Analytik, Německo), centrifugační zkumavky kónické 50 ml (Carl Roth, Německo) a injekční skleněné filtry (0,7  $\mu\text{m}$ ) Titan3™ (Thermo Fisher Scientific, USA). Při experimentech bylo využíváno běžného laboratorního skla (kádinky 25 ml a 50 ml; odměrné baňky třídy A 10 ml, 25 ml a 50 ml; odměrný válec 25 ml a 50 ml) a standardní porcelánový hmoždír s tloučkem.

## 4.6 CHEMIKÁLIE

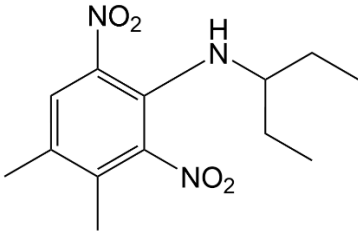
Pro extrakci analytů a účel vlastní analýzy byl použit methanol (čistoty >99,5 %) od firmy Lach-Ner (Česká republika) a acetonitril HiPerSolv CHROMANORM® LC-MS čistoty (>99,9 %) od firmy VWR Chemicals (Polsko). Kyselina mravenčí ( $\geq 99$  %) byla

zakoupena od společnosti Sigma-Aldrich (Německo). Redestilovaná voda ( $0,055 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ ;  $1,82 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ ) byla vždy čerstvě produkována systémem Milli-Q RG (Millipore, USA). Helium bylo zakoupeno od firmy Messer Technogas s.r.o. (Česká republika).

Na parcely byl aplikován komerčně dostupný postřikový herbicidní přípravek Stomp Aqua<sup>®</sup> (BASF SE, Německo), který jest ve formě suspenzního koncentrátu s účinnou látkou pendimethalin o koncentraci  $455 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  (38 % w/v).

Analytický standard pendimethalinu produktové řady PESTANAL<sup>®</sup> byl zakoupen ve formě žlutooranžového prášku od Sigma-Aldrich (Německo), šarže SZBD302XV, s čistotou analytického standardu 98,8 % stanovenou pomocí HPLC-UV. Vnitřní standard nebyl použit.

**Tabulka 10:** Základní údaje o sledovaném analytu.

Triviální název	pendimethalin
IUPAC název	3,4-dimethyl-2,6-dinitro-N-pentan-3-ylaniline
Strukturní vzorec	
Sumární vzorec	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$
Molekulová hmotnost ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	281,31
Další názvy	Penoxaline <sup>™</sup> , Prowl <sup>™</sup> (názvy komerčních přípravků)
CAS	40487-42-1

## 4.7 PŘÍPRAVA PŮDNÍCH VZORKŮ PŘED ANALÝZOU

Půdní vzorky byly zváženy a lyofilizovány. Po vysušení do konstantní hmotnosti byly vzorky znovu zváženy a homogenizovány mletím ve hmoždíři. Po namletí a prosetí přes 2mm síta byly vzorky v mikrotenových sáčcích znovu uloženy do mrazáku ( $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Následovala extrakce, před níž byl ze sypkého materiálu každého půdního vzorku vybrán reprezentativní vzorek o hmotnosti 10 g a ten byl převeden do 50ml plastových zkumavek. Byl přidán methanol v objemu 10 ml, jakožto extrakční činidlo. Směs byla protřepávána po dobu 20 hodin pomocí automatického třepacího zařízení. Poté byla směs centrifugována po dobu 15 minut při 4 700 rpm a RCF 4 223. Vnitřní prostor centrifugy byl chlazen na  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Suspendovaný půdní extrakt byl za použití  $0,7 \text{ }\mu\text{m}$  membránového injekčního filtru oddělen od supernatantu, a ten byl převeden do vialek. Následovala separace a detekce sledovaného analytu pomocí kapalinového chromatografu s detektorem UV záření. Doba přípravy půdních vzorků nepřesáhla 5 dní. Pro stanovení analytu v reálných vzorcích bylo zvolena metoda

vnějšího standardu. Bylo nutno připravit kalibrační roztoky standardu. Kalibrační křivka byla tvořena 5 body.

#### 4.8 PARAMETRY HPLC-PDA ANALÝZY

Analyt byl chromatograficky separován od ostatních látek z matrice půdního vzorku za podmínek uvedených v tab. 11 na přístroji od firmy Dionex (USA), který sestával z pumpy P680 HPLC, termostatu kolon TCC-100 a automatizovaného injektoru vzorku ASI-100. K odvzdušnění mobilní fáze se využil tzv. *sparging*, tj. probublávání mobilní fáze heliem. Pro prodloužení životnosti byla kolona používána ve spojení s ochrannou předkolonou Security Guard Cartridge AQ C18 (Phenomenex, Kanada) o rozměrech  $4 \times 2,00$  mm s velikostí částic sorbentu odpovídající kolonovému sorbentu. Retenční čas analytu byl 1,57 min.

Analyt byl detekován pomocí optického detektoru fotodiodového pole PDA-100 reagujícího na chromoforické analyty v rozmezí 190–800 nm. Detektor byl vybaven deuteriovou lampou. Vybraná vlnová délka pro detekci byla 240 nm, což je hodnota velmi blízká vlnové délce, při které analyt vykazuje maximální absorpenci. Detekční limit byl  $0,002 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

**Tabulka 11:** Parametry chromatografické separace pro analýzu pendimethalinu ve vzorcích.

<b>Přístroj</b>	<b>Summit HPLC (Dionex, USA)</b>		
Kolona	Kinetex® C18; 50 x 4,6 mm; 2,6 $\mu\text{m}$ (Phenomenex, Kanada).		
Mobilní fáze	<b>MF A:</b> 0,1% kyselina mravenčí ve vodě <b>MF B:</b> 0,1% kyselina mravenčí v acetonitrilu		
Průtok mobilní fáze	$1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$		
Objem nástřiku	10 $\mu\text{l}$		
Teplota kolony	25 °C		
	<b>Čas analýzy [min]</b>	<b>MF A [%]</b>	<b>MF B [%]</b>
Izokratická eluce	5,00	35	65

V rámci softwarového vybavení byla technika HPLC-PDA řízena softwarem Chromeleon v.6.70 (Dionex, Kanada). Pro akvizici a vyhodnocení dat byl použit program Excel (Microsoft, 2016). Chemické struktury byly vytvořeny v programu ChemDraw Professional (CambridgeSoft, verze 22.2).

## 4.9 STATISTICKÉ VYHODNOCENÍ

Za předpokladu zanedbatelné ztráty analytu pod hloubku půdy 10 cm byly pro výpočet hodnot konstant rychlosti degradace, resp. disipace, sledovaného analytu ve svrchních vrstvách aplikovány nelineární modely disipace vycházející z diferenciální rovnice kinetiky I. řádu dle již integrované rovnice:

$$\ln \left( \frac{c_t}{c_0} \right) = -kt \quad (1),$$

kde  $k$  je rychlostní konstanta popisující rychlost disipace účinné látky ( $\text{den}^{-1}$ ),  $c_0$  je počáteční koncentrace analytu ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $c_t$  je koncentrace ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) v čase  $t$  (dny). Porovnáním hodnot výrazu  $\ln(c_t/c_0) = y_{vz}$  a výrazu  $-kt = y$  vzniká účelová funkce  $\Phi(y_{vz}, y)$ , kterou je nutno optimalizovat. Výsledkem je rychlostní konstanta, která je bodem této funkce, při níž funkce nabývá globálního extrému – minima. Výběr kinetického modelu, resp. rovnice I. řádu pro výpočet konstanty rychlosti byl založen na práci Hurleho a Walkera (Hurle and Walker, 1980). V kontextu nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 1107/2009 tento zvolený model doporučuje i pracovní skupina pro kinetiku degradace FOCUS (FOCUS, 2000).

Při odvozování rovnice (2) pro výpočet poločasu disipace  $t_{\frac{1}{2}}$  (označovaného jako DT50) se vychází z rovnice 1, přičemž výraz  $(c_t/c_0)$  je pokládán roven  $1/2$ .

$$\text{DT50} = t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (2)$$

Obdobně jako u rovnice 2 se postupuje při odvozování rovnice (3) pro parametr DT90, který vyjadřuje dobu, za kterou se koncentrace účinné látky v prostředí sníží na 10 % své původní hodnoty. Vychází se z rovnice 1, přičemž výraz  $(c_t/c_0)$  je pokládán roven  $1 \cdot 10^{-1}$ .

$$\text{DT90} = t_{\frac{1}{10}} = \frac{\ln(10)}{k} \quad (3)$$

Druhým přístupem pro výpočet konstant rychlosti disipace sledovaného analytu byly nelineární modely disipace vycházející z diferenciální rovnice kinetiky II. řádu, dle již integrované rovnice:

$$\frac{1}{c_t} - \frac{1}{c_0} = kt \quad (4)$$

kde  $k$  je rychlostní konstanta popisující rychlost disipace účinné látky ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{den}^{-1}$ ),  $c_0$  je počáteční koncentrace analytu ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $c_t$  je koncentrace ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) v čase  $t$  (dny). Poločas

disipace DT50 a parametr DT90 pro kinetické modely dle rovnice II. řádu byly počítány dle rovnic:

$$DT50_2 = t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{kc_0} \quad (5)$$

$$DT90_2 = t_{\frac{1}{10}} = \frac{9}{kc_0} \quad (6)$$

Na rozdíl od modelů kinetiky prvního řádu, kde je poločas disipace nezávislý na počáteční koncentraci analytu, poločas disipace pro modely kinetiky druhého řádu je nepřímo úměrný počáteční koncentraci analytu

K hodnocení kvality predikovaných modelů ve srovnání s experimentálními daty byl použitý determinanční koeficient ( $R^2$ ), jenž má význam kvadrátu Pearsonova korelačního koeficientu mezi empiricky získanými hodnotami a hodnotami predikovaných modelem, a střední kvadratická chyba (RMSE).

Hodnoty DT50 a DT90 byly použity k charakterizaci disipačních křivek, resp. konkrétních integrálních křivek, a ke srovnání variací půd s odlišnými předseťovými úpravami v rychlostech disipace pendimethalinu.

Polní experiment měl faktoriální uspořádání, kde hlavními faktory byly typ předseťové úpravy, režim zavlažování a z důvodu kontroly samotná aplikace herbicidního přípravku, přičemž každý faktor měl více úrovní (čtyři úrovně pro předseťové úpravy, dvě úrovně pro aplikaci herbicidu a zavlažování). Pro porovnání, zda mají faktory – typ předseťové úpravy a režim zavlažování nebo jejich interakce – statisticky významný vliv na rychlost disipace sledovaného analytu, byla využita vícefaktorová analýza variance (ANOVA) na hladině významnosti 0,05, po které následovala Tukeyho *post hoc* metoda mnohonásobného porovnávání. Ve výpočtech se aplikovaly střední hodnoty ze tří opakování pro každou variantu.

V rámci softwarového vybavení bylo statistické vyhodnocení provedeno v programu MATLAB verze 23.2.0.2380103 (MathWorks, USA) v kombinaci s programem Excel 2016 (Microsoft, USA), ve kterém byly tvořeny i grafy.



## 5 VÝSLEDKY

Výsledky polního experimentu jsou prezentovány pomocí tabulek, spojnicových, sloupcových, bodových grafů a tzv. boxplotů. Spojnicové grafy jsou využity k ilustraci kalkulovaných modelů kinetických rovnic, zatímco bodové grafy poskytují závislost naměřených hodnot koncentrace, resp. zbytkového množství, pendimethalinu na čase. Boxploty vyjadřují distribuci dat.

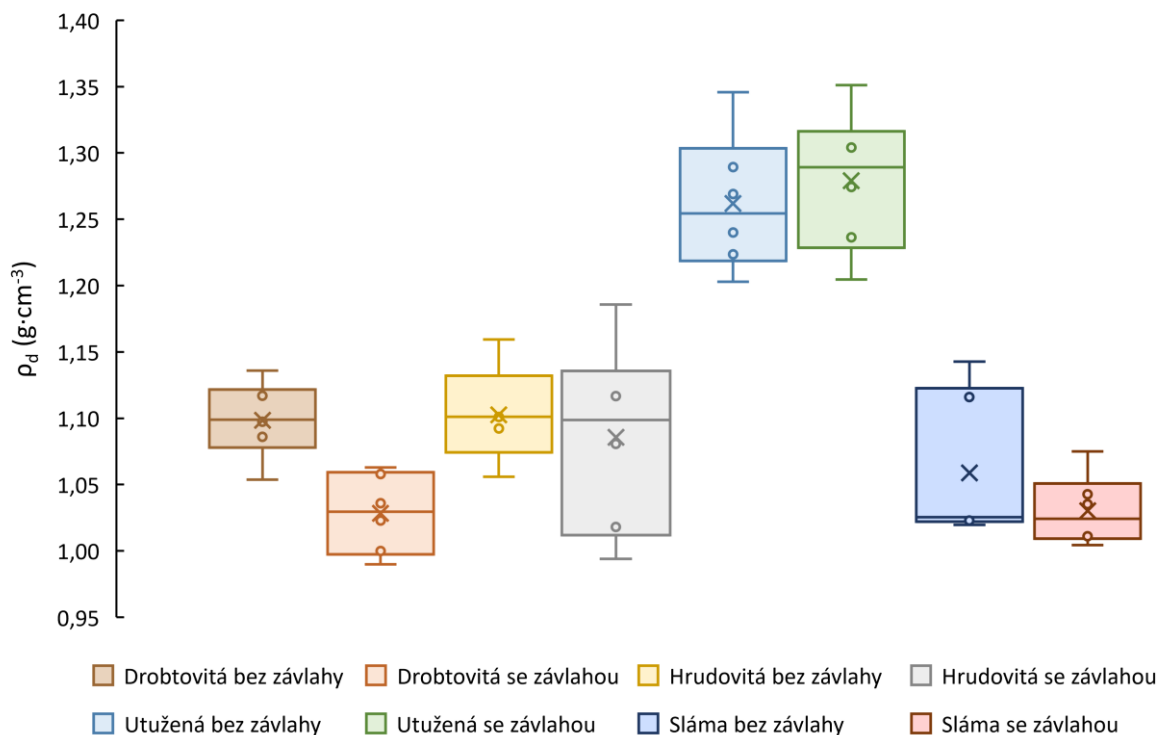
### 5.1 OBECNÁ CHARAKTERIZACE PŮDY

Dle klasifikace Nováka, která vychází z údajů o procentuálním zastoupení jílnatých částic lze půdu definovat jako středně těžkou. Dle trojúhelníkového diagramu zrnitosti půd, který byl vypracován americkou vládní agenturou ministerstva zemědělství *Natural Resources Conservation Service*, spadá půda mezi prachovité hlíny („silt loam“). Dle tabulek v příloze č. 3 k vyhlášce č. 275/1998 Sb., ve znění pozdějších předpisů, má tato půda spíše alkalický charakter. Kationtovou výměnnou kapacitu půdy lze hodnotit jako mírnou. Na základě hodnoty elektrické vodivosti půdy lze půdu označit jako nezasolenou (Pokorný et al. 2007).

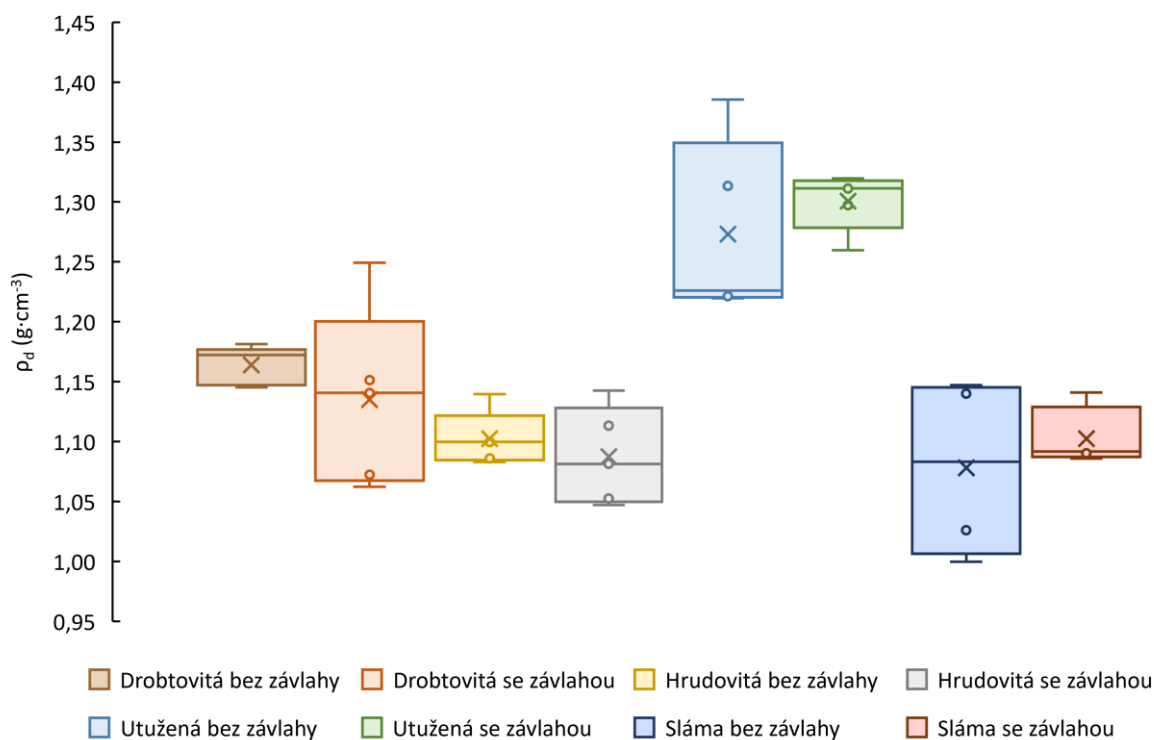
### 5.2 REDUKOVANÁ OBJEMOVÁ HMOTNOST

Objemová hmotnost byla stanovována gravimetricky. Na obr. 9 a 10 jsou graficky zobrazeny rozdíly v distribuci průměrných hodnot objemové hmotnosti suché půdy jednotlivých variant, kde byl aplikován herbicid. Rozdíly jsou vyjádřeny pomocí šesti hlavních charakteristik – minima a maxima, prvním a třetím kvartilem, mediánem a prostým průměrem. Medián nebyl zahrnut do výpočtu kvartilů.

Drobtovitá, hrudovitá půda a půda pokrytá slámou měly velmi podobné průměrné hodnoty redukované objemové hmotnosti. Ve svrchní vrstvě půdy, resp. v hloubce odběru 0-5 cm, pro drobtovitou půdu kolísaly průměrné hodnoty v intervalu 0,99–1,14 g·cm<sup>-3</sup>, pro hrudovitou půdu v rozmezí 0,99–1,18 g·cm<sup>-3</sup>, a pro půdu se slámou mezi 1,00–1,14 g·cm<sup>-3</sup>. V hloubce odběru 5-10 cm pro drobtovitou půdu se pohybovaly tyto průměrné hodnoty v intervalu 1,06–1,25 g·cm<sup>-3</sup>, pro hrudovitou půdu v rozmezí 1,05–1,14 g·cm<sup>-3</sup>, a pro půdu se slámou 1,00–1,22 g·cm<sup>-3</sup>. U zhutnělé půdy byly průměrné hodnoty nejvyšší, a to v rozmezí 1,20–1,35 g·cm<sup>-3</sup> v hloubce odběru 0-5 cm, a v intervalu 1,22–1,38 g·cm<sup>-3</sup> v hloubce 5-10 cm.



**Obrázek 9:** Vizualizace průměrných hodnot redukované objemové hmotnosti  $\rho_d$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) půdních vzorků odebíraných v hloubce 0-5 cm, a informace o prostém průměru (křížek), mediánu (linie uprostřed boxu), prvním a třetím kvartilu (dolní a horní hranice boxu), maximálních a minimálních hodnotách (chybové úsečky).



**Obrázek 10:** Vizualizace průměrných hodnot redukované objemové hmotnosti  $\rho_d$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) půdních vzorků odebíraných v hloubce 0-5 cm znázorňující centrální tendence dat a jejich rozptýlenost, a informace o prostém průměru (křížek), mediánu (linie uprostřed boxu), prvním a třetím kvartilu (dolní a horní hranice boxu), maximálních a minimálních hodnotách (chybové úsečky).

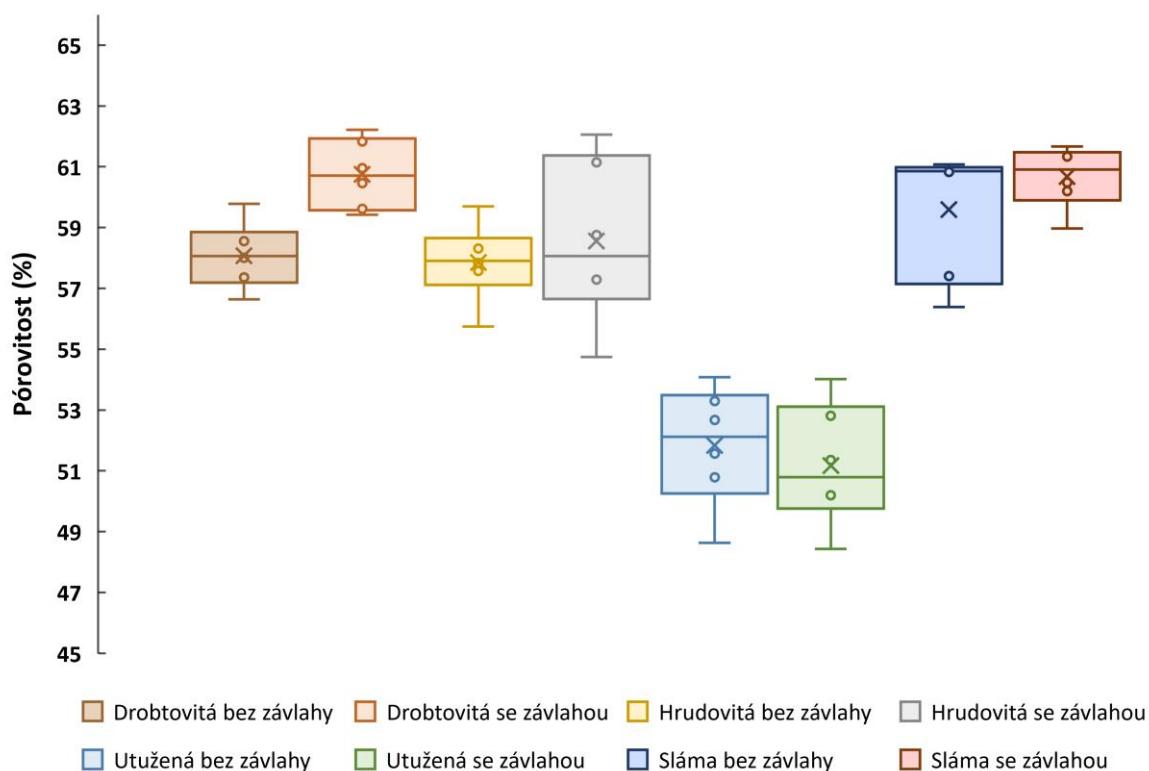
### 5.3 CELKOVÁ PÓROVITOST

Celková pórovitost byla počítána s využitím objemové hmotnosti suché půdy a specifické hmotnosti ( $2,62 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Obdobně jako u objemové hmotnosti, obrázky 11 a 12 představují rozdíly v distribuci průměrných hodnot pórovitosti u jednotlivých variant, kde byl aplikován herbicid, pomocí stejných charakteristik.

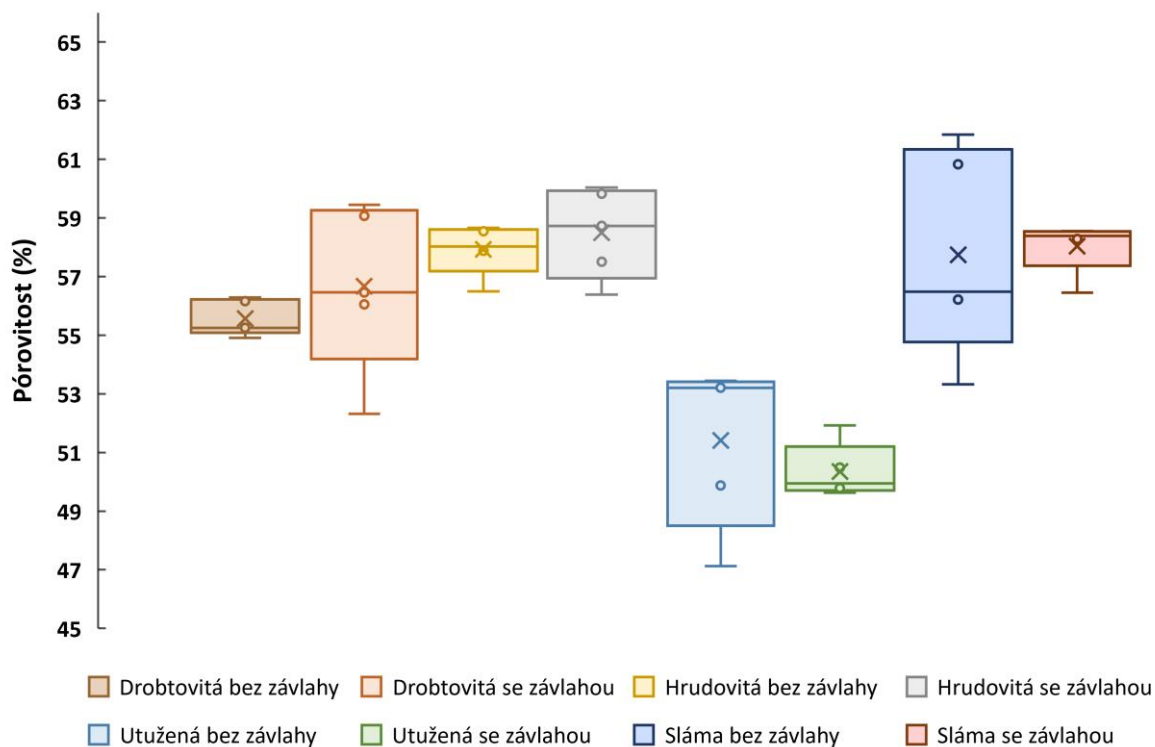
Drobtovitá, hrudovitá půda a půda pokrytá slámou měly srovnatelné průměrné hodnoty pórovitosti. Ve svrchní vrstvě půdy, resp. v hloubce odběru 0-5 cm, pro drobtovitou půdu se pohybovaly průměrné hodnoty v intervalu 56–60 %, pro hrudovitou půdu v intervalu 54–62 %, a pro půdu se slámou v intervalu 56–62 %. V hloubce odběru 5-10 cm byly hodnoty pórovitosti nižší o 1 až 4 %. U zhutnělé půdy byly průměrné hodnoty nejnižší, a to v rozmezí 48–54 % při hloubce odběru 0-5 cm, a v intervalu 47–53 % v hloubce odběru 5-10 cm.

### 5.4 POMĚR PÓRŮ KAPILÁRNÍCH, SEMIKAPILÁRNÍCH A NEKAPILÁRNÍCH

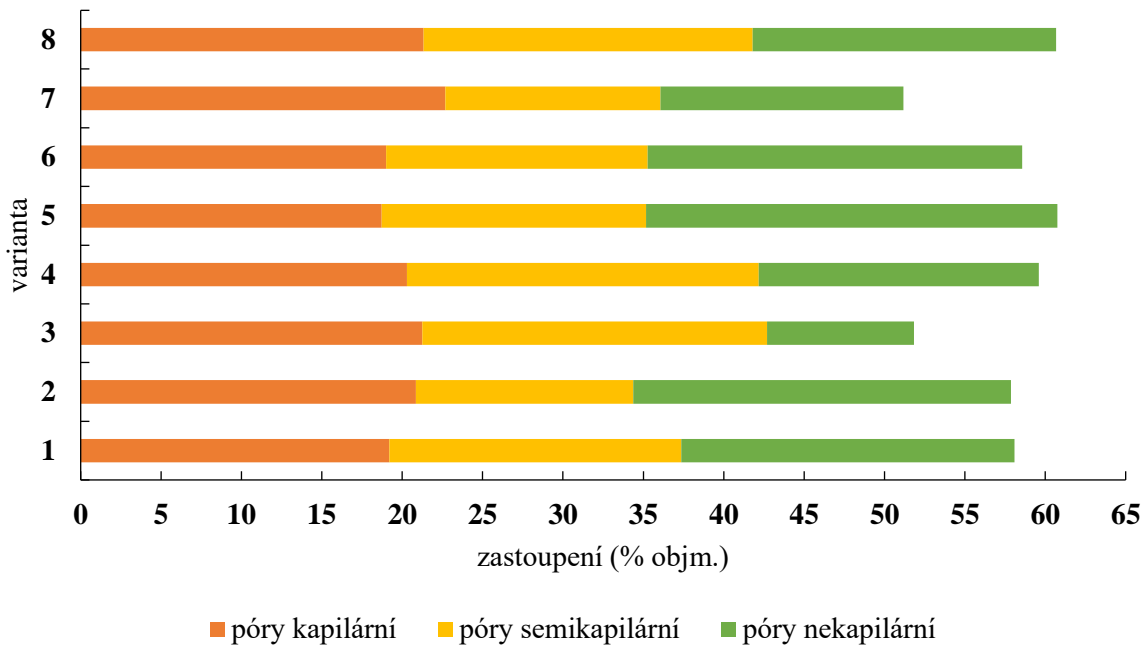
Zobrazení poměrů zastoupení póru kapilárních, semikapilárních a kapilárních je na obr. 13 a 14. V půdních vzorcích odebíraných z hloubky 0-5 cm bylo průměrné procentuální zastoupení kapilárních pórů v intervalu 19–22 %, semikapilárních pórů se pohybovalo v rozmezí 13–22 % a nekapilárních pórů mezi 9–26 %. Procentuální zastoupení kapilárních pórů kolísalo v rozmezí 20–26 %, subkapilárních mezi 13–19 % a nekapilární v intervalu 16–23 % v půdních vzorcích odebraných z hloubky 5-10 cm. V půdách s drobtovitou a hrudovitou strukturou bylo zjištěno majoritní zastoupení nekapilárních pórů. Kapilární a nekapilární póry měly v půdě pokryté slámou srovnatelné zastoupení. Oproti tomu v zhutněných půdách byla vyšší přítomnost kapilárních pórů.



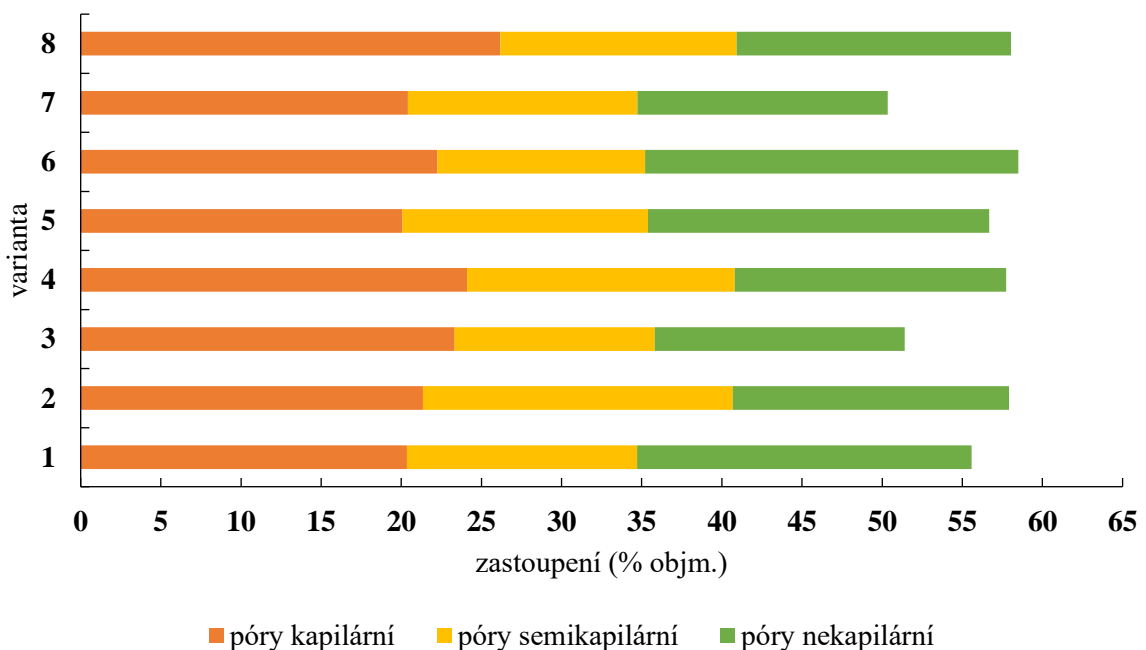
**Obrázek 11:** Vizualizace celkové pórovitosti (%) půdních vzorků odebíraných v hloubce 0-5 cm, a informace o aritmetickém průměru (křížek), mediánu (linie uprostřed boxu), prvním a třetím kvartilu (dolní a horní hranice boxu), maximálních a minimálních hodnotách (chybové úsečky).



**Obrázek 12:** Vizualizace celkové pórovitosti (%) půdních vzorků odebíraných v hloubce 5-10 cm, a informace o aritmetickém průměru (křížek), mediánu (linie uprostřed boxu), prvním a třetím kvartilu (dolní a horní hranice boxu), maximálních a minimálních hodnotách (chybové úsečky).



**Obrázek 13:** Vizualizace porovnání průměrného procentuálního zastoupení pórů kapilárních (oranžově), semikapilárních (žlutě) a nekapilárních (zeleně) jednotlivých variant – (1) drobtovitá půda bez závlahy, (2) hrudovitá půda bez závlahy, (3) zhutněná půda nezavlažovaná, (4) půda se slámou bez závlahy, (5) drobtovitá půda se závlahou, (6) zavlažovaná hrudovitá půda, (7) zhutněná půda se závlahou, (8) nezavlažovaná půda se slámou – pro hloubku odběrů 0-5 cm.



**Obrázek 14:** Vizualizace porovnání průměrného procentuálního zastoupení pórů kapilárních (tmavě oranžově), semikapilárních (tmavě žlutě) a nekapilárních (tmavě zeleně) jednotlivých variant – (1) drobtovitá půda bez závlahy, (2) hrudovitá půda bez závlahy, (3) zhutněná půda nezavlažovaná, (4) půda se slámou bez závlahy, (5) drobtovitá půda se závlahou, (6) zavlažovaná hrudovitá půda, (7) zhutněná půda se závlahou, (8) nezavlažovaná půda se slámou – pro hloubku odběrů 5-10 cm.

## 5.5 DISIPACE PENDIMETHALINU

Grafy na obr. č. 15–22 ilustrují postupný úbytek množství pendimethalinu v čase pro každou variantu společně v porovnání s predikovanými modely dle kinetických rovnic I. a II. řádu.

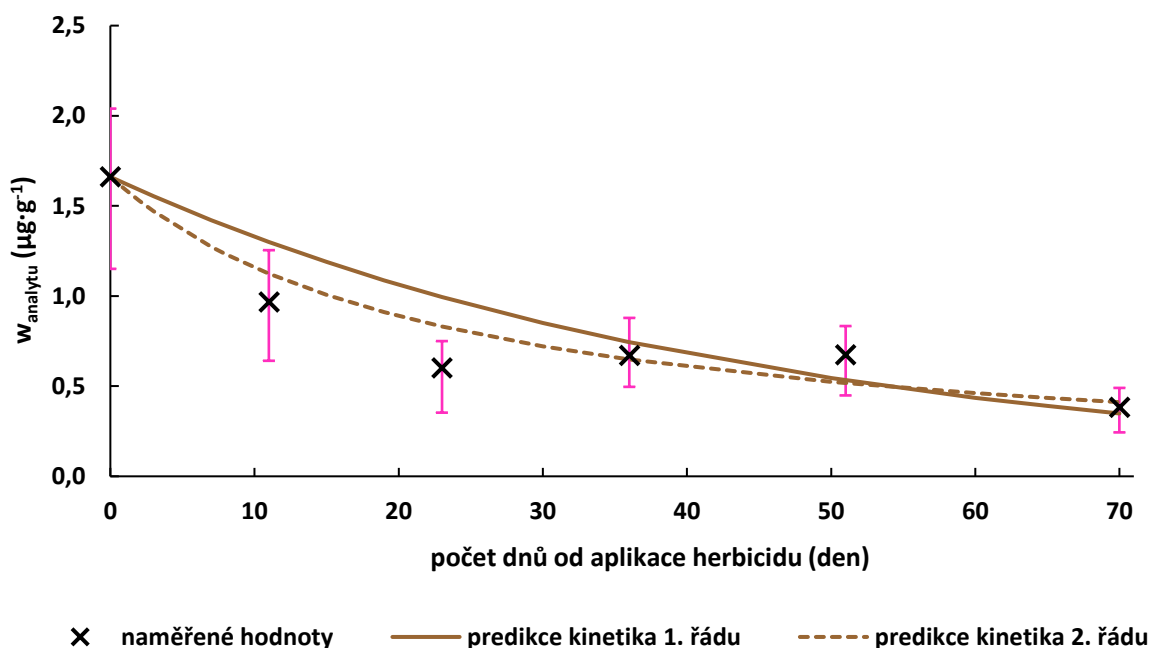
Navzdory několika krátkodobým odchylkám byl u všech variant pozorován primárně kontinuální klesající trend disipace sledovaného pendimethalinu, přičemž jeho majoritní množství byla detekována ve svrchní půdní vrstvě 0-5 cm. V hloubce 5-10 cm byla koncentrace herbicidní látky obvykle na úrovni nebo pod hranicí limitu detekce během všech termínů odběrů půdních vzorků.

Zobrazení časového průběhu zbytkového množství pendimethalinu odhalilo zajímavý disipační trend, který se liší od tradičních kinetických modelů. Po aplikaci herbicidu byl zprvu sledovaného období pokles jeho zbytkového množství výraznější a rychlejší, než by odpovídalo klasickému modelu kinetiky I. a II. řádu. Poté však pozorovaná rychlost disipace zpomalila, a disipační chování bylo již možné adekvátně popsat dle predikovaných modelů. Pozorované trendy naznačují, že celý proces disipace pendimethalinu nelze plně, resp. se silnou korelací, popsat jednoduchými kinetickými rovnicemi I. nebo II. řádu.

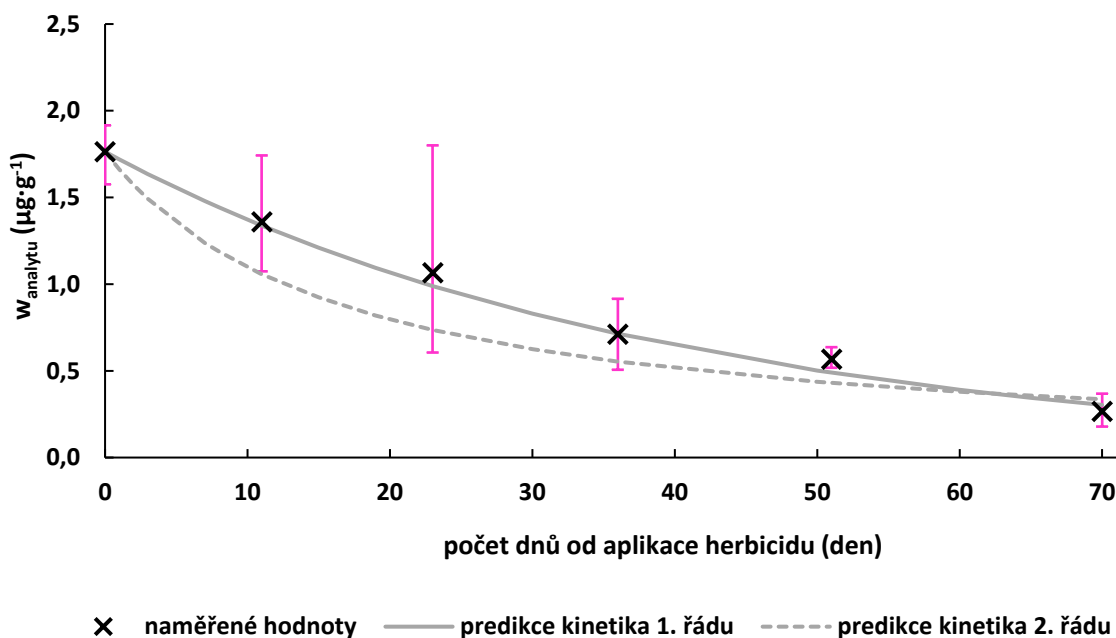
Sloupcový graf na obr. č. 23 zobrazuje porovnání postupného úbytku pendimethalinu v čase v jednotlivých variantách v celé hloubce odběru (0-10 cm).

Navzdory již výše zmíněným krátkodobým odchylkám byl u všech variant pozorován klesající trend disipace po celou sledovanou dobu. Množství herbicidu se v prvním odběru hned po aplikaci herbicidního přípravku mírně lišilo pro každou variantu.

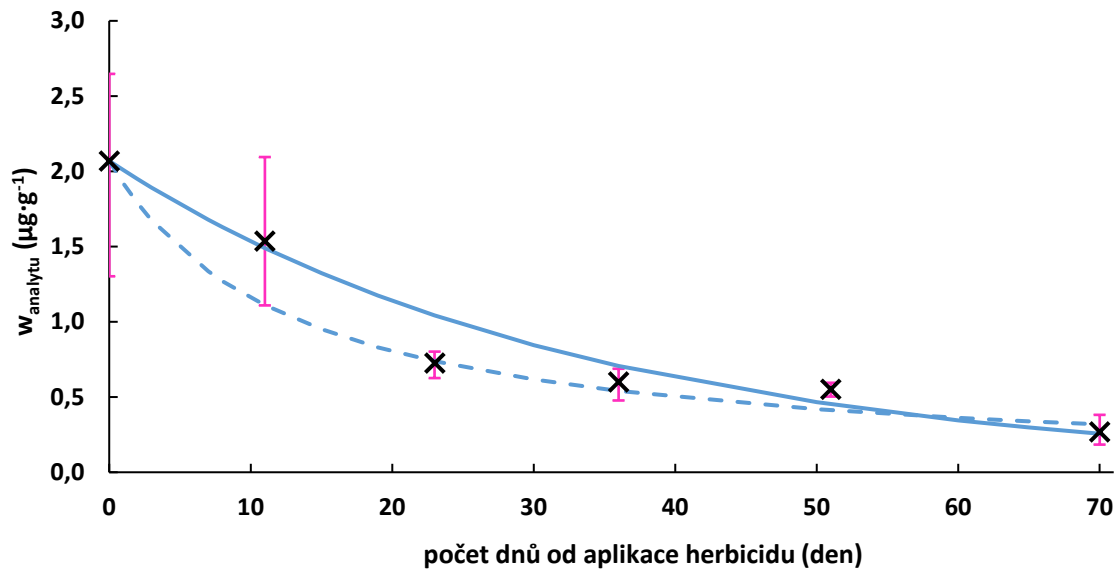
Vyjma prvního odběru hned po aplikaci herbicidu, jsou obecně hodnoty zbytkové koncentrace vyšší v půdách nezavlažovaných variant ve srovnání se zavlažovanými půdami. Na konci sledovaného období byla stanovena nejnižší množství pendimethalinu v nezavlažovaných variantách půdy hrudovité a půdy pokryté slámou. Naopak nejvyšší množství byla stanovena v drobtovité a zhutněné zavlažované půdě.



**Obrázek 15:** Vyjádření závislosti zbytkového obsahu pendimethalinu na čase pro variantu drobtovité půdy bez závlahy odebírané v hloubce 0-10 cm. Zároveň jsou zobrazeny i predikované disipační křivky funkcí kinetiky I. řádu a II. řádu. Chybové úsečky (růžové) zobrazují maximální a minimální empiricky získané hodnoty. Obsah je udáván v mikrogramech na gram půdy.

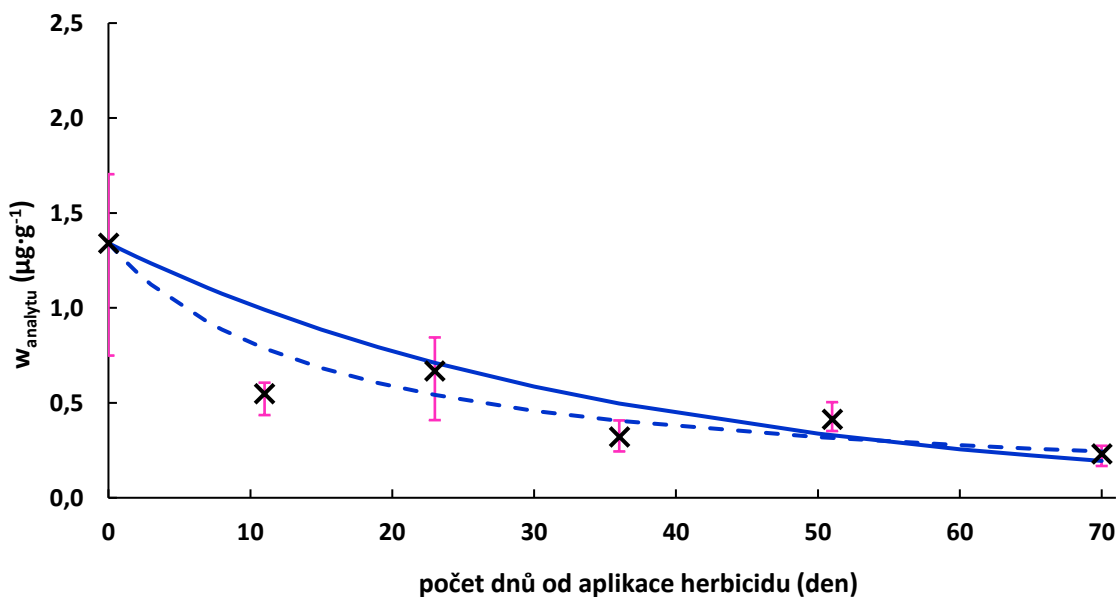


**Obrázek 16:** Zobrazení závislosti residuálního obsahu pendimethalinu na čase pro variantu nezavlažované hrudovité půdy odebírané v hloubce 0-10 cm. Zároveň jsou znázorněny i kalkulované průběhy funkcí kinetiky I. řádu a II. řádu. Chybové úsečky (růžové) zobrazují maximální a minimální empiricky získané hodnoty. Obsah je udáván v mikrogramech na gram půdy.



× naměřené hodnoty — predikce kinetika 1. řádu - - - predikce kinetika 2. řádu

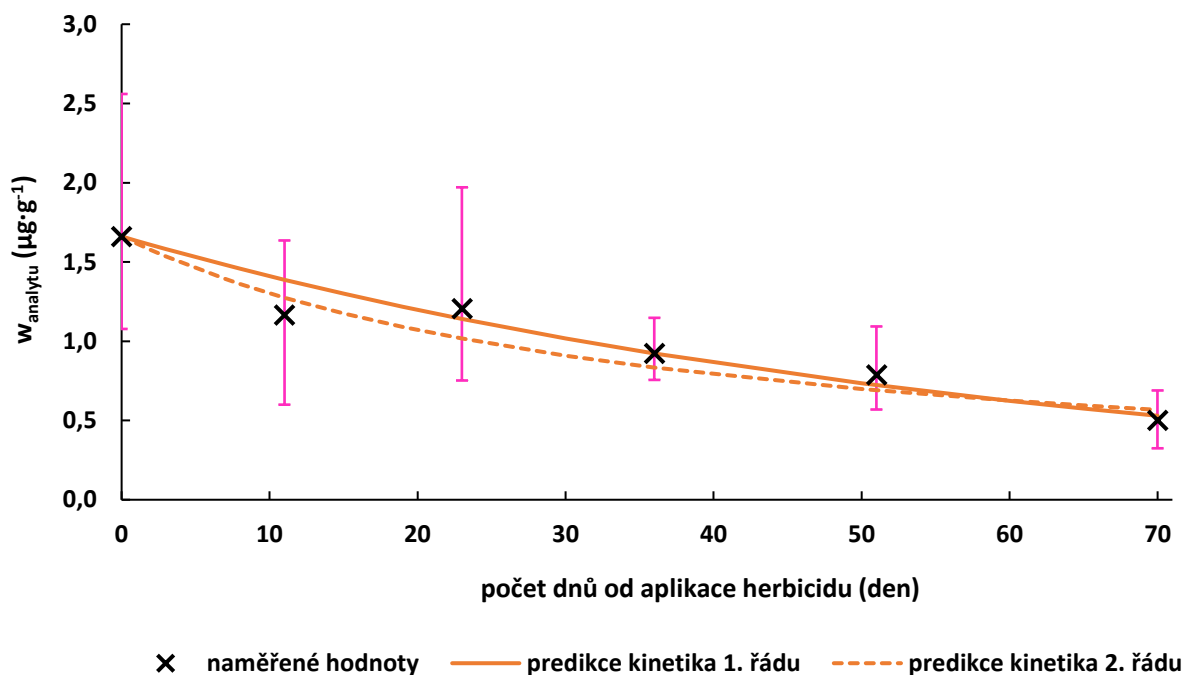
**Obrázek 17:** Zobrazení závislosti residuálního obsahu pendimethalinu na čase pro variantu zhuťněné půdy bez závlahy odebírané v hloubce 0-10 cm. Graf také zahrnuje disipační křivky modelované na základě kinetických funkcí I. řádu a II. řádu. Chybové úsečky (růžové) ilustrují rozsah mezi maximálními a minimálními hodnotami získanými empirickým měřením. Obsah je udáván v mikrogramech na gram půdy.



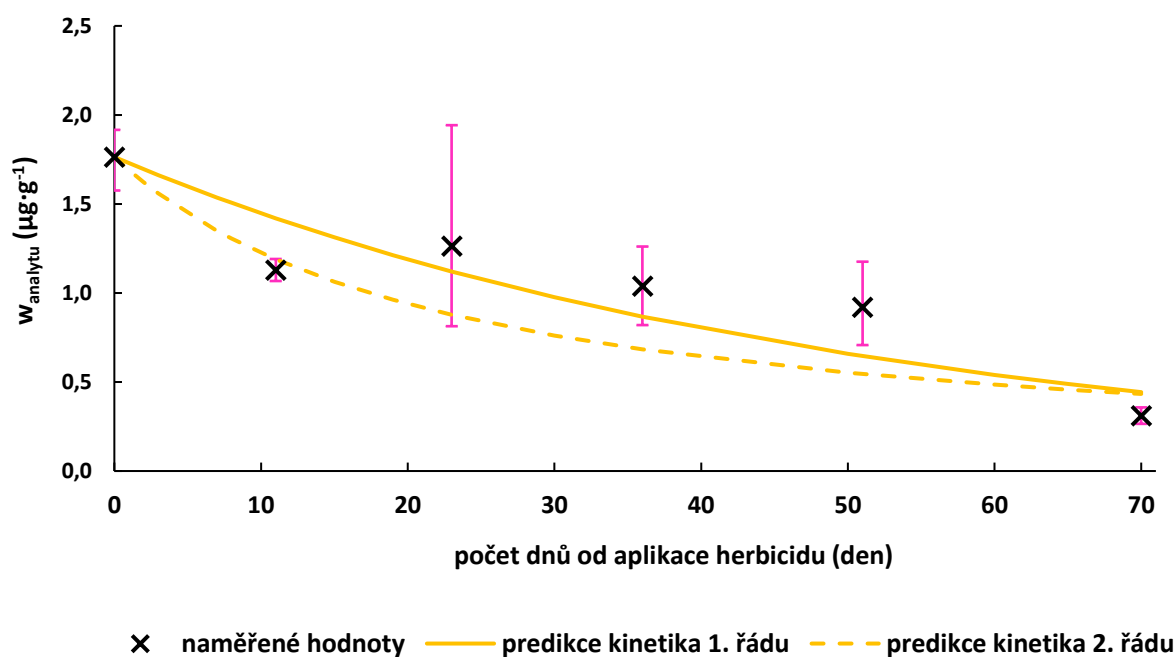
× naměřené hodnoty — predikce kinetika 1. řádu - - - predikce kinetika 2. řádu

**Obrázek 18:** Vizualizace závislosti zbytkového obsahu pendimethalinu na čase pro variantu půdy se slámou bez závlahy odebírané v hloubce 0-10 cm. Zároveň jsou znázorněny i modelované disipační křivky funkcí kinetiky I. řádu a II. řádu. Chybové úsečky (růžové) zobrazují maximální a minimální naměřené hodnoty. Obsah je udáván v mikrogramech na gram půdy.

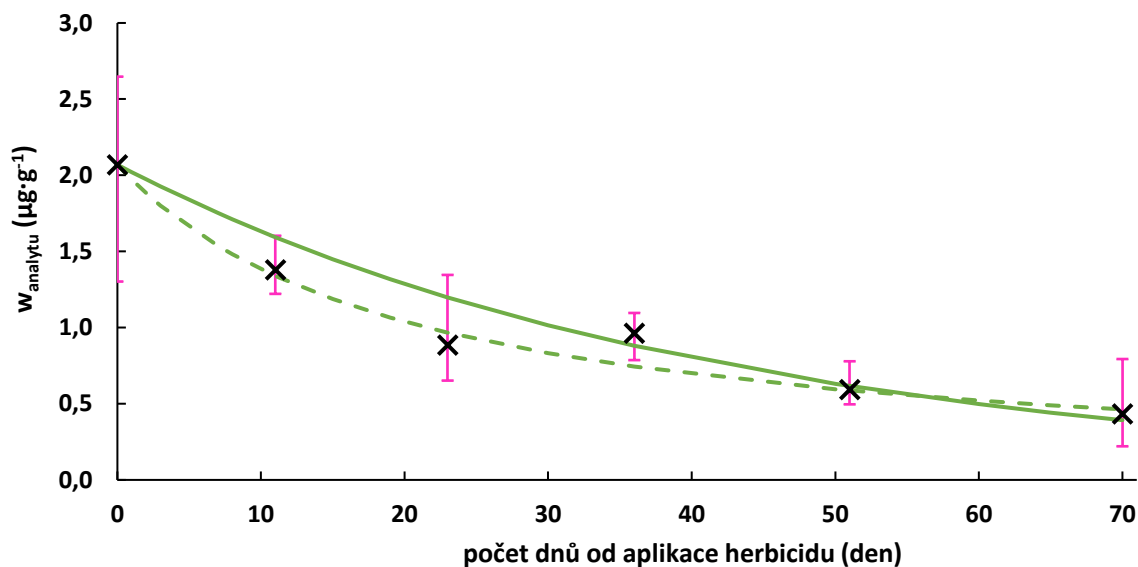




**Obrázek 19:** Vyjádření závislosti zbytkového obsahu pendimethalinu na čase pro variantu zavlažované drobtovité půdy odebírané v hloubce 0-10 cm. V grafu jsou rovněž uvedeny modelové disipační křivky dle kinetických rovnic I. řádu a II. řádu. Chybové úsečky (růžové) zobrazují maximální a minimální empiricky získané hodnoty. Obsah je udáván v mikrogramech na gram půdy.

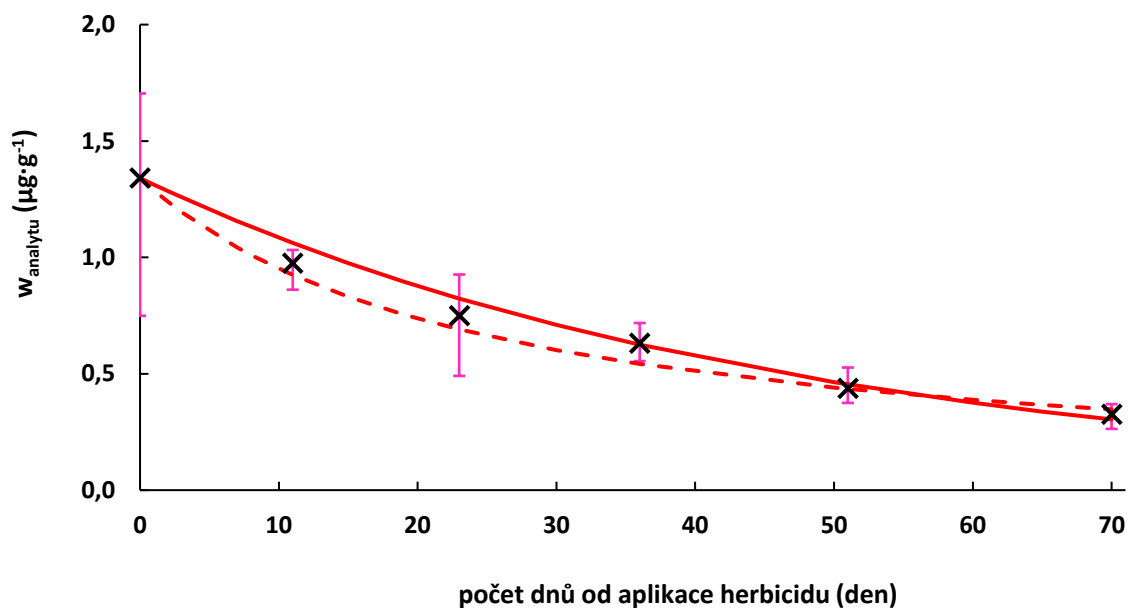


**Obrázek 20:** Vyjádření závislosti zbytkového obsahu pendimethalinu na čase pro variantu zavlažované hrudovité půdy odebírané v hloubce 0-10 cm. Zároveň jsou znázorněny i kalkulované průběhy funkcí kinetiky I. řádu a II. řádu. Chybové úsečky (růžové) zobrazují maximální a minimální empiricky získané hodnoty. Obsah je udáván v mikrogramech na gram půdy.



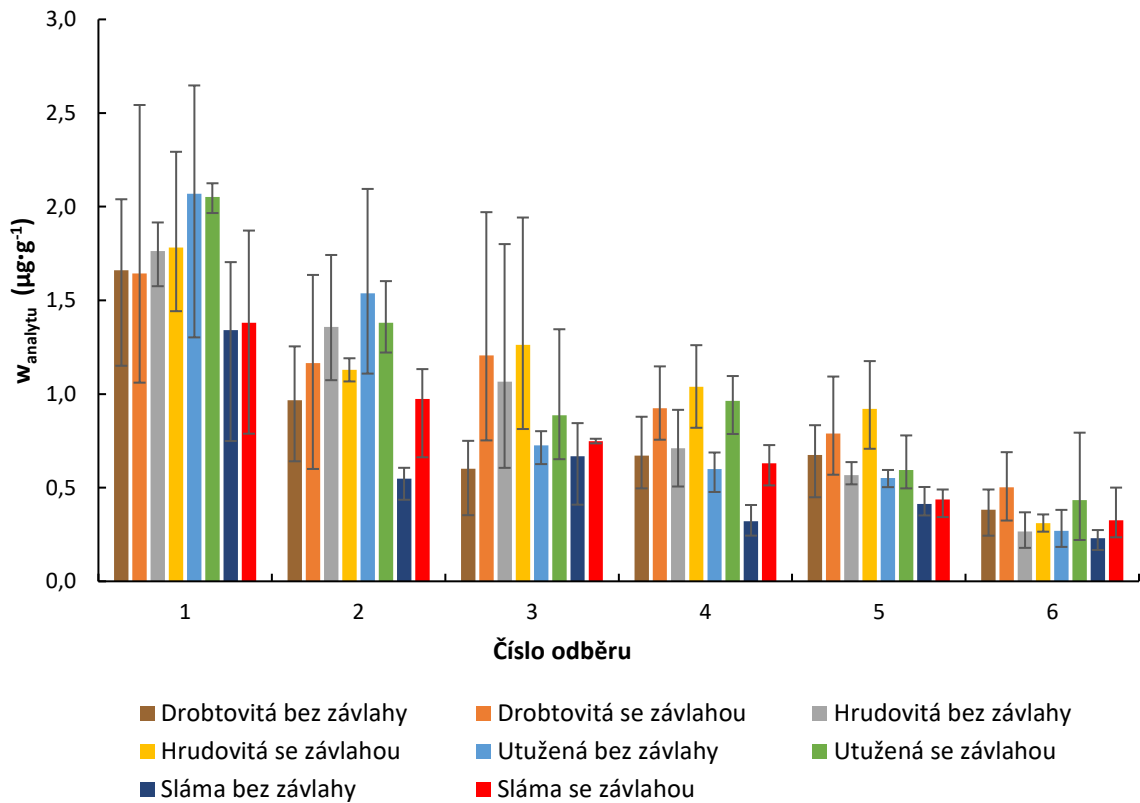
× naměřené hodnoty — predikce kinetika 1. řádu - - - predikce kinetika 2. řádu

**Obrázek 21:** Vizualizace závislosti zbytkového obsahu pendimethalinu na čase pro variantu zavlažované zhutněné půdy odebírané v hloubce 0-10 cm. Zároveň jsou zobrazeny i modelované disipační křivky funkcí kinetiky I. řádu a II. řádu. Chybové úsečky (růžové) znázorňují maximální a minimální empiricky získané hodnoty. Obsah je udáván v mikrogramech na gram půdy.



× naměřené hodnoty — predikce kinetika 1. řádu - - - predikce kinetika 2. řádu

**Obrázek 22:** Zobrazení závislosti residuálního obsahu (vyjádřeno jako hmotnostní zlomek) pendimethalinu na čase pro variantu zavlažované půdy se slámou odebírané v hloubce 0-10 cm. Jsou znázorněny i predikované disipační křivky funkcí kinetiky I. řádu a II. řádu. Chybové úsečky (růžové) vyjadřují maximální a minimální experimentálně získané hodnoty. Obsah pendimethalinu je udáván v mikrogramech na gram půdy.



**Obrázek 23:** Zobrazení zbytkového množství pendimethalinu ve dnech odběrů v půdách různých předseťových úprav, a to jak zavlažovaných variant, tak i variant bez závlahy. Hodnoty uvedené v grafu představují součet množství pendimethalinu z obou hloubkových intervalů (0-5 cm; 5-10 cm). Chybové úsečky (černé) vyjadřují maximální a minimální empiricky získané hodnoty. Obsah pendimethalinu je udáván v mikrogramech na gram půdy.

## 5.6 RYCHLOSTNÍ KONSTANTY A ČASY DISIPACE

Koncentrace pendimethalinu v obou půdních vrstvách (0-5 a 5-10 cm) jednotlivých variant byly pro jednotlivé odběry sečteny a použity pro výpočet poločasu disipace  $DT_{50}$ , času disipace 90 % původního množství herbicidu a také pro celkové hodnocení disipace.

Navzdory tomu, že průběh disipace vizuálně zcela přesně neodpovídal modelu kinetiky I., ani II. řádu, byla provedena analýza korelace mezi naměřenými hodnotami a vypočítanými jednoduchými modely. Vypočítané hodnoty rychlostních konstant,  $DT_{50}$  a  $DT_{90}$  jsou uvedeny v tab. 12 a 13.

**Tabulka 12:** Vypočtené hodnoty konstanty rychlosti disipace –  $k$ , poločasu disipace – DT50 a času potřebného k redukcí 90 % původního množství pendimethalinu – DT90. Výpočty jsou založeny na modelu vycházející z rovnic kinetiky I. řádu. Tučně jsou vyznačeny hodnoty  $R^2$  a RMSE, které jsou vyšší a nižší, v pořadí, než hodnoty  $R^2$  a RMSE druhého modelu. Jednotkou RMSE je  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Struktura půdního povrchu	Závlaha	$k$	DT 50	DT 90	$R^2$	RMSE
Drobtovitá	Ne	0,0223	31,1	103,2	0,781	0,6040
	Ano	0,0143	48,4	160,9	<b>0,923</b>	<b>0,0871</b>
Hrudovitá	Ne	0,0251	27,6	91,6	<b>0,982</b>	<b>0,0805</b>
	Ano	0,0201	34,5	114,6	<b>0,787</b>	<b>0,1882</b>
Zhutněná	Ne	0,0298	23,2	77,1	<b>0,938</b>	<b>0,1683</b>
	Ano	0,0238	29,2	96,9	0,933	0,1934
Sláma na povrchu	Ne	0,0276	25,1	83,4	0,779	0,2384
	Ano	0,0212	32,7	108,6	0,984	<b>0,0575</b>

**Tabulka 13:** Vypočtené hodnoty konstanty rychlosti disipace –  $k$ , poločasu disipace – DT50 a času potřebného k redukcí 90 % původního množství pendimethalinu – DT90. Výpočty jsou založeny na modelu vycházející z rovnic kinetiky II. řádu. Tučně jsou vyznačeny hodnoty  $R^2$  a RMSE, které jsou vyšší a nižší, v pořadí, než hodnoty  $R^2$  a RMSE druhého modelu. Jednotkou RMSE je  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Struktura půdního povrchu	Závlaha	$k$	DT 50	DT 90	$R^2$	RMSE
Drobtovitá	Ne	0,0261	23,0	207,3	<b>0,894</b>	<b>0,5898</b>
	Ano	0,0153	43,4	390,8	0,894	0,1242
Hrudovitá	Ne	0,0344	16,5	148,4	0,916	0,2096
	Ano	0,0251	22,2	199,8	0,763	0,2622
Zhutněná	Ne	0,0379	12,7	114,6	0,933	0,2161
	Ano	0,0239	20,2	181,8	<b>0,970</b>	<b>0,1193</b>
Sláma na povrchu	Ne	0,0478	15,6	140,3	<b>0,887</b>	<b>0,1409</b>
	Ano	0,0305	24,5	220,1	<b>0,989</b>	0,0584

Kinetický model, který lépe vystihuje průběh měřených dat, obecně vykazuje vyšší hodnoty koeficientu determinace  $R^2$  a nižší hodnoty RMSE. Hodnota RMSE poskytuje informaci o průměrné velikosti odchylky predikovaných modelů od naměřených hodnot, zatímco  $R^2$  vyjadřuje, jaký podíl variability v empiricky získaných datech je model schopen vysvětlit (Yang et al., 2014, Kozak et al., 2012, Chicco et al., 2021). Na základě těchto hodnot lze interpretovat, že oba tyto jednoduché modely poměrně silně korelují s naměřenými hodnotami.

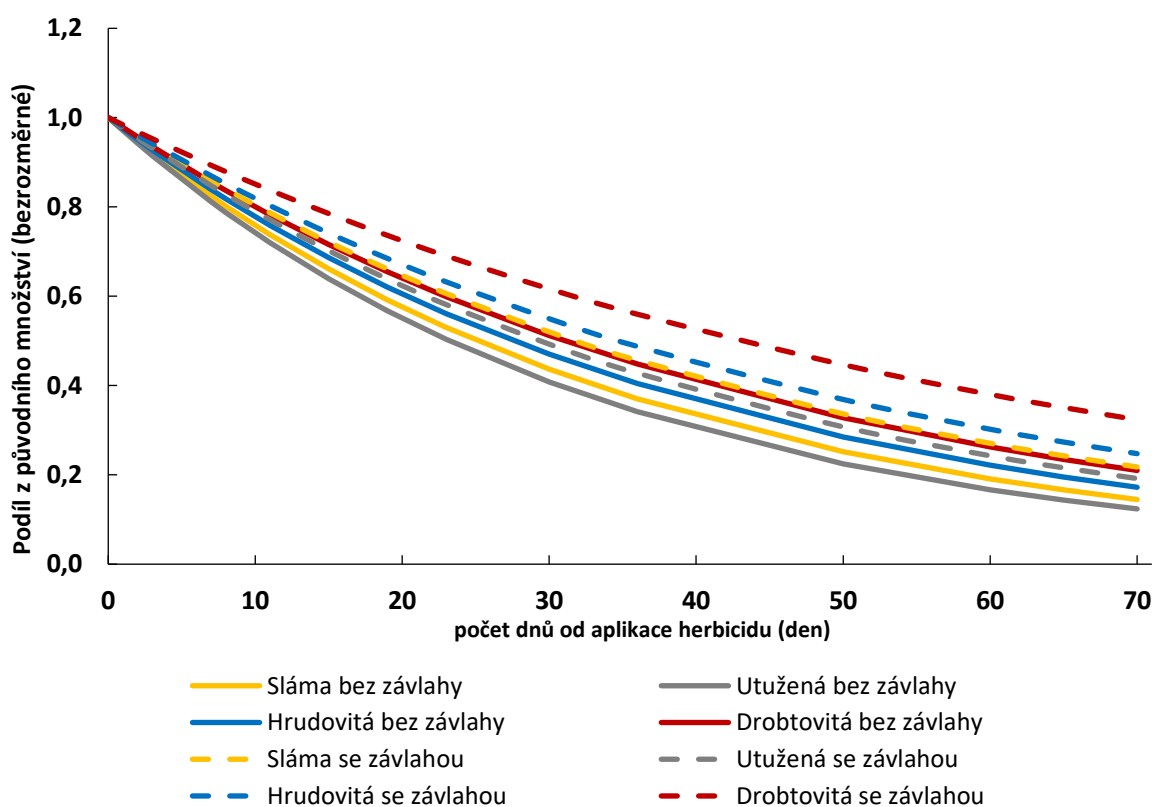
Vysoká hodnota  $R^2$  současně doprovázena vysokou hodnotou RMSE signalizuje, že ačkoli model dobře vysvětluje rozptyl dat, jeho predikované hodnoty mohou být od skutečných naměřených hodnot poměrně vzdálené (Yang et al., 2014, Kozak et al., 2012, Chicco et al., 2021). Tento případ nastal pouze u varianty zavlažované půdy pokryté slámou,

kde bylo za účelem zjištění věrohodnosti predikcí za *primus inter pares* kritérium výběru modelu zvoleno RMSE.

Dle hodnot koeficientu determinace  $R^2$  a RMSE modely založené na kinetických rovnicích II. řádu lépe reflektují průběhy disipace pouze v zavlažované zhutněné, nezavlažované drobtovité půdě a v půdě zavlažované pokryté slámou. U zbývajících pěti variant empiricky získané hodnoty lépe popisuje průběh dle kinetických rovnic I. řádu.

Čím vyšší je hodnota  $k$ , tím je disipace herbicidní látky rychlejší. Obecně jsou vyšší hodnoty  $k$  u nezavlažovaných variant. Nejvyšší hodnoty  $k$  dosahuje zhutněná půda a půda pokrytá slámou. Nejnižší hodnoty  $k$  vykazuje půda drobtovitá a hrudovitá.

Při srovnání kalkulovaných modelů bylo zjištěno, že doba, během které dojde k disipaci poloviny původní koncentrace (DT50), je u modelů kinetiky I. řádu o 5 až 12 dní delší než u modelů kinetiky II. řádu. Naopak, doba potřebná k dosažení disipace 90 % původního množství pendimethalinu (DT90) je u modelů kinetiky II. řádu výrazně delší. Pro zavlažované varianty jsou obecně hodnoty DT50 a DT90 vyšší oproti hodnotám variant bez závlahy.



**Obrázek 24:** Zobrazení závislosti zbytkového množství pendimethalinu vyjádřeného jako podíl z původního množství pendimethalinu na čase v půdách různých předseťových úprav, a to jak zavlažovaných variant, tak i variant bez závlahy. Průběhy vychází z modelů kinetiky I. řádu.

Liniový graf č. 24 zobrazuje porovnání průběhů postupného úbytku pendimethalinu v hloubce odběru 0-10 cm v čase ve všech variantách. Pro jednoduchost a konzistentní srovnání průběhy vycházejí pouze z rovnic kinetiky I. řádu. Aby byly průběhy lépe vzájemně porovnatelné, je množství pendimethalinu vyjádřené jako podíl z původního množství, tj. množství zaznamenaného v den prvního odběru.

Rychlost disipace klesala v pořadí zhutněná > drobtovitá se slámou > hrudovitá > drobtovitá půda. Varianty bez závlahy obecně vykazovaly rychlejší disipaci oproti variantám se závlahou. Jak je zřejmé z obr. 24, disipace pendimethalinu v drobtovité půdě bez závlahy probíhá pomaleji než ve dvou zavlažovaných variantách, konkrétně v zhutněné půdě a půdě se slámou.

## 5.7 ANALÝZA VARIANCE

U objemových hmotností půd byl prvně proveden test normality (Shapiro-Wilk), kterým byly identifikovány signifikantní deviace od předpokládaného normálního rozdělení. Následně byla data bez jakékoli transformace podrobena třífaktorové analýze variance, která byla komplementována Tukeyho *post hoc* testem. Pozorované vlivy na změny objemové hmotnosti analýza neidentifikovala jako statisticky signifikantní ( $p < 0,05$ ).

**Tabulka 14:** Výsledky třífaktorové ANOVA pro vliv předseťových úprav a zavlažování na redukovanou objemovou hmotnost, kde SS je suma čtverců odchylek, df jsou stupně volnosti, F-hodnota vyjadřuje rozdíl rozptylu mezi skupinami a uvnitř skupin, P-hodnota je signifikance.

Zdroj variace (faktor)	SS	df	F-hodnota	P-hodnota
Předseťová úprava	419436,1	3	1,994145	0,121494
Zavlažování	79599,3	1	1,135329	0,289847
Hloubka	153769,7	1	2,193225	0,142547
Interakce předseťová úprava a zavlažování	234104,4	3	1,113014	0,348826
Interakce předseťová úprava a hloubka	395187,5	3	1,878859	0,139807
Interakce zavlažování a hloubka	183954,2	1	2,623747	0,109211
Trojité interakce	289970,0	3	1,378618	0,255326
<b>Reziduální</b>	<b>5608901,0</b>	<b>80</b>		

Shapiro-Wilk testem normality byl dále testován předpoklad normální distribuce naměřených koncentrací pendimethalinu. Všechny nezavlažované varianty a varianta zavlažované půdy pokryté slámou vykazovaly významné odchylky od normálního rozdělení ( $p < 0,05$ ). Oproti tomu ostatní zavlažované varianty vykazovaly vyšší p-hodnoty a tedy těsnější shodu s normálním rozdělením. Dále byla pomocí Leveneho testu ověřována homoskedasticita (homogenita rozptylů) naměřených dat. Bylo zjištěno, že předpoklad homogenity rozptylů je ve všech variantách dodržen. Data nebyla nijak transformována.

Poté byla na data hmotností zbytkového pendimethalinu v půdě aplikována třífaktorová a dvoufaktorová ANOVA následovaná Tukeyho testem. Získané hodnoty pomocí analýz variance jsou uvedeny v tab. 15 a 16. S ohledem na hypotézu, že neexistují žádné rozdíly mezi variantami a tedy, že nemají vliv na disipační chování pendimethalinu v půdě, p-hodnota menší než 0,05 znamená statisticky signifikantní vliv na rychlost disipace.

Z výsledků dvoufaktorové ANOVY (tab. 16) plyne, že předseťová úprava seťového lůžka má statisticky signifikantní vliv na disipaci herbicidu ( $p = 0,024696$ ), zatímco zavlažování ( $p = 0,119842$ ) a interakce mezi předseťovými úpravami a zavlažováním ( $p = 0,982588$ ) nikoliv. Oproti tomu třífaktorová ANOVA zahrnující navíc faktor času (tab. 15) prokázala signifikantní vliv doby po aplikaci ( $p < 0,0001$ ) a zároveň i vliv závlahy ( $p = 0,01095$ ), který však Tukeyho test zamítl. Mimo potvrzení signifikantního vlivu času prokázal Tukeyho *post hoc* párový test statisticky významný rozdíl pouze mezi hrudovitou půdou a půdou se slámou ( $\Delta = -0,3478$ ;  $p = 0,0348$ ) a mezi půdou se slámou a zhutněnou půdou ( $\Delta = 0,3375$ ;  $p = 0,0431$ ).

**Tabulka 15:** Výsledky třífaktorové ANOVA pro vliv předseťových úprav a zavlažování na disipaci pendimethalinu v půdě, kde SS je suma čtverců odchylek, df jsou stupně volnosti, F-hodnota vyjadřuje rozdíl rozptylu mezi skupinami a uvnitř skupin, P-hodnota je signifikance.

Zdroj variace (faktor)	SS	df	F-hodnota	P-hodnota
Předseťová úprava	2,8347	3	8,7685	<b>0,000025</b>
Zavlažování	0,7183	1	6,6654	<b>0,01095</b>
Interakce předseťová úprava a zavlažování	0,0491	3	0,1518	0,9283
Doba od aplikace herbicidu (čas)	24,6882	1	229,0994	<b>&lt; 0,0001</b>
Interakce předseťová úprava a čas	1,2218	3	3,7793	<b>0,0122</b>
Interakce zavlažování a čas	0,0745	1	0,6912	0,4073
Trojité interakce	0,0919	3	0,2843	0,8366
<b>Reziduální</b>	<b>13,7935</b>	<b>128</b>		

**Tabulka 16:** Výsledky dvoufaktorové ANOVA pro vliv předseťových úprav a zavlažování na disipaci pendimethalinu v půdě, kde SS je suma čtverců odchylek, df jsou stupně volnosti, F-hodnota vyjadřuje rozdíl rozptylu mezi skupinami a uvnitř skupin, P-hodnota je signifikance.

Zdroj variace (faktor)	SS	df	F-hodnota	P-hodnota
Předseťová úprava	2,8347	3	3,2232	<b>0,024696</b>
Zavlažování	0,7183	1	2,4501	0,119842
Interakce předseťová úprava a zavlažování	0,0491	3	0,0558	0,982588
<b>Reziduální</b>	<b>39,8699</b>	<b>136</b>		

## 6 DISKUZE

### 6.1 REDUKOVANÁ OBJEMOVÁ HMOTNOST

Rozdíly v redukované objemové hmotnosti mezi drobtovitou, hrudovitou a půdou pokrytou slámou byly minimální, z čehož lze vyvodit, že předset'ové úpravy jim předcházející měly srovnatelný vliv na tuto fyzikální vlastnost půdy ve svrchních vrstvách ornice, tj. do hloubky 10 cm. Půda pokrytá slámou byla strukturou drobtovitá, a jelikož sláma nebyla zapravena – představovala nadložní organický horizont – a její rozklad nebyl podpořen dusíkatými hnojivy, není překvapivé, že se její vliv na fyzikální vlastnosti půdy po dobu experimentu neprojevil. Zhutněná půda vykazovala vyšší hodnoty objemových hmotností. S hloubkou půdního profilu se u všech variant redukována objemová hmotnost zvyšovala.

Hodnoty objemové hmotnosti suché půdy jednotlivých variant se lišily mezi jednotlivými odběry vzorků. To mohlo být pravděpodobně způsobeno změnami půdní vlhkosti, zejména efektem bobtnání a smršťování, intenzivním rozvojem kořenového systému a změnami plynoucích ze skutečnosti, že plodiny na konci sledovaného období zastíňovaly celý půdní povrch, což mohlo ovlivnit tepelný režim půdy. Vzhledem k malé výměře parcel a malým rozdílům hodnot mezi opakováními, s výjimkou ojedinělých extrémů, lze variabilitu důsledkem prostorových diskrepancí považovat za méně významnou. Po celou dobu experimentu nebylo zaznamenáno přirozené sléhávání půdy, redukována objemové hmotnosti na začátku a na konci pokusu byly srovnatelné – hodnoty objemové hmotnosti nevykazovaly vzestupný trend.

Strukturní stav humusového horizontu dle Kutílka (Kutílek, 1978) lze klasifikovat pro všechny půdy vyjma půdy zhutněné jako výborný, neboť hodnoty objemové hmotnosti suché půdy jsou menší než  $1,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Zhutněná půda je v dobrém strukturním stavu, jelikož hodnoty redukována objemové hmotnosti se pohybovaly v intervalu  $1,2\text{--}1,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Dle Lhotského lze pro písčitohlinité půdy za kritické hodnoty objemové hmotnosti považovat hodnoty vyšší než  $\rho_{krit} = 1,55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Ani jedna z variant tuto kritickou mez nepřekročila (Kutílek, 1978).

Panuje odborná shoda na tom, že by se během vegetačního období polních plodin měly hodnoty objemové hmotnosti ornice optimálně pohybovat mezi  $1,2\text{--}1,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , zatímco ve spodině by měly nabývat  $1,6\text{--}1,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Objemová hmotnost dosahující  $1,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  charakterizuje pomyslnou hranici pedobiologické aktivity a hodnota  $2,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  představuje půdu skoro bez života (Kutílek, 1978).

V rámci programu bazálního monitoringu půd České republiky byly zveřejněny průměrné hodnoty redukována objemové hmotnosti pro jednotlivé druhy půdy. Publikované



průměrné hodnoty písčitohlinitých půd byly v ornici  $1,34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ; v podorničí  $1,52 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  a ve spodině  $1,54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Na základě dat poskytnutých bazálním monitoringem lze konstatovat, že stav našich půd je obzvlášť neuspokojivý. V České republice je pedokompakcí podstatně ohroženo cca 40–45 % zemědělských půd, z toho tzv. genetickou pedokompakcí přibližně 30 % půd a tzv. technogenním zhutněním až uvedených 45 % půd (Miloslav Javůrek, 2008). Již je prokázáno, že 25–45 % evropské orné půdy je zhutněno v důsledku tradičního konvenčního zemědělství, ale i trendu posledních let – precizního zemědělství (Brus and van den Akker, 2018, Keller et al., 2021). Přetrvávající trend směrem k výkonnější a těžší zemědělské mechanizaci tuto akutní, ale často nerozpoznanou hrozbu zhoršuje (Keller et al., 2019). I přes náhlé snahy o zlepšení struktury půdy např. kypřením, jsou nepříznivé důsledky pedokompakce dlouhodobého charakteru z důvodu pomalu se obnovující slabé biologické aktivity. Pozorována je ztráta původní stability a struktury většiny půdních agregátů, pedů (Kreiselmeier et al., 2020, Keller et al., 2021).

Zjištěné hodnoty splňují očekávání a jsou v souladu s výsledky předchozích experimentů na tomto pokusném pozemku, i s literaturou, zejména tou starší, neboť nejnovější se zabývá již zlepšením této půdní fyzikální vlastnosti inkorporací biomasy, např. v podobě kompostu či biouhlu (Duque-Acevedo et al., 2023, Keller et al., 2021, Jabro et al., 2015).

Stojí za pozornost, že dosud publikovaná literatura neposkytuje ucelené zjištění, zda přítomnost herbicidů obecně může ovlivňovat tuto fyzikální vlastnost půdy, ať již přímo, či nepřímo prostřednictvím dopadů na půdní biotu a dynamiku organické hmoty (Olanrewaju et al., 2023).

## 6.2 CELKOVÁ PÓROVITOST

Porozita byla počítána pomocí objemové a specifické hmotnosti půdy. Hodnoty tak přímo inverzně korelují s výše uvedenými hodnotami redukované objemové hmotnosti, přičemž nižší objemová hmotnost indikuje vyšší půdní porozitu. Pórovitost byla ve všech variantách nižší o 1 až 4 % ve vzorcích odebíraných v hloubce 5-10 cm oproti vzorkům odebíraných ve vrstvě 0-5 cm. Drobtovitá, hrudovitá půda a půda pokrytá slámou vykazovala srovnatelné, relativně vysoké průměrné hodnoty pórovitosti v rozmezí 54–62 % ve svrchní vrstvě. Zhutněná půda měla ve svrchní vrstvě znatelně nižší pórovitost, a to 48–54 %. Avšak jak je patrné z obr. 7, v den posledního odběru byly u variant zhutněné půdy pozorovány vertikální trhliny a praskliny. Po červnových deštích došlo na zhutněném povrchu pravděpodobně ke vzniku škraloupu, a půda následně popraskala. Vzniklé praskliny, štěrby

a vertikální trhliny mohou být rychle zaplněny vodou, což komplikuje další vsakování, a to jak během vydatných přivalových dešťů, tak při delších srážkových epizodách. Proudění v těchto útvarech je vhodnější popisovat na základě koncepcí dvojí pórovitosti nebo duální propustnosti než pomocí modelu vycházejícího z konceptu jednoduché pórovitosti (Kodešová, 2012).

Dle kritérií stanovenými Kutílkem (1978), lze strukturní stav humusového horizontu u všech variant, vyjma variant půdy zhutněné, hodnotit jako výborný, neboť hodnoty pórovitosti jsou vyšší než 54 %. U zhutněné půdy je stav pouze „dobrý“ (46-54 %). Dle Bretfelda lze půdy s drobtovitou, hrudovitou a pokrytou slámou klasifikovat jako mírně ulehlé, a zhutněnou půdu jako ulehlou. Jako průměrná optimální hodnota provzdušněnosti nárokováná rostlinami je 30 % celkové pórovitosti. Vypočítané hodnoty korespondují s již publikovanými studiemi. Oproti výsledkům diplomové práce Pavlíčkové (2021), na kterou tato práce chronologicky navazuje, vykazují hodnoty pórovitosti zhutněné půdy pokles až o 3,5 %.

Celková pórovitost v ornici a ve vrchních humusových půdních horizontech většinou kolísá v rozmezí 40–50 %, a to především v závislosti na zrnitostním složení. V podorničí a hlubších horizontech kolísá mezi 30–40 %, v glejových horizontech mohou hodnoty klesnout i pod 30 % (Kutílek, 1978, Pokorný et al. 2007). Vedle průměrných hodnot redukované objemové hmotnosti byly v rámci programu bazálního monitoringu půd České republiky publikovány i průměrné hodnoty pórovitosti písčitohlinitých půd, a to v ornici 49,26 %; v podorničí 43,58 % a ve spodině 42,75 % (Milan Sářka, 2004).

Pórovitost může pěstitel podstatně ovlivnit zpracováním půdy – orbou, vláčením, kypřením či válením – nicméně samotná změna celkové pórovitosti není nutně zárukou obnovy klíčových charakteristik zdravé nezhutněné půdy (Pokorný et al., 2007, Keller et al., 2021). Hydraulické a aerační půdní poměry mají v konečném důsledku vliv na záhřevnost půdy a podmiňují tak chemické a biologické půdní procesy (Keller et al., 2021).

### **6.3 POMĚR PÓRŮ KAPILÁRNÍCH, SEMIKAPILÁRNÍCH A NEKAPILÁRNÍCH**

Hydraulické a aerační půdní poměry ovlivňuje především vzájemný poměr kapilárních, semikapilárních a nekapilárních pórů (Keller et al., 2021). Multimodalita půdního porézního systému a hierarchické složení pórů navíc způsobuje nerovnovážné proudění půdní vody a rozpuštěných látek v ní (Kodešová et al., 2008, Abebrese et al., 2023). Množství vedené vody navíc není určeno jen objemem pórů, ale také jejich geometrickou konfigurací danou jejich konektivitou a tortuozitou (Bátková et al., 2020).

Utlužená půda s trhlinami vykazovala nejrychlejší disipaci pendimethalinu. Výsledky této práce tak lze vysvětlovat tím, že je pohyb pendimethalinu v půdním horizontu silně ovlivněn preferenčními póry, které vznikají v místech po zetlení kořínků, po činnosti edafonu a mechanickém působení dešťových kapek aj., jak je dokumentováno v jiných publikovaných studiích (Kutílek, 1978, Pokorný et al., 2007, Kjær et al., 2011, Jursík et al., 2017).

## 6.4 DISIPACE PENDIMETHALINU

Pendimethalin byl detekován především ve svrchní vrstvě půdy (0–5 cm). Hodnoty jeho koncentrace ve spodní půdní vrstvě (5–10 cm) byly zanedbatelné oproti hodnotám ve svrchní vrstvě, a mnohdy se blížily detekčnímu limitu. To potvrzuje již publikované poznatky o omezené vertikální mobilitě v půdním profilu, která je předvídatelná na základě fyzikálně-chemických vlastností – nízkou těkavostí a malou rozpustností ve vodě – vycházejících z chemické struktury pendimethalinu (Lin et al., 2007, Sondhia, 2012, Kočárek et al., 2018). Sondhia (2012) dále uvádí, že pendimethalin vykazuje vyšší perzistenci, když je inkorporován do půdy, oproti pouhému aplikování na povrch (Sondhia, 2012, Kumar et al., 2023).

V nezavlažovaných variantách drobtovité, utlužené půdy a půdy se slámou byl na začátku sledovaného období pozorován rapidní pokles zbytkového množství pendimethalinu, což zcela neodpovídalo tradičním predikovaným modelům. Poté však rychlost disipace zpomalila, a disipační chování bylo již možné věrně popsat pomocí těchto modelů. Počáteční prudký úbytek množství lze vysvětlovat ne vazebnými a silně a slabě vazebnými interakcemi s organominerálním komplexem půdy, nebo rychlým rozkladem v důsledku mikrobiální aktivity či fotodegradace (Sondhia, 2012, Kočárek et al., 2016a). Pro svoji schopnost tvořit vodíkové vazby může být pendimethalin rychle a významně adsorbován půdními koloidy a organickou hmotou, přičemž zvyšující se obsah organické hmoty a jílu zvyšuje půdní vazebnou kapacitu (Sondhia, 2012, Swarczewicz and Gregorczyk, 2012, Kumar et al., 2023). Schopnost tvorby vodíkových můstků pramení z přítomnosti polárních nitrátových skupin ve struktuře. Náchylnost k fotodegradaci je do značné míry dána přítomností dvojných vazeb a aromatického jádra, které velmi ochotně absorbují záření, a nitrátových skupin, jež mohou tvořit radikály. Zpomalení disipační rychlosti mohl být důsledek již omezené dostupnosti pendimethalinu pro mikroorganismy plynoucí z jeho vazby na půdní částice, nebo dosažením rovnovážného stavu. Nicméně, přesné procesy nebyly identifikovány, protože analýza nezahrnovala stanovení metabolitů ani transformačních produktů pendimethalinu. U ostatních variant tento trend nebyl pozorován a disipace byla pozvolná.

Tradiční kinetické modely vycházející z prediktivních modelů založených na kinetice I. řádu sice nebyly schopné přesně vysvětlit celý průběh disipace, avšak jako aproximace se ukázaly být dostatečné, neboť měly poměrně vysoký koeficient determinace ( $R^2 > 0,7$ ). Tyto modely jsou charakterizovány exponenciálním poklesem koncentrace látky v čase, což vede k jednoduchým matematickým formulacím pro výpočet různých parametrů - např. poločasu disipace (Chopra et al., 2015, Kočárek et al., 2018, Jursík et al., 2019, Sharipov et al., 2021). Navíc k těmto jednoduchým výpočtům nejsou potřeba pokročilé nástroje pro statistickou analýzu, které často nejsou dostupné. A ani regulační autority v této oblasti nevyžadují extrémně vysokou přesnost modelování. Nicméně aproximace modely kinetiky I. řádu nejsou vždy uspokojivé pro adekvátní popis disipace. Je nutné zdůraznit, že modely dle kinetických rovnic I. řádu běžně podhodnocují počáteční hodnoty a nadhodnocují konečné hodnoty (Chopra et al., 2015). Aproximací pomocí degradačních modelů kinetiky I. řádu se předpokládá, že podmínky prostředí zůstávají konstantní, což neodpovídá realitě v terénních pokusech. Zanedbávají se tak změny teploty, vlhkosti, pH, dostupnosti substrátů nebo mikrobiální aktivity, které mohou významně ovlivnit disipační vzorce (Tandon, 2015, Tandon, 2016).

Pozorovaná dvoufázová disipace byla v řadě studií popsána s využitím empirických nelineárních rovnic, biexponenciálních kinetických modelů či mechanistických modelů (Zimdahl et al., 1984, Tsiropoulos and Miliadis, 1998, Odero and Shaner, 2014). Byl publikován i tzv. hokejkový model disipace (Commission, 2006). Například pro popis chování pendimethalinu Swarcewicz a Gregorczyk (2012) použili nelineární empirický model za předpokladu, že rychlost degradace herbicidu v půdě je úměrná rozdílu mezi pozorovanou koncentrací herbicidu v půdě v čase a koncentrací herbicidu v poslední den měření. Poločas disipace (DT50) se pohyboval v širším intervalu, a to od 26,9 do 62,2 dne, v závislosti především na typu půdy (Swarcewicz and Gregorczyk, 2012). Zimdahl a kol. (1984) zase použili k popisu disipace pendimethalinu kvadratický model.

Modely vyšších řádu vyžadují pro svou přesnost často složitější vstupní data, která nemusí být vždy dostupná. Také matematické modelování se stává náročnějším a méně transparentním. Zvýšení počtu proměnných zvyšuje dimenzionalitu prostoru, ve kterém model operuje. Vysoká dimenzionalita bez odpovídajícího množství vstupních dat může vést k problematickému fenoménu zvanému „prokletí dimenzionality“, kde jsou data příliš „řidká“ v příliš velkém prostoru. Z tohoto důvodu je kýžené dimenzionalitu redukovat. Použití složitějších modelů může také vést k tzv. *overfittingu*, kdy model perfektně vystihuje data použitá pro jeho kalibraci, ale špatně generalizuje v následujících predikcích (Ozbuyukkaya et

al., 2022). S ohledem na tyto skutečnosti a relativně nízký počet naměřených datových bodů bylo přistoupeno k tradičním modelům.

Navzdory několika krátkodobým odchylkám ve variantách nezavlažované drobtovité půdy a půdy pokryté slámou, stejně jako ve variantách zavlažované zhutněné, drobtovité a hrudovité půdy, disipace pro všechny varianty vykazovala ryze monotónní průběh.

Pro ilustraci a porovnávání s výsledky již publikovaných studií jsou dále diskutovány pouze hodnoty vypočítané na základě aproximace modely kinetiky I. řádu, které byly v rámci této práce uznány za dostatečné.

Hodnoty poločasu disipace se pohybovaly od 23,2 do 48,4 dne v závislosti na jednotlivých variantách. Při hodnocení, zda tyto hodnoty odpovídají již publikovaným studiím, je třeba poznamenat, že dostupné informace o disipaci pendimethalinu jsou mnohdy protichůdné. V různých studiích byly publikovány odlišné hodnoty poločasu disipace. Jursík a kol. (2019) publikovali hodnoty DT50 kolísající v intervalu 17,3 a 38,3 dní, což jsou hodnoty výrazně nižší ve srovnání s daty od Jaźwa a kol. (2009), kteří zaznamenali DT50 mezi 60–62 dny, či od Albanise s Manosem (1995), kteří hlásili 88–90 dní.

Kočárek a kol. (2018) uváděli hodnoty DT50 v úzkém rozpětí, a to od 43,0 do 44,6 dnů. Stejná vědecká skupina v další studii publikovala hodnoty mezi 24,4 a 34,4 dne (Kočárek et al., 2016a). Mnohem širší interval DT50 publikovali v další studii, kdy se pohybovaly v rozmezí mezi 18 a 85 dny (Jursík et al., 2017). Poločas disipace se pohyboval od 26,9 do 62,2 dne (Swarcewicz and Gregorczyk, 2012). Nejnižší zaznamenané DT50, 14 a 21 dnů, publikovali Lin a kol. (2007) ve své studii. Nesourodost hodnot může být přičítána rozdílným experimentálním podmínkám, jak je uvedeno v literární rešerši – formulací komerčního přípravku, hnojení, typ půdy atd.

Swarcewicz a Gregorczyk (2012) ukazují, že typ půdy a vlhkost mají významný vliv na rychlost disipace pendimethalinu, s pomalejší disipací v jílovitohlinité půdě ve srovnání s písčitolhinitou. Toto pozorování je konzistentní s výsledky uvedenými v práci Kočárka a kol. (2018), kde byl zkoumán vliv adjuvantů a zavlažování na disipaci v černozemi. Rychlost degradace pendimethalinu signifikantně koreluje pozitivně s obsahem jílu a negativně s obsahem organické hmoty a kationtovou výměnnou kapacitou. Negativně, ale ne signifikantně korelovala s obsahem CaCO<sub>3</sub> (Sharipov et al., 2021). Zajímavým zjištěním jsou výsledky studie Kočárka et al. (2016), kde paradoxně dvojnásobná dávka pendimethalinu vedla k nižšímu DT50 než doporučená dávka, což bylo protichůdné vůči výsledkům Sondhia (2012) a Chopra a kol. (2015), kteří zaznamenali srovnatelné DT50 mezi různými aplikačními dávkami, a vyvozovali, že pendimethalin může mít stabilní disipační profil nezávislý

na aplikované dávce v určitých půdních typech. Možným vysvětlením pozorování Kočárka a kol. (2016) je zvýšená půdní sorpce způsobená adjuvanty, které byly součástí aplikace. Jedním z kritických aspektů pendimethalinu je jeho formulace.

Nejrychlejší disipace byla v nezavlažované půdě, což lze interpretovat ve světle existujících studií, které poukazují na to, že zhutněné půdy mají snížený pórový prostor a nižší difuzivitu kyslíku, což vede k podmínkám, které jsou převážně anaerobní (Vijay et al., 2021). Pendimethalin se pomaleji rozptyluje v aerobní půdě a rychleji v anaerobních půdních podmínkách a zároveň je klasifikován jako nevytluhující sloučenina (Savage, 1978, Sondhia, 2012). Podle Zimdahla a kol. (1984) může mít půdní typ menší vliv než teplota a půdní vlhkost na disipaci pendimethalinu.

Druhá nejrychlejší disipace byla pozorována v nezavlažované variantě půdy pokryté slámou. Organické materiály, jako je sláma a zbytky plodin, mohou působit jako bariéra mezi herbicidem a půdou a snižovat množství herbicidu dostupného pro absorpci, degradaci apod. Z agronomického hlediska jsou při zachycení různými druhy a množství slámy k dispozici nižší koncentrace herbicidů v půdním roztoku, což snižuje účinnost regulace plevelů. Na druhou stranu snížení koncentrace účinné látky v půdním profilu snižuje potenciál kontaminace životního prostředí (Munhoz-Garcia et al., 2023). Kočárek a kol. (2016) uváděli, že dvojnásobná dávka pendimethalinu paradoxně vedla k nižšímu DT50. Hypoteticky by tedy sláma navezená na drobtovitou půdu mohla obsahovat reziduální pendimethalin, který by mohl přispět k aplikované dávce a ovlivnit následné disipační chování. Nicméně, ve variantách bez aplikace herbicidu nebyl pendimethalin detekován, což koresponduje s výsledky již publikované literatury, které konzistentně ukazují, že pendimethalin se netranslokuje do částí pšenice jako jsou zrna či sláma (Chopra et al., 2015).

Nejpomalejší disipace byla zaznamenána u varianty drobtovité půdy. To je zajímavé i s ohledem na to, že varianta drobtovité půdy se slámou má po variantě zhutněné půdy nejrychlejší disipaci. Půda se slámou tak vykazovala vhodnější podmínky.

Mulče s vyšší vrstvou, těžké mulče, jako je sláma nebo drcené listí, mohou po deštích nebo záливce vytvářet kompaktní vrstvy, které zadržují srážkovou vodu, snižují průchodnost pro vsakující vodu a omezují cirkulaci plynů – zejména snižují výpar z půdního povrchu, což může podporovat vývoj anaerobních podmínek, které jsou předpokládány i u zhutněné půdy (Chopra et al., 2015, Oliveira et al., 2020, Pavlů et al., 2021). Jursík a kol. (2018) publikovali výsledky, kde tři roky zkoumali vliv netkané textilie jako mulče na chování pendimethalinu. Použití textilie výrazně prodloužilo poločas disipace ve srovnání s variantami bez textilie (Jursík et al., 2017). Bylo dokázáno, že mulče zvyšují stabilitu půdní struktury

a snižují množství snadno dostupné vody. S tím ale souvisí i zvýšení objemu vody odtékajícího po povrchu mulče a narůst rizika vodní eroze. V této práci však tloušťka mulče byla malá, ztráta pendimethalinu odtokem je tak méně pravděpodobná. Sláma vytváří větší povrch oproti původní holé půdě, a tedy může docházet k vyšší fotodegradaci pendimethalinu.

Kodešová a kol. (2015) a Pavlů a kol. (2021) dokumentovali, že mulčovacími materiály dochází ke změnám mikroklimatických podmínek pod mulčovací vrstvou. Zjistili, že organické mulče výrazně snižují denní teplotní oscilace. To může ovlivnit společenstva půdních organismů, včetně jejich populační dynamiky, a v konečném důsledku i půdní biologické procesy (Kodešová et al., 2015, Pavlů et al., 2021). Almeida a kol. ve své publikaci uvádějí, že vyšší vlhkost půdy a nižší kolísání teplot způsobené organickým mulčováním byly spojeny se zvýšením hojnosti mikroorganismů (Almeida et al., 2011). Je však nutno poznamenat, že snížení oscilace teplot, ke kterému došlo v této studii od května do srpna, bylo také způsobeno růstem rostlin a zastíněním půdního povrchu. Obecně se předpokládá, že půdní vlhkost je pravděpodobně nejdůležitějším faktorem ovlivňujícím chování herbicidů obecně, protože přímo ovlivňuje adsorpci, vyluhování, vypařování a ovlivňuje mikrobiální aktivitu (Adamson et al., 2024). Předpokládá se, že vyšší vlhkost může podporovat mikrobiální aktivitu a tím zrychlovat rozklad herbicidů. Disipace pendimethalinu probíhá rychleji v anaerobních podmínkách než v chladných nebo suchých podmínkách (Swarcewicz and Gregorczyk, 2012).

Výsledky této studie však společně s výsledky studie Adamsona a kol. (2024) jsou v přímém rozporu s obecným očekáváním pomalejší disipace v sušších půdních podmínkách (Adamson et al., 2024). Ačkoliv byl příčinný vztah zavlažování na chování pendimethalinu v půdě z grafů zřejmý, statistická závislost se neprokázala. Adamson a kol. (2024) sledovali tři úrovně zavlažování (nízká, střední a vysoká). Došli k závěru, že různé úrovně zavlažování neměly statisticky významný vliv na počasí disipace pendimethalinu. To naznačuje, že další faktory, jako jsou půdní podmínky a předchozí zpracování půdy, mohou mít větší vliv na rozklad herbicidů než samotná úroveň zavlažování. Anaerobní podmínky vzhledem k nižší difuzivitě kyslíku v utužené půdě, mohou hrát důležitější roli ve zrychlení disipace pendimethalinu než samotná vlhkost.

## 6.5 STATISTICKÉ VYHODNOCENÍ

Shapiro-Wilk testem bylo zjištěno, že všechna naměřená data nevykazovala normální distribuci, což je pravděpodobně důsledkem nízkého počtu dat v kombinaci s jejich vysokou prostorovou a časovou variabilitou. Pearsonův korelační koeficient byl použit k hodnocení míry korelace mezi experimentálními hodnotami a predikovanými modely, a to i přes nesplnění jeho základního předpokladu o vzájemné dvourozměrné normalitě rozdělení náhodných veličin. Spearmanův a další jiné korelační koeficienty, které tento základní předpoklad nesdílí, nebyly použity, neboť stěžejním cílem bylo vzájemně porovnat linearitu vztahu mezi naměřenými daty a predikovaným modelem kinetiky I. řádu a mezi naměřenými daty a predikovaným modelem kinetiky II. řádu. Navíc nebyly splněny jejich předpoklady – empiricky získaná data nebyla ryze monotónní aj. (Kozak et al., 2012, Yang et al., 2014). K posouzení kvality fitu modelu byla využita střední kvadratická odchylka RMSE kvantifikující velikost rozdílů mezi předpovězenými hodnotami modelu a naměřenými daty. Nutno ale zdůraznit, že obě metriky – Pearsonův korelační koeficient a RMSE – jsou citlivé na odlehlé hodnoty (Yang et al., 2014, Chicco et al., 2021). RMSE má navíc ještě jednu nevýhodu, a to, že její hodnoty se pohybují mezi nulou a nekonečnem a jejich hodnota tak mnoho nevyovídá o přesnosti regrese s ohledem na distribuci dat (Raudonius, 2017, Chicco et al., 2021). I přesto je ale s oblibou používána výzkumníky v oblasti půd.

V rámci této práce byla aplikována ANOVA, ačkoliv bylo zřejmé, že nejsou naplněny její předpoklady. ANOVA se opírá o tři základní předpoklady – nezávislá pozorování, normální distribuci dat a homogenitu rozptylů (Stroup, 2015, Raudonius, 2017). Pro polní experimenty jsou však data s nenormálním rozdělením typická, takže ANOVA v těchto případech, ať už prováděná na transformovaných či originálních surových datech, nemusí být platná a spolehlivá. Data nebyla nijak transformována, neboť přibývá důkazů o tom, že transformace způsobují více škody než užitku modelům, které vyžaduje drtivá většina současného výzkumu zemědělské vědy (Stroup, 2015).

Od dob úplně prvního publikování metody ANOVA z roku 1923, kdy Fisher aplikoval ANOVU na data polního pokusu s hnojením brambor (*Solanum tuberosum* L.), až do 90. let minulého století bylo přijímáno dogma – *při dostatečném počtu pozorování lze předpokládat, že distribuce vzorků bude přibližně normální*. Toto paradigma, pevně zakořeněno i v současnosti, předpokládá, že s dostatečným počtem dat se rozdělení průměrů blíží normálnímu. Ve mnoha specializovaných agronomických oborech se zavedly transformace pro stabilizaci rozptylu nenormálních dat. Nicméně problémem například hojně využívané



logaritmické transformace je, že při nízkých koncentracích vykazuje velmi malou absolutní chybu měření (blízkou nule), což odporuje realitě. Od roku 2000 nastala ale změna paradigmatu, a to s rozvojem softwaru pro generalizované lineární smíšené modely (GLMM), kdy široce používaný systém SAS (*Statistical Analysis System*) představil nástroj PROC GLIMMIX pro pokročilé statistické modelování. Tento pokrok přinesl nové perspektivy na statistické zpracování experimentálních dat, což vyvolalo debaty o různých, často rozporuplných přístupech a interpretacích z ANOVY, transformované ANOVY a GLMM (Stroup, 2015). Tyto novější přístupy nebyly však autorce dostupné.

Ačkoliv byl vliv zavlažování na chování pendimethainu v půdě z grafů zřejmý, statistická závislost se neprokázala. To dokazuje, že příčinný vztah nemusí nutně vést k detekovatelné statistické závislosti (korelaci). Příčinný efekt může být skrytý či maskovaný jinými proměnnými, jež ovlivňují vztah mezi sledovanými proměnnými, u nichž je korelace velmi slabá nebo není.

## **6.6 KRITICKÉ ZHODNOCENÍ EXPERIMENTU A DOPORUČENÍ PRO DALŠÍ EXPERIMENTY**

Získané výsledky by bylo vhodné potvrdit konfirmační metodou, která má jiný princip od použité metody a je na ní zcela nezávislá. Přestože je HPLC-UV vysoce selektivní a citlivá metoda, detekce na základě UV absorpce nemusí být vždy dostatečně specifická pro jednoznačnou identifikaci sloučeniny, zejména v komplexních směsích jako je půdní matrice, kde mohou mít různé látky podobné UV absorpční spektra a dosahovat absorpčního maxima při stejné vlnové délce. Potvrzovací analýza by zajistila větší přesnost a spolehlivost výsledků tím, že by omezila falešně pozitivní (nadhodnocení) nebo falešně negativní (podhodnocení) výsledky způsobené interferencemi analytu s balastními látkami. V odborných publikacích se běžně aplikují analytické techniky jako je HPLC-MS nebo její tandemová verze (MS/MS), stejně jako s GC s detektorem dusíku a fosforu (NPD)(Lawrence, 1987, Pérez et al., 1998).

Polní experimenty představují značně časově i finančně náročný způsob výzkumu. S ohledem na ostatní české instituce, zaujímá ČZU v Praze výjimečné postavení v možnostech realizování mnoha polních pokusů. Vzhledem k jejich pracnosti by bylo do budoucna vhodné aplikovat citlivější sofistikovanější analytické metody a techniky, a rozšířit cílovou analýzu i na rezidua zahrnující různé oxidované, redukované, hydrolyzované a konjugované

formy pendimethalinu či tzv. neextrahovatelná rezidua, aby bylo možné získat komplexnější obraz o půdních procesech a disipačních vzorech (Krauss et al., 2010).

Metabolity pendimethalinu – N-(1-ethylpropyl-3,4-dimethyl-2-nitrobenzen-1,6-diamin) a 3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin – se údajně tvoří v suchých podmínkách a N-(1-ethylpropyl)-5,6-dimethyl-7-nitrobenzimidazolový metabolit vzniká za vlhkých podmínek (Kulshrestha and Singh, 1992). Zahrnutí těchto analytů do cílové analýzy by značně přispělo k rozklíčování procesů odehrávajících se v půdě.

V nedávné studii byla identifikována neextrahovatelná rezidua pendimethalinu, včetně samotného pendimethalinu, která nelze z půdních matric extrahovat běžnými rozpouštědly pomocí konvenčních extrakčních metod. Tyto rezidua, resp. 6-amino-pendimethalin; 3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin a 4-karboxyl-pendimethalin, jsou pevně vázána na půdní částice nebo jsou strukturně modifikována tak, že nejsou rozpustná v běžných extrakčních rozpouštědlech (Luks et al., 2021). Vzhledem k tomu, že výsledky studie představují první poznatky tohoto charakteru, je nezbytné je ověřit a získat další poznatky.

Design polního experimentu této práce by bylo na základě studie Luksové a kol. (2021) možné mírně upravit tak, aby zahrnoval inkubaci  $^{14}\text{C}$ -značeného pendimethalinu v půdě s následným zařazením silylačních reakcí mezi kroky přípravy vzorků před jejich analýzou. Na rozdíl od studie, která využívá techniku GC-MS, by ale bylo využití HPLC-UV či HPLC-MS do jisté míry problematické, kvůli potenciální hydrolytické nestabilitě derivatizovaných analytů v analytickém systému. Chloroform a trimethylchlorosilan, jakožto silylační činidla a rozpouštědla by však měla vykazovat zanedbatelnou absorpci v oblasti UV-VIS (Kannouma et al., 2021, Halket and Zaikin, 2003).

Z dostupné literatury plyne, že adsorpce i degradace herbicidů jsou řízeny především obsahem půdní organické hmoty, avšak její kvalita může být velmi variabilní (Sharipov et al., 2021). V literatuře panuje shoda o tom, že pendimethalin je silně adsorbován na půdní organickou hmotu a jeho disipační rychlosti a poločasy disipace jsou negativně ovlivněny vyšším obsahem organické hmoty v půdě.

V návaznosti na neextrahovatelná rezidua by bylo zajímavé v půdních vzorcích obdobného polního experimentu stanovit huminové látky a zjistit, zda je jejich přítomnost v korelaci s předseťovými úpravami a zda mají významný vliv na chování pendimethalinu a jeho reziduí v půdě. Humin je považován za nejodolnější složku půdní organické hmoty, je to neextrahovatelná složka půdního organického materiálu.

V současné době je totiž publikována pouhá jedna studie, která se zabývá interakcí pendimethalinu a jeho komerčních produktů s huminovou frakcí půdní organické hmoty

izolované z molického horizontu černozemě. Jednalo se o laboratorní vsádkové sorpční experimenty, vzorky byly spektroskopicky analyzovány. Interakce pendimethalinu s huminem vykazovala výrazné změny molekulární struktury ve srovnání s jeho chováním v komerčních produktech (Mielnik et al., 2023).

Cílovou analýzu by bylo zajímavé rozšířit i o jiné látky, pesticidy využívající se ve vegetační sezoně vedle pendimethalinu, neboť používání kombinací pesticidů je standardní praxí při produkci mnoha zemědělských plodin. S doplněním o mikrobiální aktivitu by výsledná zjištění mohla poskytnout vysvětlení, proč dlouholeté experimenty dělané na katedře každoročně neudávají obdobné a očekávatelné výsledky. Na druhou stranu ale výsledky dosavadních studií skupiny dr. Kočárka naznačují, že vlastnosti půdy a klimatické faktory jsou mnohem důležitější než přítomnost reziduí xenobiotik v půdě. Ve studii Swarcewicz a Gregorczyka byl zkoumán vliv směsi pesticidů na rychlost disipace pendimethalinu ve směsi s mankozebem nebo mankozebem a thiamethoxamem. Přítomnost mankozebu signifikantně ovlivnila disipaci pendimethalinu, avšak celkové výsledky studie také naznačily, že typ půdy a vlhkost mají větší vliv na disipaci než přítomnost ostatních pesticidů. Disipace probíhala pomaleji v jílovitohlinité půdě než v písčitohlinité. Poločasy disipace se pohyboval od 26,9 do 62,2 dne v závislosti na typu půdy a podmínkách experimentu (Swarcewicz and Gregorczyk, 2012).

Dalším doporučením je měření pH půdních vzorků v průběhu sledovaného období, neboť jeho neměřením přicházíme o cennou informaci, o jeden parametr. Literatura uvádí, že sorpce pendimethalinu negativně koreluje s pH půdy, což znamená, že s vyšším pH půdy dochází k jeho nižší adsorpci (Sharipov et al., 2021). Posledním doporučením je poté využití novějších přístupů statistického vyhodnocování, konkrétně modelů GLMM.

## 7 ZÁVĚR

Tato práce přináší nové informace a rozšiřuje stávající poznatky o dynamice pohybu a disipaci pendimethalinu. V polním pokusu byl zkoumán vliv zavlažování a čtyř odlišných zpracování půd – drobtovité, hrudovité, zhutněné a drobtovité pokryté pšeničnou slámou – na chování pendimethalinu aplikovaného v komerčním herbicidním přípravku Stomp Aqua® v haplické černozemi při pěstování hlávkového salátu (*Lactuca sativa* L.) a květáku (*Brassica oleracea* var. *Botrytis*).

Prvotní hypotéza, která byla v rámci polního pokusu ověřována, se týkala vlivu půdních struktur plynoucí z předseťové úpravy jim předcházejících na objemovou hmotnost, celkovou pórovitost a rozdělení kapilárních a nekapilárních pórů ve svrchních vrstvách ornice. Tento vliv byl zaznamenán, avšak pro všechny vlastnosti nebyl statisticky signifikantní. Nejvyšší objemová hmotnost byla zaznamenána v půdě zhutněné. Hodnoty objemové hmotnosti půdy drobtovité, hrudovité a se slámou byly srovnatelné. Drobtovitá, hrudovitá půda a půda pokrytá slámou vykazovala srovnatelné, relativně vysoké průměrné hodnoty pórovitosti v rozmezí 54–62 %. Naopak, v zhutněné půdě byla celková pórovitost nejnižší, s rozpětím od 47 % do 54 %. V půdách s drobtovitou a hrudovitou strukturou bylo zjištěno majoritní zastoupení nekapilárních pórů. Oproti tomu v půdách zhutněných a půdách se slámou převládala vyšší přítomnost kapilárních pórů.

Další testovanou hypotézou byla teze, že se pendimethalin bude disipovat nejpomaleji v půdě charakterizované vyšším zastoupením kapilárních pórů a vysokou objemovou hmotností. Tato hypotéza byla zamítnuta. Nejrychleji pendimethalin disipoval ve zhutněné půdě, která měla nejvyšší hodnoty objemové hmotnosti a obsahovala vyšší podíl kapilárních pórů.

Poslední hypotéza předpokládala, že fyzikální vlastnosti – objemová hmotnost, celková pórovitost a zastoupení kapilárních a nekapilárních pórů ve svrchních vrstvách ornice – ovlivňují adsorpci, degradaci a pohyb pesticidu v půdě. Polní pokus v této práci jen z jeho designu nemůže konkrétně ověřit, zda tyto fyzikální vlastnosti ovlivňují konkrétně adsorpci, degradaci a pohyb pendimethalinu v půdě. Avšak výsledky pokusu potvrzují, že tyto půdní vlastnosti ovlivňují souhrnně disipaci pendimethalinu v půdě. Vertikální pohyb herbicidu do hloubky 10 cm nebyl ve všech variantách prokázán.

Lze konstatovat, že vlivy předseťové úpravy a zavlažování na disipační chování pendimethalinu byly potvrzeny. Varianty bez závlahy obecně vykazovaly rychlejší disipaci oproti variantám se závlahou. Ze vzájemného srovnání rychlostí disipace mezi variantami

jednotlivých předseťových úprav je zřejmé, že relativní rychlost disipace zůstává stejná jak u zavlažovaných, tak nezavlažovaných variant. Disipace pendimethalinu ve variantě drobtovité půdy bez závlahy probíhá pomaleji než ve dvou zavlažovaných variantách, konkrétně ve zhutněné půdě a půdě se slámou. Pendimethalin se rozptýlil nejrychleji v nezavlažované zhutněné půdě a nejpomaleji v zavlažované drobtovité půdě. Vliv půdní struktury na disipaci herbicidu byl statisticky významný, avšak vliv zavlažování nikoliv.

Disipace byla popsána modely vycházejícími z kinetických rovnic I. řádu a rychlostní disipační konstanty se pohybovaly od  $14,3 \cdot 10^{-3}$  až  $29,8 \cdot 10^{-3}$ . Hodnoty DT50 se pohybovaly v rozmezí 23,2 - 48,4 dne.

Pro další budoucí experimenty je doporučeno analyzovat vzorky i konfirmačními analytickými technikami, doplnit cílovou analýzu o metabolity a transformační produkty pendimethalinu a náležitě optimalizovat analytickou metodu. Dále by pro hlubší analýzu dat bylo vhodné využít pokročilé statistické metody, např. specificky generalizované lineární smíšené modely.

## 8 SEZNAM ZKRATEK

ACC	acetyl-koenzymA-karboxyláza
ALS	acetolaktát syntáza
ANOVA	analýza variance
CAS	Chemical Abstracts Service
CEC	kapacita kationtové výměny
CYP450	cytochrom P450
ČZU	Česká zemědělská univerzita v Praze
DAD	detektor s diodovým polem
d-SPE	disperzní extrakce na pevné fázi
DT50	poločas rozpadu
DT90	doba potřebná k redukci 90 % původního množství látky
ECD	detektor elektronového záchytu
EDTA	kyselina ethylendiamintetraoctová
EFSA	Evropský úřad pro bezpečnost potravin
EI	elektronová ionizace
ESI	elektrosprej
FLD	fluorescence
FOCUS	pracovní skupina pro kinetiku degradace
GC	plynová chromatografie
GCB	grafitizovaná uhlíková černá
GDP	guanosindifosfát
GLMM	generalizované lineární smíšené modely
GTP	guanosintrifosfát
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
HPLC-MS	kapalinová chromatografie s hmotnostní spektrometrií
HPLC-PDA	kapalinová chromatografie s detektorem fotodiodového pole
HPLC-UV	kapalinová chromatografie s detektorem ultrafialového záření
HRAC	Herbicide Resistance Action Committee (Výbor pro akci proti rezistenci vůči herbicidům)
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
KFOC	Freundlichův adsorpční koeficient
LC	kapalinová chromatografie

LC-HRMS/MS	kapalinová chromatografie s vysokým rozlišením a tandemovou hmotnostní spektrometrií
LC-MS	kapalinová chromatografie s hmotnostní spektrometrií
LC-MS/MS	kapalinová chromatografie s tandemovou hmotnostní spektrometrií
LIT	lineární iontová past
LOD	detekční limit
LOQ	limit kvantifikace
MS	hmotnostní spektrometrie
MS/MS	tandemová hmotnostní spektrometrie
NPD	detektor dusíku a fosforu
OASIS HLB	hydrofilní-lipofilně vyvážená polymerní sorpční fáze
PDM	pendimethalin
PLE	extrakce tlakovou kapalinou
PPDB	Pesticide Properties DataBase
QqQ	hmotnostní analyzátor s trojitým kvadrupólem
QuEChERS	rychlá, snadná, levná, efektivní, robustní a bezpečná extrakce
RCF	relativní odstředivá síla
RMSE	střední kvadratická chyba
SAS	Statistical Analysis System (systém statistické analýzy)
SLE	extrakce kapalinou za pomoci třepání
SMAPE	symetrická střední absolutní procentuální chyba
SPE	extrakce na pevné fázi
SS	suma čtverců odchylek
UAE	ultrazvuková extrakce
UPLC	ultra výkonná kapalinová chromatografie
US EPA	Národní agentura pro ochranu životního prostředí ve Spojených státech amerických
USP G27	(5 %-fenyl)-polymethylsiloxanová stacionární fáze

## 9 ZDROJE

- 275/1998 1998. Vyhláška Ministerstva zemědělství o agrochemickém zkoušení zemědělských půd a zjišťování půdních vlastností lesních pozemků.
- ABEBRESE, D. K., MATULA, S. & BÁŤKOVÁ, K. 2023. Relating Immediate Changes in Bulk Density to Changes in Hydraulic Properties on a Silty Clay Loam Under Different Tillage Systems in the Czech Republic. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 23, 819-830.
- ADAMSON, D. M., SBATELLA, G. M., KNISS, A. R. & DAYAN, F. E. 2024. Reduced irrigation impact on soil-applied herbicide dissipation and rotational crop response. *Weed Technology*, 1-8.
- ALBANIS, T. A. & MANOS, G. 1995. Loss of Pendimethalin in Surface Runoff from Plots Untilled and Tilled with Tobacco. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 58, 265-273.
- ALLETTO, L., COQUET, Y., BENOIT, P., HEDDADJ, D. & BARRIUSO, E. 2010. Tillage management effects on pesticide fate in soils. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 30, 367-400.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY 2016. Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance pendimethalin. 14, 4420.
- BABAL, B., PHOGAT, V. K., SHARMA, M. K. & AHLAWAT, S. 2021. Impact of long-term conservation agriculture induced changes in soil properties on persistence of pendimethalin under different cropping systems %J Soil Research. 59, 299-308.
- BÁŤKOVÁ, K., MIHÁLIKOVÁ, M. & MATULA, S. 2020. Hydraulic Properties of a Cultivated Soil in Temperate Continental Climate Determined by Mini Disk Infiltrometer. *Water*, 12, 843.
- BELAL, B. & EL-NADY, M. 2013. Bioremediation of pendimethalin-contaminated soil. *African Journal of Microbiology Research*, 7, 2574-2588.
- BENVENUTI, S. 2004. Weed dynamics in the Mediterranean urban ecosystem: ecology, biodiversity and management. *Weed Research*, 44, 341-354.
- BLANCO-CANQUI, H. & RUIS, S. J. 2018. No-tillage and soil physical environment. *Geoderma*, 326, 164-200.
- BRINCO, J., GUEDES, P., GOMES DA SILVA, M., MATEUS, E. P. & RIBEIRO, A. B. 2023. Analysis of pesticide residues in soil: A review and comparison of methodologies. *Microchemical Journal*, 195, 109465.
- BRUS, D. J. & VAN DEN AKKER, J. J. H. 2018. How serious a problem is subsoil compaction in the Netherlands? A survey based on probability sampling. *SOIL*, 4, 37-45.
- CARPIO, M. J., RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S., SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J. & MARÍN-BENITO, J. M. 2022. Pesticide Fate in Soils Under Different Agricultural Management Practices. *Pesticides in Soils: Occurrence, Fate, Control and Remediation*. Cham: Springer International Publishing.
- FOCUS 2006. Guidance document on estimating persistence and degradation kinetics from environmental fate studies on pesticides in EU registration. *Report of the FOCUS Work Group on Degradation Kinetics*, EC Document Reference: Sanco/10058/2005, Brussels.
- DUQUE-ACEVEDO, M., ULLOA-MURILLO, L. M., BELMONTE-UREÑA, L. J., CAMACHO-FERRE, F., MERCL, F. & TLUSTOŠ, P. 2023. Sustainable and circular agro-environmental practices: A review of the management of agricultural waste



- biomass in Spain and the Czech Republic. *Waste Management & Research*, 41, 955-969.
- FOCUS 2000. Groundwater scenarios in the EU plant protection product review process. *Report of the FOCUS Groundwater Scenarios Workgroup*, European Commission Document Reference: Sanco/321/2000, Brussels.
- GIGLIO, A. & VOMMARO, M. L. 2022. Dinitroaniline herbicides: a comprehensive review of toxicity and side effects on animal non-target organisms. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 76687-76711.
- GRICHAR, W. J. & MCGINTY, J. A. 2022. Will Certain Adjuvants Improve the Preemergence Activity of Pendimethalin or S-metolachlor? *Journal of Experimental Agriculture International*, 44, 143-150.
- GURIKAR, C., SREENIVASA, M., GOWDA, N. N. & LOKESH, A. 2022. Azotobacter—A potential symbiotic rhizosphere engineer. *Rhizosphere Engineering*. Elsevier.
- HALKET, J. & ZAIKIN, V. 2003. Review: Derivatization in mass spectrometry—1. Silylation. *European journal of mass spectrometry (Chichester, England)*, 9, 1-21.
- [HTTPS://AGROPOCASI.CZ/INTERAKTIVNI-GRAFY/](https://agrocas.cz/interaktivni-grafy/). [Accessed 19.04.2024].
- HUANG, B., LI, J., FANG, W., LIU, P., GUO, M., YAN, D., WANG, Q. & CAO, A. 2016. Effect of Soil Fumigation on Degradation of Pendimethalin and Oxyfluorfen in Laboratory and Ginger Field Studies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64, 8710-8721.
- HUANG, B., YAN, D., WANG, X., WANG, X., FANG, W., ZHANG, D., OUYANG, C., WANG, Q. & CAO, A. 2019. Soil fumigation alters adsorption and degradation behavior of pesticides in soil. *Environmental Pollution*, 246, 264-273.
- HUANG, X., HE, J., YAN, X., HONG, Q., CHEN, K., HE, Q., ZHANG, L., LIU, X., CHUANG, S., LI, S. & JIANG, J. 2017. Microbial catabolism of chemical herbicides: Microbial resources, metabolic pathways and catabolic genes. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 143, 272-297.
- HURLE & WALKER, A. 1980. Persistence and its prediction. *Interactions between Herbicides and the Soil*. London, Academic Press, 83–122. ISBN-13: 978-0123238405.
- CHEN, J., YU, Q., PATTERSON, E., SAYER, C. & POWLES, S. 2021. Dinitroaniline Herbicide Resistance and Mechanisms in Weeds. *Frontiers in Plant Science*, 12.
- CHENNAPPA, G., ADKAR-PURUSHOTHAMA, C., NAIK, M., SURAJ, U. & SREENIVASA, M. 2014. Impact of pesticides on PGPR activity of Azotobacter sp. isolated from pesticide flooded paddy soils. *Greener J Agric Sci*, 4, 117-129.
- CHERNICKY, J. P. 1985. *An Investigation Into the Resistance of Goosegrass (Eleusine Indica) to Dinitroaniline Herbicides (Biotypes, Trifluralin, Oryzalin)*, University of Illinois at Urbana-Champaign.
- CHICCO, D., WARRENS, M. J. & JURMAN, G. 2021. The coefficient of determination R-squared is more informative than SMAPE, MAE, MAPE, MSE and RMSE in regression analysis evaluation. *Peerj computer science*, 7, e623.
- CHOPRA, I., CHAUHAN, R. & KUMARI, B. 2015. Persistence of pendimethalin in/on wheat, straw, soil and water. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 95, 694-699.
- CHU, Z., CHEN, J., NYPORKO, A., HAN, H., YU, Q. & POWLES, S. 2018. Novel  $\alpha$ -Tubulin Mutations Conferring Resistance to Dinitroaniline Herbicides in *Lolium rigidum*. *Frontiers in plant science*, 9, 97.
- JABRO, J. D., IVERSEN, W. M., STEVENS, W. B., EVANS, R. G., MIKHA, M. M. & ALLEN, B. L. 2015. Effect of Three Tillage Depths on Sugarbeet Response and Soil Penetrability Resistance. *Agronomy Journal*, 107, 1481-1488.

- JIN, M., CHEN, L., DENG, X. W. & TANG, X. 2022. Development of herbicide resistance genes and their application in rice. *The Crop Journal*, 10, 26-35.
- JURSÍK 2011a. Inhibitory. *Řepařské listy*.
- JURSÍK 2023. EFEKTIVNÍ OCHRANA PROTI PLEVELŮM V SYSTÉMU INTEGROVANÉ PRODUKCE ZELENINY PŘI OMEZENÍ RIZIK VÝSKYTU REZIDUÍ HERBICIDŮ VE SKLIZENÝCH PRODUKTECH Certifikovaná metoda. *Česká zemědělská univerzita v Praze*, ISBN 978-80-213-3322-2
- JURSÍK, J. S., JOSEF HOLEC, JIŘÍ ANDR 2011b. Inhibitory buněčného dělení – inhibitory stavby mikrotubulů.
- JURSÍK, M., HOLEC, J., HAMOUZ, P. & SOUKUP, J. 2018. Biologie a regulace plevelů. Vydání první. České Budějovice: Kurent, s.r.o., 2018. 359 stran.
- JURSÍK, M., KOČÁREK, M., KOLÁŘOVÁ, M., TICHÝ, L. 2020. Effect of different soil and weather conditions on efficacy, selectivity and dissipation of herbicides in sunflower. *Journal of soil, plant and environment*, 66, 468-476.
- JURSÍK, M., KOČÁREK, M., SUCHANOVÁ, M., KOLÁŘOVÁ, M., ŠUK, J. 2019. Effect of irrigation and adjuvant on residual activity of pendimethalin and metazachlor in kohlrabi and soil. *Journal of soil, plant and environment*, 65, 387-394.
- JURSÍK, M., KOVÁČOVÁ, J., KOČÁREK, M., HAMOUZOVÁ, K. & SOUKUP, J. 2017. Effect of a non-woven fabric covering on the residual activity of pendimethalin in lettuce and soil. *Pest Management Sci*, 73, 1024-1030.
- KANNOUMA, R. E., HAMMAD, M. A., KAMAL, A. H. & MANSOUR, F. R. 2021. A dispersive liquid–liquid microextraction method based on solidification of floating organic droplet for determination of antiviral agents in environmental water using HPLC/UV. *Microchemical Journal*, 171, 106790.
- KELLER, T., COLOMBI, T., RUIZ, S., SCHYMANSKI, S. J., WEISSKOPF, P., KOESTEL, J., SOMMER, M., STADELMANN, V., BREITENSTEIN, D., KIRCHGESSNER, N., WALTER, A. & OR, D. 2021. Soil structure recovery following compaction: Short-term evolution of soil physical properties in a loamy soil. *Soil Science Society of America Journal*, 85, 1002-1020.
- KELLER, T., SANDIN, M., COLOMBI, T., HORN, R. & OR, D. 2019. Historical increase in agricultural machinery weights enhanced soil stress levels and adversely affected soil functioning. *Soil and Tillage Research*, 194, 104293.
- KJÆR, J., ERNSTEN, V., JACOBSEN, O. H., HANSEN, N., DE JONGE, L. W. & OLSEN, P. 2011. Transport modes and pathways of the strongly sorbing pesticides glyphosate and pendimethalin through structured drained soils. *Chemosphere*, 84, 471-9.
- KOČÁREK, M., ARTIKOV, H., VOŘÍŠEK, K. & BORŮVKA, L. 2016. Pendimethalin degradation in soil and its interaction with soil microorganisms. *Soil and Water Research*, 11, 213-219.
- KOČÁREK, M., KODEŠOVÁ, R., SHARIPOV, U. & JURŠÍK, M. 2018. Effect of adjuvant on pendimethalin and dimethenamid-P behaviour in soil. *J Hazard Mater*, 354, 266-274.
- KODEŠOVÁ, R. 2012. Modelování v pedologii.
- KODEŠOVÁ, R., KOCAREK, M., KODES, V., SIMUNEK, J. J. & KOZÁK, J. 2008. Impact of Soil Micromorphological Features on Water Flow and Herbicide Transport in Soils. *Vadose Zone Journal*, 7(2).
- KODEŠOVÁ, R., NĚMEČEK, K., ŽIGOVÁ, A., NIKODEM, A. & FÉR, M. 2015. Using dye tracer for visualizing roots impact on soil structure and soil porous system. *Biologia*, 70, 1439-1443.

- KOZAK, M., KRZANOWSKI, W. & TARTANUS, M. 2012. Use of the correlation coefficient in agricultural sciences: problems, pitfalls and how to deal with them. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 84, 1147-1156.
- KRAUSS, M., SINGER, H. & HOLLENDER, J. 2010. LC–high resolution MS in environmental analysis: from target screening to the identification of unknowns. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397, 943-951.
- KREISELMEIER, J., CHANDRASEKHAR, P., WENINGER, T., SCHWEN, A., JULICH, S., FEGER, K.-H. & SCHWÄRZEL, K. 2020. Temporal variations of the hydraulic conductivity characteristic under conventional and conservation tillage. *Geoderma*, 362, 114127.
- KULSHRESTHA, G. & SINGH, S. 1992. Influence of soil moisture and microbial activity on pendimethalin degradation. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 48, 269-274.
- KUMAR, L., SONDHIA, S., CHAITANYA, P. N., KUMAR, N., CHOUDHARY, D. & TOMAR, S. 2023. Dissipation kinetics and residues of pendimethalin in soil, straw and grain of rainy season greengram. *Indian Journal of Weed Science*, 55(3), 294-300.
- KUTÍLEK, M. 1978. *Vodohospodářská pedologie*, SNTL Praha.
- LAFAY, F., DANIELE, G., FIEU, M., PELOSI, C., FRITSCH, C. & VULLIET, E. 2022. Ultrasound-assisted QuEChERS-based extraction using EDTA for determination of currently-used pesticides at trace levels in soil. *Environmental Science and Pollution Research*.
- LAWRENCE, J. F. 1987. Advantages and limitations of HPLC in environmental analysis. *Chromatographia*, 24, 45-50.
- LIM, H.-H., PARK, T.-J., LEE, S.-H., SHIN, H.-S. 2017. Sensitive determination of pendimethalin and dinoseb in environmental water by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical Science & Technology*, 30, 194-204.
- LIN, H. T., CHEN, S. W., SHEN, C. J. & CHU, C. 2007. Dissipation of Pendimethalin in the Garlic (*Allium sativum* L.) under Subtropical Condition. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 79, 84-86.
- LUKS, A.-K., ZEGARSKI, T., NOWAK, K. M., MILTNER, A., KÄSTNER, M., MATTHIES, M., SCHMIDT, B. & SCHÄFFER, A. 2021. Fate of pendimethalin in soil and characterization of non-extractable residues (NER). *Science of The Total Environment*, 753, 141870.
- MACLAREN, C., STORKEY, J., MENEGAT, A., METCALFE, H. & DEHNEN-SCHMUTZ, K. 2020. An ecological future for weed science to sustain crop production and the environment. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 40, 24.
- MIELNIK, L., BEJGER, R., UKALSKA - JARUGA, A., ĆWIELAĞ-PIASECKA, I., WEBER, J., JERZYKIEWICZ, M., KOCOWICZ, A., JAMROZ, E., DEBICKA, M., BEKIER, J., PODLASIŃSKI, M. & DEBAENE, G. 2023. Sorption of pendimethalin by humin fraction isolated from Mollic horizon of Chernozems. *Journal of Elementology*.
- MILAN SÁŇKA, J. M. 2004. *Indikátory kvality zemědělských a lesních půd ČR*.
- MILOSLAV JAVŮREK, M. V. 2008. *Negativní vlivy zhutnění půd a soustava opatření k jejich odstranění*.
- MUNHOZ-GARCIA, G. V., TAKESHITA, V., PIMPINATO, R. F., DE MORAES, N. G., NALIN, D. & TORNISIELO, V. L. 2023. Cover Crop Straw Interferes in the Retention and Availability of Diclosulam and Diuron in the Environment. *Agronomy*, 13, 1725.
- NI, H., LI, N., QIU, J., CHEN, Q. & HE, J. 2018a. Biodegradation of Pendimethalin by *Paracoccus* sp. P13. *Current Microbiology*, 75, 1077-1083.

- NI, H., LI, N., QIU, J., CHEN, Q. & HE, J. 2018b. Biodegradation of Pendimethalin by *Paracoccus* sp. P13. *Current Microbiology*, 75.
- NI, H. Y., WANG, F., LI, N., YAO, L., DAI, C., HE, Q., HE, J. & HONG, Q. 2016. Pendimethalin Nitroreductase Is Responsible for the Initial Pendimethalin Degradation Step in *Bacillus subtilis* Y3. *Appl Environ Microbiol*, 82, 7052-7062.
- ODERO, D. C. & SHANER, D. L. 2014. Dissipation of Pendimethalin in Organic Soils in Florida. *Weed Technology*, 28, 82-88.
- OLANREWAJU, O., STEPHEN, O., FATIMOH, A., ADEBAYO, O. & ABDULFATAH, T. 2023. Effects of herbicides application on soil physicochemical properties. *Bulgarian Journal of Soil Science Agrochemistry and Ecology*, 57, 29-39.
- OLIVEIRA, G. F. P. B. D., LANGARO, A. C., SIMÕES ARAUJO, A. L., PIMPINATO, R. F., TORNISIELO, V. L. & PINHO, C. F. D. 2020. Sorption and desorption of pendimethalin alone and mixed with adjuvant in soil and sugarcane straw. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 55, 1114-1120.
- OZBUYUKKAYA, G., PARKER, R. S. & VESER, G. 2022. Determining robust reaction kinetics from limited data. *AIChE Journal*, 68, e17538.
- PAVLŮ, L., KODEŠOVÁ, R., FÉR, M., NIKODEM, A., NĚMEC, F. & PROKEŠ, R. 2021. The impact of various mulch types on soil properties controlling water regime of the Haplic Fluvisol. *Soil and Tillage Research*, 205.
- PÉREZ, R. A., SÁNCHEZ-BRUNETE, C., MIGUEL, E. & TADEO, J. L. 1998. Analytical Methods for the Determination in Soil of Herbicides Used in Forestry by GC-NPD and GC/MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 1864-1869.
- PINTO, A. P., SERRANO, C., PIRES, T., MESTRINHO, E., DIAS, L., TEIXEIRA, D. M. & CALDEIRA, A. T. 2012. Degradation of terbuthylazine, difenoconazole and pendimethalin pesticides by selected fungi cultures. *Science of The Total Environment*, 435-436, 402-410.
- POKORNÝ, E., ŠARAPATKA & KVĚTUŠE, H. HODNOCENÍ KVALITY PŮDY V EKOLOGICKY HOSPODAŘÍČÍM PODNIKU.
- POLÁKOVÁ, L. 2023. Demonstrační pozemek ČZU slouží pro studenty i výzkum. *Zahradnictví*.
- RADICETTI, E. & MANCINELLI, R. 2021. Sustainable Weed Control in the Agro-Ecosystems. *Sustainability*, 13, 8639.
- RAUDONIUS, S. 2017. Application of statistics in plant and crop research: Important issues. *Zemdirbyste-Agriculture*, 104, 377-382.
- SANTOS, M. I., BRANDAO, E. C., SANTOS, E., BATISTA, M. V. A., ESTEVAM, C. S., ALEXANDRE, M. R. & FERNANDES, M. F. 2021. Pendimethalin biodegradation by soil strains of *Burkholderia* sp. and *Methylobacterium radiotolerans*. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, 93(suppl 4), e20210924.
- SAVAGE, K. E. 1978. Persistence of Several Dinitroaniline Herbicides as Affected by Soil Moisture. *Weed Science*, 26, 465-471.
- SERA, B. 2012. Dormance semen u planě rostoucích rostlinných druhů se zřetelem k problematice plevelů.
- SHARIPOV, U., KOČÁREK, M., JURŠÍK, M., NIKODEM, A. & BORŮVKA, L. 2021. Adsorption and degradation behavior of six herbicides in different agricultural soils. *Environmental Earth Sciences*, 80, 702.
- SCHUMACHER, M., DIETERICH, M. & GERHARDS, R. 2020. Effects of weed biodiversity on the ecosystem service of weed seed predation along a farming intensity gradient. *Global Ecology and Conservation*, 24, e01316.

- SONDHIA, S. 2012. Dissipation of Pendimethalin in Soil and Its Residues in Chickpea (*Cicer arietinum* L.) Under Field Conditions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 89, 1032-1036.
- STORKEY, J. & NEVE, P. 2018. What good is weed diversity? *Weed Research*, 58, 239-243.
- STROUP, W. W. 2015. Rethinking the Analysis of Non-Normal Data in Plant and Soil Science. *Agronomy Journal*, 107, 811-827.
- SWARCEWICZ, M. K. & GREGORCZYK, A. 2012. The effects of pesticide mixtures on degradation of pendimethalin in soils. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184, 3077-3084.
- TANDON, S. 2016. Dissipation of Pendimethalin in Soybean Crop Under Field Conditions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 96, 694-698.
- TANDON, S. J. P., SOIL & ENVIRONMENT 2015. Dissipation kinetics and residues analysis of pendimethalin in soil and maize under field conditions. 61, 496-500.
- TRIVEDI, N., DUBEY, A. 2022. Biodegradation analysis of pendimethalin by *Planococcus citreus* strain PD6 using FTIR and further in silico characterization for dehydrogenase as potential regulatory enzyme of degradation pathway. *Systems Microbiology and Biomanufacturing* 3(4), 1-11.
- TSIROPOULOS, N. G. & MILIADIS, G. E. 1998. Field Persistence Studies on Pendimethalin Residues in Onions and Soil after Herbicide Postemergence Application in Onion Cultivation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 291-295.
- VEERAKUMAR, P., SANGILI, A., SARANYA, K., PANDIKUMAR, A. & LIN, K.-C. 2021. Palladium and silver nanoparticles embedded on zinc oxide nanostars for photocatalytic degradation of pesticides and herbicides. *Chemical Engineering Journal*, 410, 128434.
- VIGHI, M., MATTHIES, M. & SOLOMON, K. R. 2017. Critical assessment of pendimethalin in terms of persistence, bioaccumulation, toxicity, and potential for long-range transport. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 20, 1-21.
- VIJAY, V., SHREEDHAR, S., ADLAK, K., PAYYANAD, S., SREEDHARAN, V., GOPI, G., SOPHIA VAN DER VOORT, T., MALARVIZHI, P., YI, S., GEBERT, J. & ARAVIND, P. 2021. Review of Large-Scale Biochar Field-Trials for Soil Amendment and the Observed Influences on Crop Yield Variations. *Frontiers in Energy Research*, 9.
- YANG, J. M., YANG, J. Y., LIU, S. & HOOGENBOOM, G. 2014. An evaluation of the statistical methods for testing the performance of crop models with observed data. *Agricultural Systems*, 127, 81-89.
- ZIMDAHL, R. L., CATIZONE, P. & BUTCHER, A. C. 1984. Degradation of Pendimethalin in Soil. *Weed Science*, 32, 408-412.