

**Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích**  
**Přírodovědecká fakulta**



**Formy fosforu, hliníku a železa v půdách povodí  
acidifikovaných horských jezer**

Diplomová práce

**Bc. Ivana Matějčková**

Vedoucí práce: RNDr. Jiří Kaňa, Ph.D.

Konzultant: prof. Ing. Jiří Kopáček, Ph.D.

České Budějovice 2012

Matějčíková, I. 2012: Formy fosforu, hliníku a železa v půdách povodí acidifikovaných horských jezer. [Forms of phosphorus, aluminium, and iron in soils of catchments of acidified mountain lakes. Mgr. Thesis, in Czech] 62 p., Faculty of Biological Sciences, The University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic.

**Anotace:**

Diplomová práce se zabývá formami fosforu, hliníku a železa v půdách povodí acidifikovaných horských jezer. Zaměřuje se na změny chemismu půd v povodích šumavských jezer mezi lety 2000 a 2010. Dále srovnává frakcionaci podle Psennera a Pucska (1988) s běžně používanými pedologickými extrakčními stanoveními.

**Annotation:**

The thesis assesses forms of phosphorus, aluminium, and iron in soils of catchments of acidified mountain lakes. The aim of the study was to determinate changes in soil chemistry in catchments of Bohemian Forest lakes between years 2000 and 2010. The next aim was to compare fractionation according to Psenner and Pucsko (1988) with standard pedological extractions.

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci jsem vypracovala samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č.111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a ostatních oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátu.

V Českých Budějovicích 12. prosince 2012

Bc. Ivana Matějčíková

### **Poděkování:**

Ráda bych poděkovala svému školiteli Jiřímu Kaňovi za velikou pomoc, ochotu a trpělivost při vedení této práce. Opravdu velké poděkování patří panu Jiřímu Kopáčkovi za odborné rady a pomoc při zpracování výsledků. Děkuji také panu Jakubu Borovcovi a Jiřímu Janovi za zasvěcení do problematiky náročné frakcionační analýzy a za cenné rady. Dále děkuji Petře Kotilové za pomoc při potýkání se s frakcionací v laboratoři a za předané zkušenosti, o které jsem se mnohokrát opřela. Velice ráda bych také poděkovala celé své rodině za to, že za mnou vždy stáli a byli mi tak značnou oporou během mého studia. V neposlední řadě bych chtěla z celého srdce poděkovat mému příteli Lukášovi za psychickou podporu a optimismus, kterým mě naplňuje.

# OBSAH

1. ÚVOD A CÍLE PRÁCE .....	1
2. LITERÁRNÍ REŠERŠE .....	2
2.1. Vlastnosti půd v povodích acidifikovaných šumavských jezer .....	2
2.2. Půdní fosfor .....	3
2.2.1. Obecné informace o formách fosforu .....	4
2.2.2. Rozlišované formy fosforu .....	5
2.2.3. Frakcionace fosforu .....	6
2.3. Půdní hliník .....	7
2.3.1. Formy hliníku .....	9
2.4. Půdní železo .....	10
2.5. Propojení cyklu P, Al a Fe .....	11
3. METODIKA .....	12
3.1. Popis lokality .....	12
3.1.1. Povodí šumavských jezer .....	12
3.1.2. Alpínská jezera a jejich povodí .....	12
3.2. Odběry a analýzy vzorků půdy .....	13
3.2.1. Chemické analýzy .....	15
3.2.1.1. Stanovení celkového P, Al a Fe v půdě .....	15
3.2.1.2. Šťavelanový (oxalátový) výluh .....	16
3.2.1.3. Frakcionace podle Psennera a Pucsko (1988) .....	16
3.2.1.4. Celkový rozklad vzorku směsí minerálních kyselin .....	18
3.2.1.5. Extrakce směsným roztokem citronanu a dithioničitanu .....	18
3.2.1.6. Extrakce podle Mehlicha III .....	18
3.2.1.7. P stanovený ve vodném výluhu .....	18
3.2.1.8. Stanovení celkové sorpční charakteristiky půd .....	19

3.2.2. Analyzované půdní vzorky .....	19
3.2.3. Statistické zpracování dat .....	20
4. VÝSLEDKY .....	21
4.1. Obsah P, Al a Fe v půdách povodí šumavských jezer .....	21
4.1.1. Porovnání chemismu půd v povodí šumavských jezer pro roky 2000 a 2010... ..	23
4.2. Frakcionace půdního P, Al a Fe podle Psennera a Pucsko (1988).....	26
4.2.1. Srovnatelnost metody frakcionace s ostatními analýzami.....	28
4.2.1.1. Fosfor .....	28
4.2.1.2. Železo a hliník .....	30
4.2.2. Vztah sorpčních charakteristik půd k různým extrakčním metodám .....	31
5. DISKUZE .....	37
5.1. Chemismus půd v povodí Plešného a Čertova jezera .....	37
5.2. Frakcionace půdního P, Al a Fe podle Psennera a Pucsko (1988) .....	38
5.2.1. Srovnatelnost metody frakcionace s ostatními analýzami.....	40
5.2.1.1. Fosfor .....	40
5.2.1.2. Železo a hliník .....	42
5.2.2. Sorpční charakteristiky půd .....	42
6. ZÁVĚR .....	44
7. POUŽITÁ LITERATURA .....	45
8. PŘÍLOHY .....	53
Příloha I .....	53
Příloha II .....	56
Příloha III .....	60

## SEZNAM ZKRATEK

Al <sub>cd</sub> .....	Hliník stanovený směsným roztokem citronanu a dithioničitanu
Al <sub>ox</sub> .....	Hliník stanovený ve šťavelanovém (oxalátovém) výluhu
CSK-PO <sub>4</sub> .....	Celková sorpční kapacita
CT.....	Čertovo jezero
DPS.....	Index nasycení fosforečnanu (Degree of Phosphate Saturation)
Fe <sub>cd</sub> .....	Fe stanovený směsným roztokem citronanu a dithioničitanu
Fe <sub>ox</sub> .....	Fe stanovený ve šťavelanovém (oxalátovém) výluhu
GKS.....	Jezero Goseköllesee
LZ.....	Lyofilizované zbytky
P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> .....	P stanovený ve vodném výluhu
P <sub>ox</sub> .....	P stanovený ve šťavelanovém (oxalátovém) výluhu
PL.....	Plešné jezero
RRP.....	Rozpuštěný reaktivní P
RRP <sub>H<sub>2</sub>O</sub> .....	Rozpuštěný reaktivní P ve vodném výluhu
RRP <sub>M</sub> .....	Rozpuštěný reaktivní P extrahovatelný metodou Mehlich III
RRP <sub>ox</sub> .....	Rozpuštěný reaktivní P stanovený ve šťavelanovém výluhu
RO.....	Horné Roháčské jezero
RČ.....	Račkové jezero
VP.....	Veškerý P měřený v roztoku
VT.....	Vyšné Terianské jezero
VTS.....	Vyšné Temnosmrečinské jezero

# 1. ÚVOD A CÍLE PRÁCE

Chemismus a oživení horských jezer jsou velkou měrou ovlivněny vlastnostmi půd v povodí. Půdy v povodí jsou pro jezera významným zdrojem jak fosforu, jenž je většinou v těchto jezerech limitující živinou, tak i hliníku a železa. Cyklus P v acidifikovaných půdách je silně spjat s cykly jak Al, tak Fe. Všechny tyto tři prvky mají velký význam pro rostliny a půdní organismy, kdy P a Fe patří mezi esenciální prvky nezbytné pro výživu, zatímco Al je sledován zejména pro svou potenciální toxicitu (Gensemer a Playle 1999). Fe je také zároveň považováno za potenciálně toxické, pokud se vyskytuje ve větších dávkách (Lucassen a kol. 2000). Tyto prvky jsou tak důležitou součástí biogeochemických cyklů kyselých lesních půd.

Práce je zaměřena na kyselé lesní a alpské půdy v povodích s velmi omezeným přímým vlivem člověka. Dosud bylo sepsáno již mnoho odborné literatury zabývající se P a jeho formami v půdách, většinou byl však zájem směřován k zemědělským půdám a to především kvůli uvolňování P z umělých hnojiv (Sharpley 1995, Sharpley a kol. 2001). Data z této práce napomohou k lepšímu poznání pochodů odehrávajících se právě v kyselých lesních a alpských půdách.

Prvním cílem práce je stanovit zastoupení jednotlivých forem P, Al a Fe v půdách povodí Plešného a Čertova jezera odebraných roku 2010. Dále na základě výsledků zhodnotit případné změny koncentrací různých forem P, Al a Fe v půdách povodí Plešného a Čertova jezera během let 2000 až 2010 a posoudit, zda v rámci tohoto období došlo k významným změnám chemismu v povrchových vrstvách půdy.

Druhým cílem je použít metodu frakcionace podle Psennera a Pucsko (1988) k porovnání chemismu lesních šumavských půd a alpských půd. Dále na základě získaných výsledků porovnat frakcionaci s běžně používanými pedologickými extrakčními stanoveními. Srovnání výsledků poskytovaných různými metodami totiž ještě nebylo provedeno, což ztěžuje jejich interpretaci. Jak již bylo řečeno, chemismus P je v acidifikovaných půdách úzce svázán s chemismem Al a Fe, extrakční metody se proto v mé práci zaměřují i na tyto prvky. Znalosti zastoupení jednotlivých forem P, Al a Fe v půdách povodí pak dále využívám pro zhodnocení dostupnosti P pro organismy v půdě a její schopnosti tento limitující prvek zadržovat nebo naopak uvolňovat do povrchových vod.

## 2. LITERÁRNÍ REŠERŠE

### 2.1. Vlastnosti půd v povodích acidifikovaných šumavských jezer

Vlastnosti půd závisí na průběhu půdotvorného procesu (pedogeneze), horninovém podloží, organismech zde žijících a podnebí. Důležitou roli hrají také vnější vlivy, kam řadíme i lidskou činnost (Schlesinger 1997). Vlastnosti půd v povodí pak mohou významně ovlivňovat chemismus povrchových vod. Zatímco v osídlených nebo zemědělských oblastech je vliv člověka na kvalitu povrchových vod značný, v odlehlých horských oblastech s malým lidským vlivem hrají kromě minerálního podloží, vegetace a sklonu povodí velmi důležitou roli i půdy v povodí. A to jak jejich množství, tak i chemismus (Kamenik a kol. 2001; Kopáček a kol. 2004).

Zkoumaná šumavská jezera – Plešné (PL) a Čertovo (CT) – a jejich povodí jsou typickým příkladem lokalit zasažených acidifikací. Na šumavských jezerech, včetně PL a CT, se provádí dlouhodobý výzkum trvající již 130 let. Za tu dobu byla zaznamenána doba před acidifikací, období silné acidifikace i postupné zlepšování situace a zotavování z následků acidifikace. Díky takto dlouhým studiím bylo možné všechny výrazné změny sledovat. Acidifikace šumavských povodí byla způsobena zejména dálkovým transportem sloučenin síry a dusíku od padesátých let s vrcholem na konci sedmdesátých a v průběhu osmdesátých let 20. století. Koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{NO}_x$  ve srážkové vodě začaly v oblasti šumavských jezer od konce osmdesátých let 20. století pomalu klesat. Avšak negativní dopad, které měly na okolní půdy, se projevuje dodnes. Acidifikace zde způsobila změnu chemismu půd v povodí jezer, v samotných jezerech a následně výrazný úbytek biodiverzity v jezerech od fytoplanktonu až po ryby (Vrba a kol. 2003).

Vliv na citlivost povodí k acidifikaci může mít i složení vegetace. Povodí šumavských jezer je skoro celé pokryto lesem. Povodí PL je zalesněno z přibližně 90 %, kdy až do kůrovcové kalamity v letech 2004–2008 převažoval smrk (*Picea abies*), s průměrným věkem 160 let, s malým podílem buku (Kopáček a kol. 2002a). Vegetace povodí CT je tvořena opět převážně smrkovým lesem s průměrným věkem 90–150 let s několika rozptýlenými jedlemi a buky (Kopáček a kol. 2002b). Smrk má vliv na snížení hodnoty pH ve svrchní vrstvě půdy (cca. 0–10 cm) a tím acidifikaci ještě prohloubí. Zachycuje totiž velké množství atmosférických depozic kvůli velkému specifickému povrchu jehlic, které navíc na stromě zůstávají po celý rok. Acidifikující účinky smrku byly potvrzeny již v mnoha studiích (Nihlgard 1971; Ranger a Nys 1994; Bergkvist a Folkesson 1995). Pod



smrkem je navíc potvrzena vyšší koncentrace Al a Fe. Naopak koncentrace bazických kationtů  $Mg^{2+}$  a  $K^+$  jsou nižší. Pro srovnání, nejvíce odlišný vliv oproti smrku má podle studie (Hagen a kol. 2004) lípa, která naopak způsobuje zvýšení hodnoty pH a koncentrace bazických kationtů.

Citlivost půd k acidifikaci je silně spjata s typem geologického podkladu, které se v povodí nachází (Schlesinger 1997). Obě šumavská povodí mají podloží citlivá k atmosférické acidifikaci tvořená žulami v povodí PL a převážně svory v povodí CT (Veselý 1996). Navíc jsou půdy v těchto povodích relativně mělké, což k náchylnosti na acidifikaci dále přispívá (Kopáček a kol. 2002a, b).

## **2.2. Půdní fosfor**

P patří mezi základní prvky potřebné k životu a často se stává limitující živinou (Schlesinger 1997). Proto se věnuje speciální pozornost cyklu P v jezerech, respektive zdrojům P z povodí. Přírodním zdrojem fosforu je rozpouštění a vyluhování minerálů a zvětralých hornin obsahujících P. Primárními minerály jsou apatit  $[3Ca_3(PO_4)_2.Ca(F,Cl)_2]$ , variscit  $AlPO_4.2H_2O$ , strengit  $(FePO_4.2H_2O)$  a vivianit  $[(Fe_3(PO_4)_2.8H_2O)]$ . Po uvolnění ze zvětralých hornin se P dostává do vlastního geochemického cyklu fosforu (Pitter 1999). Zdrojem P pro vodní ekosystémy je z malé části přímá atmosférická depozice, ale především pevnina. Jezera jsou otevřené systémy s několika vstupy a výstupy, kdy převládajícím zdrojem živin je právě samotná oblast povodí. Chemismus a oživení jezer se tak z velké části odvíjí od vlastností a stavu půd v povodí (Kalff 2002).

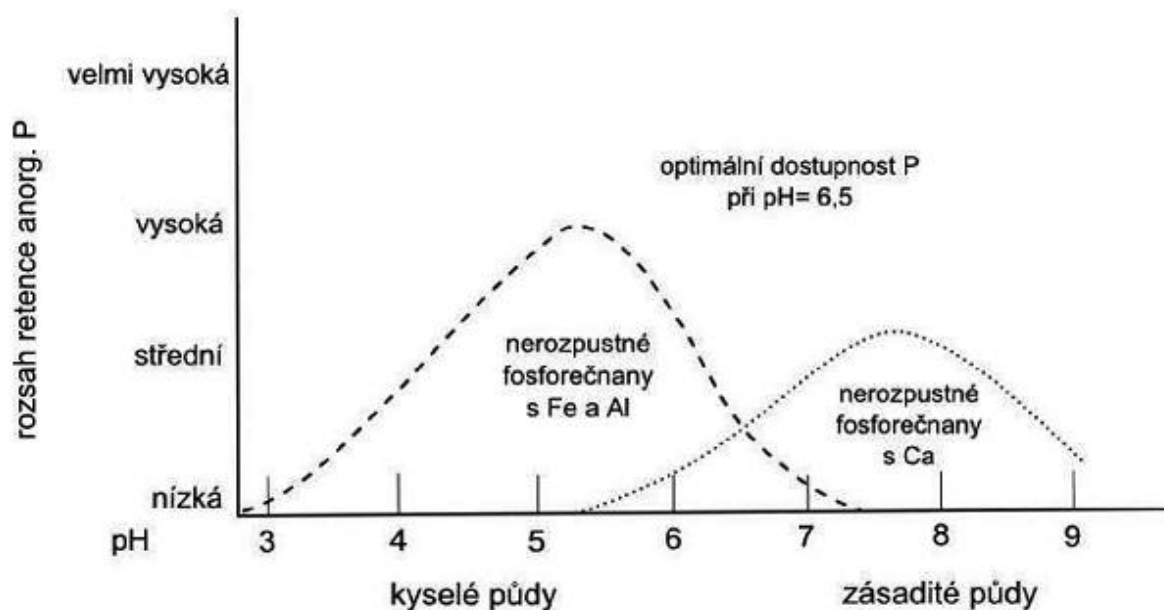
P se v půdě vyskytuje v několika různých formách. Ne každá forma P je pro organismy dostupná. Proto je důležité sledovat formy výskytu P v půdě a teprve z jejich koncentrací usoudit, zda organismy mohou přítomný P využít, respektive které organismy jsou schopny jej pro svůj růst využít (Cassagne a kol. 2000). Dále je možné získat představu o schopnosti půdy uvolňovat tento limitující prvek do povrchových vod a tím zhodnotit, jakou měrou půdy přispívají k eutrofizaci jezer. P při eutrofizaci hraje totiž klíčovou roli (Pitter 1999).

Ve většině půd je ve srovnání s nižšími horizonty vyšší obsah P v povrchové vrstvě, zejména z důvodu adsorpce P, biologické aktivity a díky akumulaci organického materiálu na povrchu (Sharpley 1995). Ze svrchních vrstev půdy je pak P se srážkovou vodou odnášen

do povrchových vod. P účastníci se biochemických cyklů se vyskytuje zejména v organické formě, z čehož největší část je mikrobiálního původu. Mikroorganismy hrají důležitou roli v mineralizaci organické hmoty, kdy je P uvolňován a tím opět zpřístupněn například rostlinám. Rychlost mineralizace závisí na mnoha faktorech, jako vlhkost půdy, složení organické hmoty, koncentrace kyslíku a pH (Schlesinger 1997).

### 2.2.1. Obecné informace o formách fosforu

Formy a dostupnost půdního P se v průběhu pedogeneze mění a odvíjí se od biogeochemických procesů probíhajících v půdě, jak potvrzují Cross a Schlesinger (1995). Důležitým faktorem ovlivňujícím dostupnost P v půdě je pH. Fosfor je totiž v závislosti na pH vázán na různé typy sloučenin (Stevenson a Fitch 1986; Obr. 1). Je zřejmé, že nejvíce dostupného P se v půdě vyskytuje při pH blízkém se neutrálním hodnotám (Sharpley 1995).



Obr. 1: Retence anorganického půdního P v závislosti na pH (Stevenson a Fitch 1986).

V půdě se současně nachází vždy několik forem P. Formy nejsou ve stále stejném poměru a v závislosti na vnějších podmínkách může docházet k přesunu P z jedné formy do druhé. V půdě se tak udržuje dynamická rovnováha (Sharpley 1995). Celkové množství P může být v průběhu pedogeneze stále stejné, ale tato hodnota nevypovídá o půdě mnoho. Proto bylo zavedeno několik laboratorních metod rozdělujících P na více frakcí pomocí různých činidel s odlišnými vlastnostmi. Takovéto metody mají většinou více částí, kdy při každé se extrahuje jedna P frakce, a tak zjistíme v jak velkém množství je zastoupena. Podle vlastností extrakčního činidla můžeme usoudit, jakou roli ta která frakce P v půdě hraje.

### 2.2.2. Rozlišované formy fosforu

Pomocí různých laboratorních extrakčních metod se nejčastěji stanovují tyto formy půdního P:

**Celkový (veškerý) P** nám podá informaci, v jakém množství se P v půdě vyskytuje (stanovení viz kap. 3.2.1.1.). Avšak již nevíme, v jaké podobě se P v půdě nalézá, v jakých koncentracích jsou jednotlivé formy zastoupeny a jaké mají vlastnosti.

**Oxalátový P ( $P_{ox}$ )** je forma P adsorbovaná na amorfni oxidy a hydroxidy Al a Fe, což jsou hlavní sloučeniny vázající P (Paulter a Sims 2000). Stanoví se metodou oxalátového výluhu (bližší postup viz kap 3.2.1.2.). Lze stanovit i **rozpuštěný reaktivní P v oxalátovém výluhu ( $RRP_{ox}$ )**. Jedná se pravděpodobně o část celkového P, která je pro rostliny lehce dostupná. Rostliny totiž také využívají vlastní organické látky jako jakási „extrakční činidla“ a nejsou závislé pouze na té části P, která se jednoduše rozpustí ve vodě (Fransson a kol. 2004). Extrakční činidlo zvolené pro tuto metodu je směs kyseliny šťavelové a šťavelanu amonného (Wolf a Baker 1990), (bližší postup viz kap. 3.2.1.2.). Reaktivní P je tvořen zejména fosforečnany ( $P-PO_4$ ).

Zjištěním celkového **P ve vodném výluhu ( $P_{H_2O}$ )** získáme informaci o množství relativně mobilního P v půdě, jde pouze o P jednoduše vyluhovaný do vody. Také se můžeme přiblížit odpovědi na otázku, jaký podíl P je srážkami snadno vyplavován do povrchových vod. Součástí  $P_{H_2O}$  jsou především fosforečnany, rozpustný organicky vázaný P a jemné anorganické koloidy procházející filtrační membránou (Fuhrman a kol. 2005). Lze stanovit i **rozpuštěný reaktivní P ve vodném výluhu ( $RRP_{H_2O}$ )**, kdy jsou stanoveny převážně fosforečnany (bližší postup viz kap. 3.2.1.7.).

P extrahovatelný metodou **Mehlich III** (Mehlich 1984) je obecně využíván jako ukazatel dostupného P pro rostliny (Cassagne a kol. 2000). Z toho důvodu je to metoda často využívaná v zemědělské pedologii (Sharpley a kol. 2001). Extrahuje se za pomoci EDTA a kyseliny octové. Touto metodou lze stanovit i **rozpuštěný reaktivní P (RRP<sub>M</sub>)**, (bližší postup viz kap 3.2.1.6.).

P extrahovatelný metodou podle **Olsena** (Olsen a kol. 1954) je též všeobecně považován za ukazatel dostupného P pro rostliny (Cassagne a kol. 2000), avšak je dobře využitelný spíše pro půdy s vyšším pH (Huang a kol. 2012). Extrakce podle Olsena je také metodou využitelnou lépe v zemědělské pedologii. Stanoví se především rozpuštěný fosforečnan společně s velmi slabě vázaným P na Al a Fe. Extrakce provádí pomocí NaHCO<sub>3</sub> (Olsen a kol. 1954).

### 2.2.3. Frakcionace fosforu

Frakcionace jsou obecně založené na postupné extrakci vzorku za pomoci různých extrakčních činidel, kdy se extrahují části celkového P s postupně klesající reaktivností. Jinými slovy, extrakční činidla jsou vybírána tak, aby se postupně zvyšovala jejich schopnost reagovat se vzorkem a schopnost vyluhovat P. Zpravidla se mění jejich pH (Abdel-Satar a Sayed 2010; Chang a Jackson 1957; Hedley a kol. 1982; Fytianos a Kotzakioti 2000). U frakcionací využívaných pro studium půd se nejdůležitější otázkou stává, jaká frakce je dostupná pro rostliny. Při studiu jezerních sedimentů se řeší dostupnost pro řasy, u kterých je množstvím dostupného P kontrolován jejich růst (Dorich a kol. 1985).

Uznávanou a často používanou frakcionací je frakcionace podle **Psennera a Pucsko** (1988) využívaná např. ve studiích SanClements a kol. (2009 a 2010). Tato frakcionace je primárně využívána pro studium P v sedimentech. Frakcionace podle Psennera a Pucsko má podle způsobu provedení celkem pět až sedm kroků, při kterých se extrahuje pět různých forem P. Jaký P je při frakcionaci uvolněn a jaké má vlastnosti je uvedeno v tabulce 1. Průběh frakcionace, použitá extrakční činidla, množství a doba působení, jsou podrobněji probrány v kap. 3.2.1.3.

Tab. 1.: Typy P uvolněné při frakcionaci podle Psennera a Pucsko (1988) a jejich vlastnosti. Residual-P: zbytkový P získaný po mineralizaci zlyofilizovaných zbytků.

Název frakce	Typ extrahovaného P	Vlastnosti extrahovaného P
<b>H<sub>2</sub>O-P</b>	Volný P	Volně vázaný P
<b>BD-P</b>	Redoxně labilní P	P vázaný na povrchu hydroxidů kovů, hl. FeOH
<b>NaOH-P</b>	Neapatitový anorganický P	P vázaný na povrchu oxidů a hydroxidů kovů, Al
<b>HCl-P</b>	Apatitový P a P uvolněný rozpuštěním oxidů kovů	P vázaný na uhličitany a na Ca
<b>Residual-P</b>	Organický P a těžko přístupné sloučeniny P	Zbylý P, který se neuvolní předešlymi extrakčními činidly.

Často se lze setkat s frakcionacemi založenými na stejném principu, jako je frakcionace podle Psennera a Pucsko (1988), s modifikovanými dobami extrakce či koncentracemi činidel, např. v Abdel-Satar a Sayed (2010), Pardo a kol. (1998). Další využívanou frakcionací je metoda podle Hedleye a kol. (1982). Souhrn výsledků z mnoha studií využívající tuto metodu je uveden v Cross a Schlesinger (1995), dále např. Cassagne a kol. (2000), či Beck a Elsenbeer (1999). Další navrženou frakcionací je frakcionace podle Changa a Jacksona (1957), využita ve studii Sharpley a Smith (1985) a Williams a kol. (1967). Ačkoliv bylo vytvořeno již několik frakcionací získávajících různými postupy formy P, všechny metody spojuje nejčastěji pokládaná otázka: jaká část celkového P je dostupná pro rostliny.

### 2.3. Půdní hliník

Chemismus P je v acidifikovaných půdách úzce svázán s chemismem hliníku. Al tvoří 7% zemské kůry a je třetím nejhojnějším prvkem po kyslíku a křemíku. Al je sledován zejména pro jeho potenciální toxicitu. Protože se Al na Zemi vyskytuje v tak velkém množství, kořeny rostlin s ním přicházejí do kontaktu téměř neustále. Naštěstí se v rozmezí hodnot pH 6–8 většina Al vyskytuje v neškodné, nerozpustné formě. Al se v půdách nachází převážně v podobě hlinito-křemičitanů (kaolinit  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , albit  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , anortit  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), v hydroxy-síranových minerálech (bazalt,  $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ ; alunit,

$KAl_3OH(SO_4)_2$ ; jurbanit  $Al(OH)SO_4 \cdot H_2O$ ), v jednoduchém minerálu gibbsitu  $\gamma-Al(OH)_3$ , a v jílových materiálech (Kalff 2002; Schlesinger 1997). Se snižujícím se, či naopak zvyšujícím se pH jeho rozpustnost roste a nebezpečná je především iontová forma  $Al^{3+}$ , která se vyskytuje právě v kyselém prostředí (Obr. 2). Uvolňování Al do půdy závisí na stupni zvětrávání hornin s výskytem Al, které je významně urychleno působením kyselé depozice. Důvodem, proč se při působení kyselé depozice  $Al^{3+}$  z půd uvolní a dostává se tak do povrchových vod, je fakt, že pH půdních roztoků klesá a mobilizovaný  $Al^{3+}$  doprovází odtékající ionty  $SO_4^{2-}$  a  $NO_3^-$  a vyrovnává tak celkový neutrální náboj roztoků. Podobně jsou zvýšenou měrou vyplavovány i bazické kationty ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  a  $K^+$ ), což vede k jejich ochuzení v sorpčním komplexu půd a ztrátám těchto důležitých živin (Kalff 2002; Gensemer a Playle 1999).

Přítomnost toxické formy hliníku  $Al^{3+}$  v kyselých půdách způsobuje problémy pro zde rostoucí rostliny především v oblasti výživy, kdy výskyt Al inhibuje růst a obnovu jemných kořenů a příjem důležitých prvků (Gerke 1994). Pro rostliny je iontová forma  $Al^{3+}$  toxická již v mikromolárních koncentracích. Jedním z příkladů projevu toxicity je zabránění příjmu Mg kořenovým vlášením jehličnatých stromů, čímž se sníží jejich vitalita (de Wit a kol. 2001). de Wit a kol. (2010) zjistili nižší obsah potřebného Mg v jehlicích smrků. Aby se smrk vyhnul nejsilnějším vlivům toxického Al, koření v povrchových organických vrstvách půdy. Zde je totiž Al vázán na organické látky. Avšak nevýhodou je, že poté je smrk náchylnější k působení sucha (Šantrůčková a Vrba 2010). Jiné rostliny, jako například některé druhy pšenice a kukuřice, dokážou toxicitu Al potlačit uvolňováním organických kyselin z rhizosféry, které Al naváží do komplexních sloučenin. Jiné rostliny zase Al akumulují v listech a vytváří v nich komplexní sloučeniny Al s organickými kyselinami (Ma a kol. 2001).

Kromě rostlin se v půdě s přítomným Al musejí vypořádat i mikroorganismy. Negativní vliv Al na mikroorganismy se projevuje několika možnými způsoby. Al se například váže na molekuly DNA, do buněčných stěn a cytoplazmatických membrán (Garcidueñas Piña a Cervantes 1996). V membránách se Al naváže na proteinové přenašeče, které poté neplní svou funkci (Schroeder 1988). Al je mikrobiální buňkou přijat jako neznámá látka a uvnitř může mít vliv na probíhající metabolismus (Garcidueñas Piña a Cervantes 1996). Dochází například k navázání Al na enzym, popřípadě přímo na substrát. Dále se Al do buňky dostává místo potřebných mikroprvků, jako je hořčík. Al se totiž váže například na molekulu ATP až o sedm řádů pevněji než Mg. Inhibice dějů závislých na

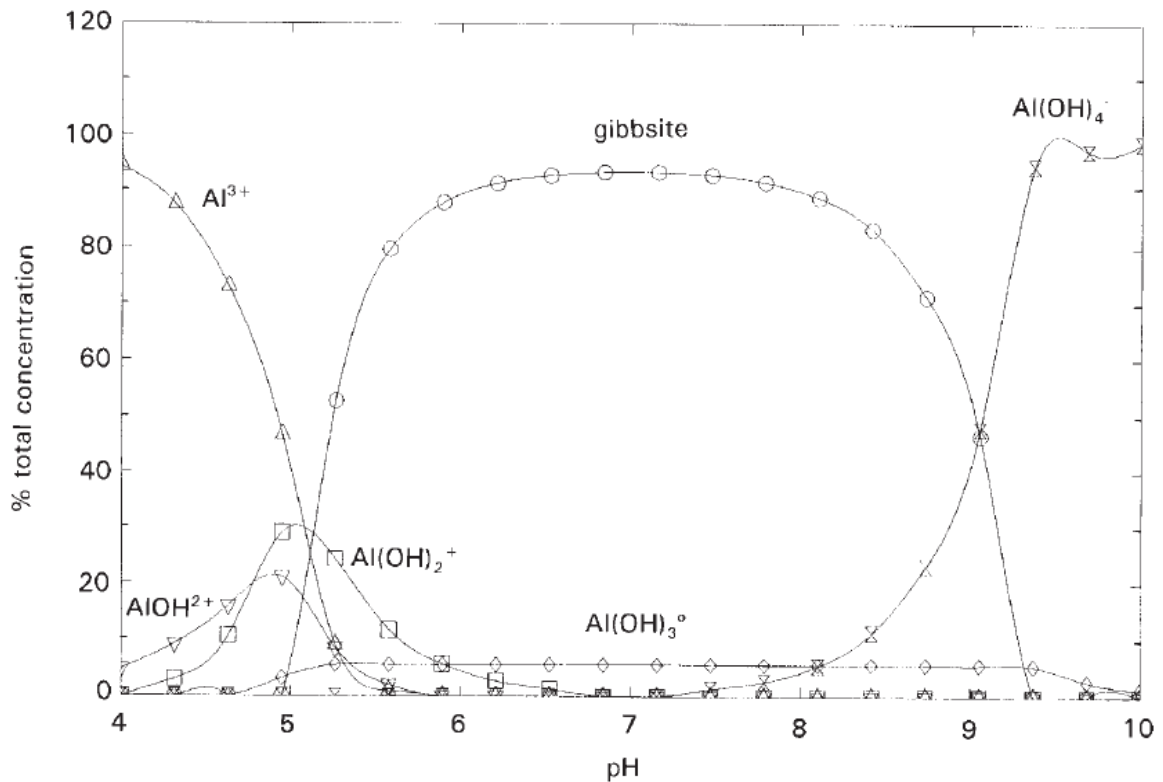
přítomnosti tohoto prvku může vést k fatálním následkům, jelikož Mg je zapotřebí pro mnohé biochemické a regulační procesy (MacDonald a Martin 1988).

Živočichům toxický Al způsobuje také problémy. Ve vodách způsobuje úhyn ryb, zooplanktonu a bentosu. Rybám se na žábrách sráží nerozpustný hydroxid  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , ve který se  $\text{Al}^{3+}$  při styku s žábrami mění, protože je zde vyšší pH než ve vodě samotné. Ryba poté nemůže dostatečně dýchat a zadusí se (Gensemer a Playle 1999).

### 2.3.1. Formy hliníku

Hliník se ve vodě a půdních roztocích vyskytuje v závislosti na pH v těchto formách:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , a  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Speciace forem Al ve vodě v závislosti na pH je znázorněno na obrázku 2 (Gensemer a Playle 1999).

Kromě hydroxykomplexů může Al tvořit komplexní sloučeniny s  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Si nebo rozpuštěnými organickými látkami (DOM, z anglického „dissolved organic matter“). Tím je sníženo množství iontových forem Al, které přichází do styku s buněčnými membránami organismů. Méně Al se pak také sráží a vytváří polymery, což opět sníží účinky na živé organismy, jako např. výše popsané srážení na žábrách ryb (Gensemer a Playle 1999). Za přítomnosti DOM se vytvoří komplex DOM-Al. Funkčními skupinami jsou především karboxylové kyseliny a fenolická OH skupina. Vytvoření tohoto komplexu je závislé na hodnotě pH, redoxním potenciálu a molárním poměru Al/organický uhlík. Pokud je poměr Al/organický uhlík nízký, vytvářejí se převážně rozpustné komplexy. Naopak pokud je tento poměr vyšší, zvyšuje se výskyt nerozpustných komplexů, čímž dojde k imobilizaci Al. Při nízkém pH zůstává Al volný (Jansen a kol. 2003). Mezi DOM patří huminové látky, což jsou přirozeně se vyskytující organické kyseliny a v přírodních vodách jsou považovány za nejdůležitější ligandy ve vytvářených komplexních sloučeninách (Gerke 1994). Přítomností huminových látek tak může být toxicita Al postupně snižována právě díky vytváření komplexních sloučenin (Thomas 1975). Avšak tyto sloučeniny mohou na sebe vázat také ještě fosforečnany a tím mají vliv na koncentraci fosforečnanů v půdním roztoku (Gerke 1992).



Obr. 2: Speciace forem Al ve vodě v závislosti na pH v rozmezí 4–10 (Gensemer a Playle 1999).

## 2.4. Půdní železo

Železo je esenciálním mikroprvkem pro výživu rostlin. Stejně jako Al, však hraje velkou roli v i chemismu P a koloběhy obou těchto prvků jsou v půdách úzce spjaty. Fe je z velké části zodpovědné za to, jaké množství P bude navázáno na povrchu půdních částic a kolik jej bude z povodí odtékat (Kalff 2002).

Fe také vytváří komplexy s rozpuštěnými organickými látkami DOM-Fe, jak bylo popsáno výše pro Al. Fe se váže s huminovými látkami do komplexních sloučenin, na stejném principu jako Al, ale v širší rozsahu pH (Hermann a Gerke 1992).



## 2.5. Propojení cyklu P, Al a Fe

Přítomnost Al a Fe velkou měrou ovlivňuje, kolik P se v půdě zadržuje. P se v půdě totiž často vyskytuje ve formě fosforečnanů adsorbovaných na sloučeniny Fe a Al, především pak oxidy a hydroxidy, díky jejich vysokému specifickému povrchu a kladnému náboji v kyselém prostředí, typickému pro půdní roztoky (Pitter 1999; Sparks 2003). V kyselé půdě mohou navíc probíhat srážecí reakce fosforečnanů ionty Fe a Al. P je tak na půdu navázán a neodtéká se srážkovou vodou (Kalff 2002). O schopnosti půdy adsorbovat na svůj povrch fosforečnany vypovídá celková fosforečnanová sorpční kapacita. Udává maximální možné množství  $PO_4$ , jaké se může za daných fyzikálně chemických charakteristik (zejména teplota, pH, koncentrace organického uhlíku, koncentrace  $CaCO_3$  a oxidačně redukční potenciál) v půdě zadržet. Lze ji stanovit výpočtem z adsorpčních izoterem naměřených například metodou podle Yuana a Lavkulicha (1994) (kap 3.2.1.8. Stanovení celkové sorpční charakteristiky půd), případně ji lze vyjádřit pomocí empirických indexů. Porovnání indexů je uvedeno např. v McGehan a Lewis (2002), Pote a kol (1999) nebo Heckrath a kol. (2008), poslední studie se však věnuje pouze zemědělským půdám. Často využívaným indexem je DPS (z anglického „degree of P saturation“; rovnice 1) podle Schoumans (1995) a Schoumans a Groenendijk (2000), kde se využívají koncentrace RRP, Al a Fe stanovené v oxalátovém výluhu. Udává maximální koncentraci RRP, která se může na půdu adsorbovat.

$$DPS = RRP_{ox} / [0,5 \times (Al_{ox} + Fe_{ox})] \quad (1)$$

Pokud je tento DPS index roven jedné, je půda plně nasycena a žádné fosforečnany se již na ni nemohou adsorbovat. Je vhodný pro kyselejší půdy a nelze jej použít na půdy s vyšším pH, kdy vápenaté půdy přítomnými uhličitany mohou neutralizovat kyselé pH oxalátového činidla (Koopmans a kol. 2002; Zhang a kol. 2005). V jiném zavedeném indexu se využívají hodnoty z extrakce podle Mehlicha III (Sharpley 1995), který je vhodný spíše pro zemědělské půdy s vyšším pH (Heckrath a kol. 2008).

### 3. METODIKA

#### 3.1. Popis lokality

##### 3.1.1. Povodí šumavských jezer

Půdy v povodí šumavských jezer Plešného a Čertova jsou převážně podzoly – s přítomností vyběleného E horizontu (eluviální horizont) pod organickým A horizontem a s obohaceným horizontem B – nebo spodo-dystrické kambizemě. Značný podíl má relativně tenká vrstva slabě vyvinuté organické půdy, leptosol (Kopáček 2002 a, b). Půdy se v obou povodích počaly tvořit na konci posledního zalednění (Veselý 1996). Souhrn obecných vlastností půd z povodí jezer CT a PL je uveden v tabulce 2.

Tab. 2: Souhrn obecných vlastností půd z povodí šumavských jezer Plešného (PL) a Čertovo (CT) pro horizonty O, A a M. pH H<sub>2</sub>O: pH měřené v destilované vodě, pH CaCl<sub>2</sub>: pH měřené v 0.01 M CaCl<sub>2</sub>, KVK: kationtová výměnná kapacita.

	PL-O	PL-A	PL-M	CT-O	CT-A	CT-M
<b>pH H<sub>2</sub>O</b>	3,7 ± 0,2	3,6 ± 0,2	3,9 ± 0,4	3,7 ± 0,2	3,6 ± 0,2	3,95 ± 0,1
<b>pH CaCl<sub>2</sub></b>	3,2 ± 0,2	3,0 ± 0,16	3,1 ± 0,2	3,1 ± 0,3	3,0 ± 0,3	3,4 ± 0,2
<b>C organický, mmol g<sup>-1</sup></b>	35,6 ± 3,1	26,4 ± 8,7	7,3 ± 4	36,6 ± 2,7	9,74 ± 8,56	9,6 ± 6,1
<b>N organický, mmol g<sup>-1</sup></b>	1,31 ± 0,11	0,98 ± 0,27	0,28 ± 0,14	1,38 ± 0,08	0,37 ± 0,32	0,5 ± 0,36
<b>KVK, µeq g<sup>-1</sup></b>	305 ± 36,5	280 ± 70	115 ± 33	262 ± 34,3	284 ± 51	130 ± 32

##### 3.1.2. Alpínská jezera a jejich povodí

Vzorky alpínských půd byly odebrány ve Vysokých Tatrách a v tyrolských Alpách. Ve Vysokých Tatrách v povodích jezer Vyšné Temnosmrečinské, Vyšné Terianské, Horné Roháčské a Račkové. Geologický podklad tvoří žuly, ruly a svory. V povodích se nacházejí suché, alpínské louky místy s výskytem borovice kleče (*Pinus mugo*) do 1800 m. n. m. Půdy jsou podzolového typu s průměrnou hloubkou 0,45 m (Kopáček a kol. 2005).

Vzorky z tyrolských Alp byly odebrány v povodí jezera Goseköllesee. Jezero je nad hranicí lesa, jeho podloží tvoří žuly, ruly a amfibolity a většinu povodí pokrývá skála a morény, zatímco půdy o hloubce 27–66 cm, převážně podzolového typu tvoří pouze 10 % plochy povodí (Kaňa a kol. 2011). Souhrn obecných vlastností alpinských půd je uveden v tabulce 3. Polohy všech studovaných lokalit jsou uvedeny v tabulce 4.

Tab. 3: Souhrn obecných vlastností půd z povodí alpinských jezer. pH H<sub>2</sub>O: pH měřené v destilované vodě, pH CaCl<sub>2</sub>: pH měřené v 0.01 M CaCl<sub>2</sub>, KVK: kationtová výměnná kapacita.

	<b>Alpinské půdy</b>
<b>pH H<sub>2</sub>O</b>	4,43 ± 0,30
<b>pH CaCl<sub>2</sub></b>	3,83 ± 0,36
<b>C organický, mmol g<sup>-1</sup></b>	7,84 ± 5,46
<b>N organický, mmol g<sup>-1</sup></b>	0,41 ± 0,28
<b>KVK, µeq g<sup>-1</sup></b>	116 ± 44

Tab. 4: Zeměpisné polohy zkoumaných povodí.

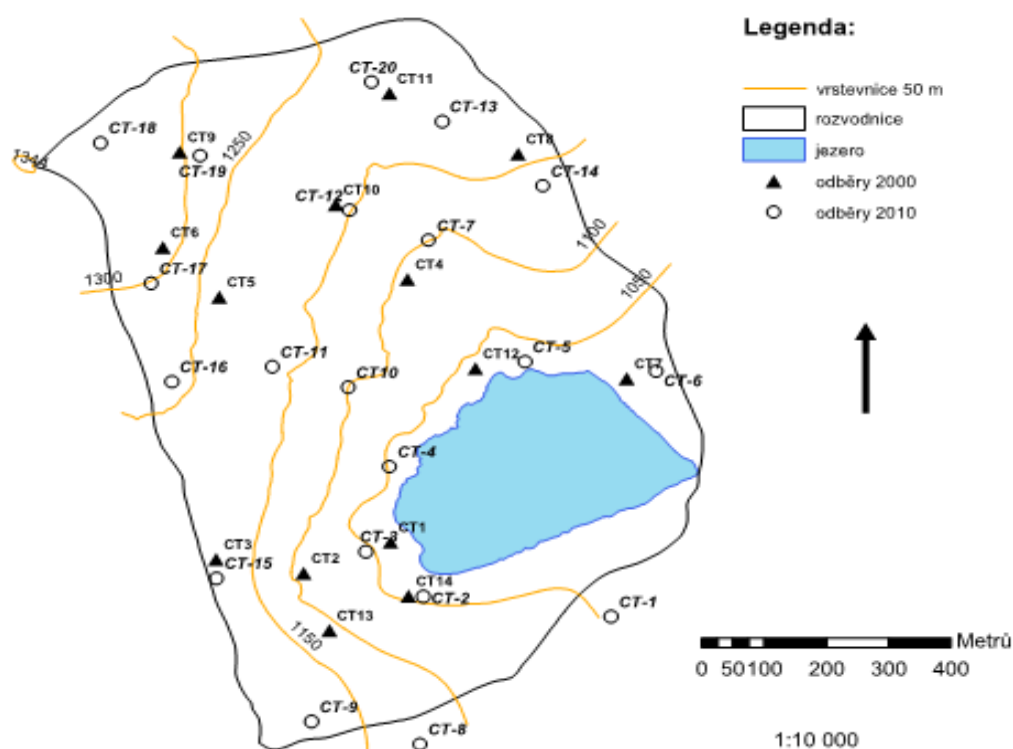
<b>Lokalita</b>	<b>Nadmořská výška m. n. m</b>	<b>Souřadnice</b>
<b>Šumava: Plesné jezero</b>	1090-1378	48°77'52"–48.77'67" SŠ, 13°86'80"–13°85'47" VD
<b>Čertovo jezero</b>	1028-1343	49°17'54"–49.16'27" SŠ, 13°19'90"–13°19'93" VD
<b>Vysoké Tatry</b>	1725-2370	49°10'–49°20' SŠ, 19° 35'–20° 20' VD
<b>Alpy: Goseköllesee</b>	2417-2500	47°13'46" SŠ, 11°00'51" VD

### 3.2. Odběry a analýzy vzorků půdy

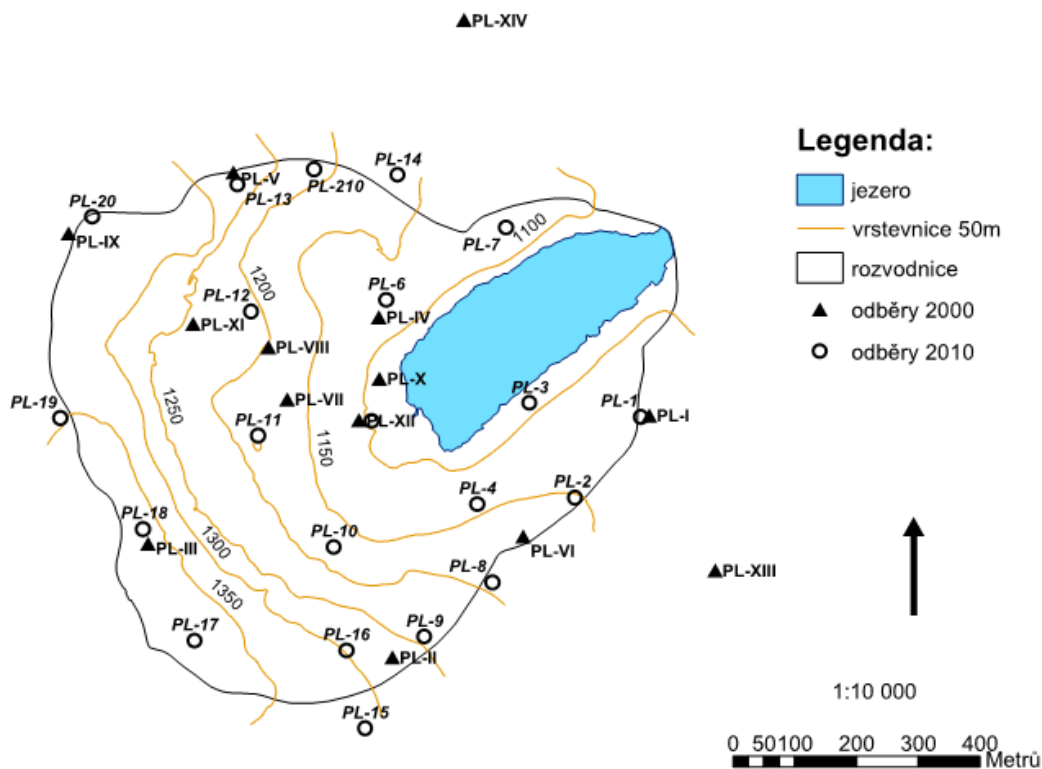
Vzorky pro vyhodnocení chemismu půd z povodí CT a PL byly odebrány podle metody uváděné v Kopáček a kol. (2002a, b). Nejprve byly vykopány sondy o rozměrech přibližně 0,5m × 0,5m, všechny rozměry sondy byly zaznamenány. V roce 2000–2001 byla v kopaných sondách odebrána všechna půda z jednotlivých půdních horizontů (O – opad, A – humus a všechny existující odlišitelné minerální horizonty) a v roce 2010 byla odebrána veškerá půda z horizontů O, A a prvních 10 cm minerálního horizontu. Umístění kopaných

sond je znázorněno na obrázcích 3 a 4. Alpínské půdy z roku 2000 byly odebrány stejným způsobem jako šumavské vzorky z roku 2000–2001 (Kaňa a kol. 2011).

Úprava půdních vzorků pro chemické rozborů byla prováděna podle normy ČSN ISO 11464 (Zbírál 2002). Půda byla po jednotlivých horizontech zvážena, poté byla sušena na vzduchu mezi dvěma listy filtračního papíru po dobu přibližně tří týdnů při laboratorní teplotě. Dále byla proseta přes 2 mm síto, a tak byly odděleny větší částice skeletu. Chemické analýzy půd byly prováděny v sušené jemnozemi (frakce půdy < 2 mm), část analýz pak v jemnozemi namleté v kulovém mlýně.



Obr. 3: Povodí CT s označenými místy odběrů vzorků půdy z povodí v letech 2000 a 2010 (autor: Jan Turek).



Obr. 4: Povodí PL s označenými místy odběru vzorků půdy z povodí v letech 2000 a 2010 (autor: Jan Turek).

### 3.2.1. Chemické analýzy

#### 3.2.1.1. Stanovení celkového P, Al a Fe v půdě

Celkový obsah P, Al a Fe byl stanoven ze sušených půdních vzorků (navážka 20-40 mg) po mineralizaci s kyselinami  $\text{HNO}_3$  (0,5 ml  $\text{HNO}_3$ , 115 °C do odpaření) a  $\text{HClO}_4$  (1 ml  $\text{HClO}_4$ , 170 °C, 2 hodiny) a po hydrolyze zředěných vzorků (20 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 100 °C, 1 hodina). Poté bylo postupně provedeno kolorimetrické stanovení P, Al a Fe pomocí absorpční spektrofotometrie. Pro zjištění koncentrace sledovaných prvků byly změřeny koncentrace vzniklých sloučenin, a to fosfoantimonylomolybdenanové modři pro P, komplexu Fe s KSCN a komplexu Al s pyrokatecholovou violetí (Kopáček a kol. 2001).

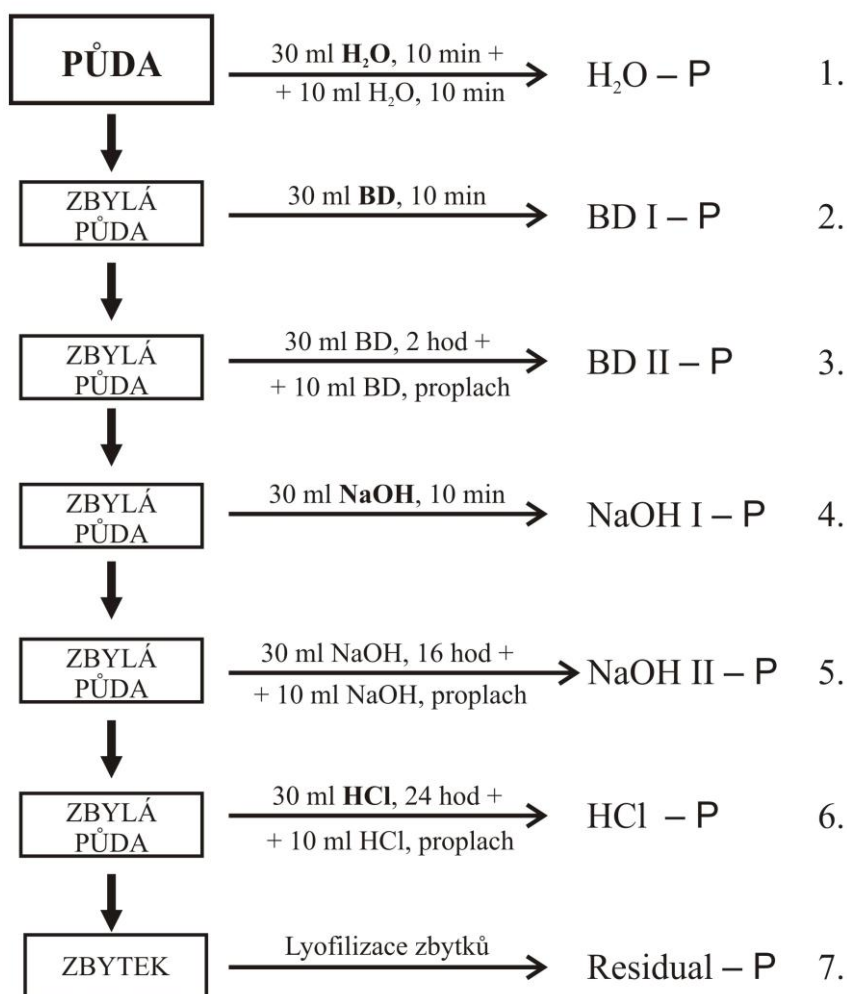
### 3.2.1.2. Šťavelanový (oxalátový) výluh

Stanovení bylo založeno na trojitě extrakci na vzduchu sušených půdních vzorků (navážka 0,5 mg) extrakčním činidlem složeným ze směsi kyseliny šťavelové (0.2M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) a šťavelanu amonného [0.2M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] o výsledném pH=3. Extrakce byla prováděna s celkem 50 ml extrakčního činidla ve třech krocích: po dobu 1 hodiny s 20 ml činidla, podruhé po dobu 1 hodiny s 15 ml činidla a potřetí po dobu 12 hodin s 15 ml činidla. Mezi jednotlivými extrakcemi byly vzorky centrifugovány (4 000 otáček, 30 min), jednotlivé podíly byly slity a přefiltrovány přes skleněný filtr Macherey-Nagel o porozitě 0,4 μm. Zfiltrovaný výluh (2 ml) byl mineralizován HNO<sub>3</sub> a HClO<sub>4</sub> a koncentrace P, Al a Fe byly stanoveny kolorimetricky absorpční spektrofotometrií podobně jako u pevných vzorků (Kopáček a kol. 2001). V oxalátovém výluhu byl dále stanovení reaktivní rozpuštěný P (RRP<sub>ox</sub>) kolorimetricky metodou podle Wolfa a Bakera (1990).

### 3.2.1.3. Frakcionace podle Psennera a Pucsko (1988)

Jednotlivá extrakční činidla postupně extrahují frakce P podle schopnosti P reagovat s daným činidlem za předepsaných podmínek. Sušený půdní vzorek (navážka 0,25 g) byl postupně extrahován činidly v následujícím pořadí: destilovaná voda (H<sub>2</sub>O), směsné činidlo BD (0,1 mol l<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 0,1 mol l<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>), hydroxid sodný (1 mol l<sup>-1</sup> NaOH) a kyselina chlorovodíková (0,5 mol l<sup>-1</sup> HCl). Použitá extrakční činidla, množství a doba působení jsou znázorněny ve schématu (Obr. 5). Mezi jednotlivými extrakcemi byla provedena centrifugace (1100 g, cca 15 min) a extrakty byly vždy postupně přefiltrovány přes skleněný filtr s porozitou 0,4 μm do lahvíček. Poslední frakcí je mineralizace části zlyofilizovaných zbytků (navážka 8–10 mg v paralelních opakováních) kyselinou HNO<sub>3</sub> a HClO<sub>4</sub> (Kopáček a kol. 2001). Použité schéma frakcionace je metodika zavedená na Hydrobiologickém ústavu BC AV ČR (Borovec a Jan, osobní sdělení) a vychází z původní metody dle Psenner a Pucsko (1988), která byla rozšířena o dva kroky spočívající v opakované extrakci sedimentu činidly BD a NaOH. Zatímco první extrakce trvá pouze 10 minut, opakovaná extrakce stejným činidlem pak trvá 2 hodiny v případě BD činidla a 16 hodin v případě NaOH. Modifikace metody je založena na kinetice rozpouštění různých krystalických minerálů Fe a Al. Zatímco během 10 minut se rozpouští většina amorfních hydratovaných oxidů Fe v BD frakci a Al v NaOH frakci, ve zbývajícím čase se rozpouští více stabilní krystaličtější oxidy s malou sorpční schopností pro P. Pro každou frakci byly

namíchány čtyři vzorky se samotným extrakčním činidlem a standardy P, Fe a Al s postupně se zvyšující koncentrací, aby byla vytvořena kalibrační křivka potřebná k měření. Poté již všechny vzorky (extrahované vzorky, standardy i pevné zbytky) byly zmineralizovány a hydrolyzovány. Koncentrace celkového P, Fe a Al byly stanoveny kolorimetricky pomocí analyzátoru FIA (z anglického „flow injection analyzer“: Lachat quickchem 8500). Reaktivní rozpuštěný P (RRP) byl stanoven přímo v extraktech bez mineralizace vzorků. Data byla zpracována v programu Omnion.



Obr. 5: Schéma použité frakcionace dle Psenner a Pucsko (1988) s použitou modifikací metodiky Hydrobiologického ústavu BC AV ČR v. v. i.

#### 3.2.1.4. *Celkový rozklad vzorku směsí minerálních kyselin*

Celkový rozklad vzorku směsí minerálních kyselin ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  a  $\text{HF}$ ) byl proveden dodavatelsky v laboratořích České geologické služby, Praha. Tato metoda rozkládá i hlinitokřemičitany a stanovuje celkové obsahy prvků v pevných materiálech. Koncentrace P, Al a Fe v mineralizátu byly stanoveny atomovou absorpční spektrometrií.

#### 3.2.1.5. *Extrakce směsným roztokem citronanu a dithioničitanu*

Stanovení bylo založeno na trojitě extrakci na vzduchu sušených půdních vzorků (navážka 0,5 g) extrakčním činidlem citronanu a dithioničitanu sodného [ $0.09 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  +  $0.57 \text{ M Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] (Kaňa a kol. 2011). Extrakce i následné stanovení uvolněného Al a Fe bylo provedeno obdobně jako v oxalátovém výluhu (kap. 3.2.1.2.).

#### 3.2.1.6. *Extrakce podle Mehlicha III*

Stanovení P podle Mehlicha III (Mehlich 1984) bylo provedeno extrakcí sušené jemnozemně (< 2 mm) po dobu 5 minut činidlem Mehlich III v poměru 1:10. Činidlo bylo připraveno rozpuštěním 20 g dusičnanu amonného, 4 ml  $\text{NH}_4\text{F}$  + EDTA, 11,5 ml kyseliny octové a 0,825 ml kyseliny dusičné v 1 litru destilované vody. pH extrakčního roztoku bylo 2,5. V centrifugovaném a zfiltrovaném extraktu byl stanoven RRP kolorimetricky absorpční spektrofotometrií (Murphy a Riley 1962).

#### 3.2.1.7. *P stanovený ve vodném výluhu*

Extrakce byla prováděna z vlhkých půdních vzorků při poměru půda: voda 1:10 po dobu 1 hodiny. Po extrakci byly vzorky centrifugovány a zfiltrovány přes skleněný filtr o porozitě 0,4  $\mu\text{m}$ . V extraktu byl stanoven jak celkový P ve vodném výluhu ( $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ ), tak rozpuštěný reaktivní P ( $\text{RRP}_{\text{H}_2\text{O}}$ ).



### 3.2.1.8. Stanovení celkové sorpční charakteristiky půd

Celkové sorpční charakteristiky byly stanoveny metodou podle Yuana a Lavkulicha (1994). Osm na vzduchu sušených půdních vzorků (navážka 1 g) bylo třepáno po dobu 24 hodin při 25 °C s 30 ml 0.002 M CaCl<sub>2</sub> společně s 0 až 6.46 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> při původním pH půdy. Poté byly vzorky centrifugovány po dobu 15 minut a přefiltrovány přes skleněný filtr Macherey-Nagel o porozitě 0,4 μm. Koncentrace PO<sub>4</sub>-P v supernatantu byla stanovena metodou podle Murphy a Riley (1962) jako rozpuštěný reaktivní P. Rozdíl mezi původní a získanou koncentrací RRP byl použit k výpočtu množství PO<sub>4</sub>-P adsorbovaného půdou. Tyto hodnoty byly použity pro konstrukci Langmuirovy izotermy, z níž byla vypočítána sorpční maxima podle Yuan a Lavkulich (1994). Celková sorpční kapacita pro každý vzorek byla vypočítána jako suma sorpčního maxima a naměřeného RRP<sub>ox</sub> (Yuan a Lavkulich 1994).

### 3.2.2. Analyzované půdní vzorky

Metodou celkového stanovení koncentrace s HClO<sub>4</sub> a oxalátovým výluhem byly stanovovány šumavské vzorky odebrané roku 2010. S těmito vzorky byly porovnávány půdní vzorky odebírané v letech 2000–2001 ze stejných povodí a horizontů. Pro jednoduchost jsou dále v této práci tyto půdy označovány jako pocházející z roku 2000. Hodnoty byly použity z databanky Hydrobiologického ústavu AV ČR, v. v. i.

Pro metodu frakcionace byly využity vzorky z šumavských lesních půd a alpinských půd odebrané mezi obdobími 2000–2001 (opět pro jednoduchost označeny jako půdy z roku 2000). Frakcionace je v této práci srovnávána s metodami (1) celkové stanovení koncentrace s HClO<sub>4</sub>, (2) oxalátový výluh, (3) extrakce podle Mehlich III, (4) extrakce citonem dithioničitanem, (5) celkový rozklad vzorku směsí minerálních kyselin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> + HF a (6) celková sorpční kapacita. Výsledky z těchto extrakčních metod, odpovídající stejným půdám analyzovaným frakcionací, byly použity z databanky Biologického centra AV ČR, v. v. i. Z tohoto srovnávání frakcionace s ostatními analýzami byly vyloučeny vzorky (případně některý z prvků), u nichž byl součet koncentrací získaných ve všech frakcionačních krocích o 30 % vyšší či nižší než celkové koncentrace změřené v pevných vzorcích (Příloha II). Čísla vyloučených vzorků jsou vždy uvedena u příslušného statistického testu. Počet pro tuto práci analyzovaných půdních vzorků pro jednotlivé metody je uveden v tabulce 5.

Tab. 5: Počet půdních vzorků analyzovaných v této práci.

Metoda	Počet analyzovaných vzorků				
	Šumava O (CT, PL)	Šumava A (CT, PL)	Šumava M (CT, PL)	Alpinské A	Alpinské M
<b>Celk. stanovení (HClO<sub>4</sub>)</b>	21, 20	21, 20	10, 16	–	–
<b>Oxalátový výluh</b>	21, 20	21, 20	10, 16	–	–
<b>Frakcionace</b>	–	3	9	8	6

### 3.2.3. Statistické zpracování dat

Statistická hodnocení byla provedena v programu STATISTICA 9. Pro porovnání vybraných charakteristik chemismu půd pro povodí PL a CT mezi roky 2000 a 2010 a pro porovnání zastoupení jednotlivých frakcí ve frakcionaci byl použit neparametrický Mann-Whitney test, jelikož ne všechny soubory dat měly normální rozdělení a skupiny porovnávaných hodnot neměly vždy stejný počet dat. Hladina významnosti testu byla stanovena na hladině  $p = 0,05$ . Pro popis vztahů mezi různými charakteristikami půd byla použita korelační analýza.

## 4. VÝSLEDKY

### 4.1. Obsah P, Al a Fe v půdách povodí šumavských jezer

Složení půd odebraných v roce 2010 v povodích šumavských jezer PL a CT se lišilo v řadě chemických parametrů. Půdy v povodí CT obsahovaly v průměru vyšší koncentrace Al a Fe ve všech půdních horizontech (O, A, M). Například v horizontech O a A půd povodí CT byly zjištěny průměrné koncentrace Fe 64,5 a 168 mmol kg<sup>-1</sup>, v PL byly průměrné koncentrace Fe v těchto horizontech jen 44,4 a 56,1 mmol kg<sup>-1</sup>. Koncentrace forem P byly také vyšší v půdách povodí CT, s výjimkou P<sub>ox</sub> v horizontu O. Průměrné koncentrace P<sub>celk</sub>, P<sub>ox</sub> a RRP<sub>ox</sub> v horizontu O v půdách povodí CT byly 29,7, 7,85 a 3,89 mmol kg<sup>-1</sup> a v půdách povodí PL 27,7, 7,94 a 3,84 mmol kg<sup>-1</sup>. V horizontu A byly průměrné koncentrace P<sub>celk</sub>, P<sub>ox</sub> a RRP<sub>ox</sub> v půdách povodí CT 37,4, 15,7 a 3,38 mmol kg<sup>-1</sup> a v půdách povodí PL 23,2, 8,44 a 2,75 mmol kg<sup>-1</sup>. Souhrn hodnot je uveden v tabulkách 6 a 7. Kompletní přehled koncentrací pro všechny měřené vzorky je uveden v příloze (Příloha I).

Tab. 6: Koncentrace forem P, celkového Al a Fe, Al<sub>ox</sub> a Fe<sub>ox</sub> v půdách povodí Plešného jezera v roce 2010. Koncentrace byly měřeny v 21 půdních profilech z A a O horizontů a v 10 půdních profilech z minerálních horizontů (M). SD: směrodatná odchylka.

<b>Horizont</b>	<b>P</b> mmol kg <sup>-1</sup>	<b>P<sub>ox</sub></b> mmol kg <sup>-1</sup>	<b>RRP<sub>ox</sub></b> mmol kg <sup>-1</sup>	<b>Al</b> mmol kg <sup>-1</sup>	<b>Al<sub>ox</sub></b> mmol kg <sup>-1</sup>	<b>Fe</b> mmol kg <sup>-1</sup>	<b>Fe<sub>ox</sub></b> mmol kg <sup>-1</sup>
<b>PL O</b>							
Rozpětí	12,2–39,8	4,35–15,3	2,26–5,81	26,0–316	11,9–294	21,2–65,4	13,3–43,2
Průměr	27,7	7,94	3,84	107	56,7	44,4	25,9
SD	5,55	2,70	1,05	76,4	67,1	12,5	8,07
Medián	27,24	7,94	3,84	84,4	29,9	42,6	24,4
<b>PL A</b>							
Rozpětí	14,7–43,1	2,84–23,8	1,30–6,06	83,3–520	29,2–316	33,3–95,5	15,1–82,0
Průměr	23,2	8,44	2,75	234	106	56,1	32,7
SD	6,53	5,72	1,13	112	81,9	13,9	15,1
Medián	21,9	6,55	2,34	193	69,3	57,1	29,1
<b>PL M</b>							
Rozpětí	5,22–23,8	2,69–18,4	0,32–5,17	305–691	16,4–192	28,9–121	6,41–73,0
Průměr	14,2	7,71	1,83	434	70,5	59,4	33,6
SD	7,07	5,33	1,53	114	62,8	29,3	25,5
Medián	12,5	6,16	1,58	412	41,0	57,3	31,4

Tab. 7: Koncentrace forem P a celkového Al, Fe, Al<sub>ox</sub> a Fe<sub>ox</sub> v půdách povodí Čertova jezera v roce 2010. Koncentrace byly měřeny v 20 půdních profilech z A a O horizontů a v 16 půdních profilech z minerálních horizontů (M). SD: směrodatná odchylka.

Horizont	P mmol kg <sup>-1</sup>	P <sub>ox</sub> mmol kg <sup>-1</sup>	RRP <sub>ox</sub> mmol kg <sup>-1</sup>	Al mmol kg <sup>-1</sup>	Al <sub>ox</sub> mmol kg <sup>-1</sup>	Fe mmol kg <sup>-1</sup>	Fe <sub>ox</sub> mmol kg <sup>-1</sup>
<b>CT O</b>							
Rozpětí	21,8–37,3	3,95–12,8	2,95–5,28	62,3–412	17,3–187	32,9–142	8,47–66,9
Průměr	29,7	7,85	3,89	183	68,7	64,5	29,6
SD	3,93	2,30	0,68	90,6	41,1	25,7	12,6
Medián	29,0	7,11	3,73	162	70,6	59,0	27,4
<b>CT A</b>							
Rozpětí	17,5–59,5	3,55–32,6	1,49–7,84	130–849	16,8–330	53,1–378	15,0–302
Průměr	37,4	15,7	3,38	479	169	168	90,6
SD	11,0	8,08	1,54	204	87,2	83,2	66,3
Medián	37,2	15,2	2,77	446	159	148	79,7
<b>CT M</b>							
Rozpětí	10,6–70,1	3,06–46,2	0,61–19,6	594–1271	28,8–311	67,1–1198	34,7–610
Průměr	32,0	19,8	4,72	921	140	330	189
SD	17,6	13,1	5,04	180	74,2	277	164
Medián	30,0	15,2	2,64	269	145	269	152

#### 4.1.1. Porovnání chemismu půd v povodí šumavských jezer pro roky 2000 a 2010

Zjištěné chemické parametry půdních vzorků horizontů O a A odebraných v povodí PL v roce 2010 se statisticky průkazně nelišily ( $p > 0,05$ ) od hodnot naměřených ve vzorcích odebraných r. 2000. V půdách povodí PL nejbližší prokázání statisticky průkazného rozdílu ( $p = 0,057$ ) byly vyšší koncentrace RRP<sub>ox</sub> v horizontu A v roce 2010. I pro CT povodí byly rozdíly mezi chemickými charakteristikami půdních horizontů O a A mezi roky 2000 a 2010 statisticky neprůkazné ( $p > 0,05$ ). Srovnání sledovaných chemických parametrů mezi roky 2000 a 2010 je shrnuto v tabulce 8.

Při vzájemném porovnání povodí CT a PL, půdy v povodí CT obsahovaly v roce 2000 vyšší koncentrace všech forem P, Al i Fe. Statisticky průkazné rozdíly mezi povodími PL a CT pro rok 2000 byly zjištěny u všech měřených parametrů v horizontu A ( $p < 0,05$ ), s výjimkou  $Al_{ox}$ . V horizontu O nebyl nalezen rozdíl pouze u  $P_{ox}$  a  $Al_{ox}$ . Stejně srovnání bylo provedeno pro rok 2010. V tomto roce půdy v povodí CT stále obsahovaly vyšší koncentrace měřených chemických parametrů. Koncentrace P,  $P_{ox}$  a  $RRP_{ox}$  v O horizontech však byly v půdách obou povodí velice podobné, a tak rozdíl pro tyto parametry byl již oproti roku 2000 statisticky neprůkazný, podobně jako rozdíl v koncentracích  $RRP_{ox}$  horizontů A. Koncentrace  $P_{H_2O}$  a  $RRP_{H_2O}$  byly měřeny pouze pro rok 2010. Statisticky průkazně vyšší koncentrace  $P_{H_2O}$  a  $RRP_{H_2O}$  byly nalezeny jak v horizontu O, tak v horizontu A v povodí PL. Hodnoty hladin významnosti testu pro formy P jsou shrnuty v tabulce 8.

Tab. 8: Porovnání průměrných hodnot ( $\pm$  směrodatná odchylka) koncentrací  $P_{\text{celk}}$ ,  $P_{\text{ox}}$ ,  $RRP_{\text{ox}}$ ,  $RRP_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $Al_{\text{celk}}$ ,  $Fe_{\text{celk}}$ ,  $Al_{\text{ox}}$  a  $Fe_{\text{ox}}$  pro povodí Plešného a Čertova jezera v horizontech O a A z odběrů v letech 2000 a 2010. Ve spodní části tabulky jsou uvedeny hodnoty statistických hladin významnosti (Mann-Whitney test) pro srovnání koncentrací forem P v horizontech O a A mezi povodími PL a CT pro roky 2000 a 2010. Hladina významnosti byla stanovena pro  $p = 0,05$ . Statisticky průkazné testy jsou zvýrazněny červenou barvou.  $RRP_{\text{H}_2\text{O}}$  v roce 2000 nebyl stanoven.

	mmol kg <sup>-1</sup>	Horizont O		Horizont A	
		2000	2010	2000	2010
Plešné	$P_{\text{celk}}$	27,6 $\pm$ 2,70	27,7 $\pm$ 5,55	21,6 $\pm$ 8,97	23,2 $\pm$ 6,53
	$P_{\text{ox}}$	6,42 $\pm$ 1,17	7,94 $\pm$ 2,70	7,34 $\pm$ 5,67	8,44 $\pm$ 5,72
	$RRP_{\text{ox}}$	3,40 $\pm$ 0,60	3,84 $\pm$ 1,05	1,99 $\pm$ 0,61	2,75 $\pm$ 1,13
	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	–	0,87 $\pm$ 0,63	–	0,33 $\pm$ 0,21
	$RRP_{\text{H}_2\text{O}}$	–	0,78 $\pm$ 0,61	–	0,29 $\pm$ 0,19
	$Al_{\text{celk}}$	98,9 $\pm$ 28,5	107 $\pm$ 76,4	267 $\pm$ 98,9	234 $\pm$ 112
	$Al_{\text{ox}}$	39,5 $\pm$ 9,19	56,7 $\pm$ 67,1	79,4 $\pm$ 47,3	106 $\pm$ 81,9
	$Fe_{\text{celk}}$	39,0 $\pm$ 12,1	44,4 $\pm$ 12,5	54,1 $\pm$ 23,7	56,1 $\pm$ 13,9
	$Fe_{\text{ox}}$	19,8 $\pm$ 6,24	25,9 $\pm$ 80,7	26,1 $\pm$ 15,3	32,7 $\pm$ 15,1
Čertovo	$P$	31,2 $\pm$ 2,97	29,7 $\pm$ 3,93	32,2 $\pm$ 6,56	37,4 $\pm$ 11,0
	$P_{\text{ox}}$	7,68 $\pm$ 1,75	7,85 $\pm$ 2,30	13,0 $\pm$ 5,92	15,7 $\pm$ 8,08
	$RRP_{\text{ox}}$	4,20 $\pm$ 0,79	3,89 $\pm$ 0,68	5,15 $\pm$ 3,09	3,38 $\pm$ 1,54
	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	–	0,36 $\pm$ 0,49	–	0,13 $\pm$ 0,23
	$RRP_{\text{H}_2\text{O}}$	–	0,22 $\pm$ 0,39	–	0,06 $\pm$ 0,09
	$Al_{\text{celk}}$	187 $\pm$ 87,5	183 $\pm$ 90,6	573 $\pm$ 221	479 $\pm$ 204
	$Al_{\text{ox}}$	53,9 $\pm$ 33,6	68,7 $\pm$ 41,1	105 $\pm$ 40,1	169 $\pm$ 87,2
	$Fe_{\text{celk}}$	85,8 $\pm$ 37,9	64,5 $\pm$ 25,7	247 $\pm$ 138	168 $\pm$ 83,2
	$Fe_{\text{ox}}$	35,1 $\pm$ 18,8	29,6 $\pm$ 12,6	101 $\pm$ 57,0	90,6 $\pm$ 66,3
		Hladiny významnosti (p)			
Plešné versus Čertovo	$P_{\text{celk}}$	< 0,05	> 0,05	< 0,05	< 0,01
	$P_{\text{ox}}$	> 0,05	> 0,05	< 0,05	< 0,01
	$RRP_{\text{ox}}$	< 0,05	> 0,05	< 0,01	> 0,05
	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	–	< 0,01	–	< 0,01
	$RRP_{\text{H}_2\text{O}}$	–	< 0,01	–	< 0,01

## 4.2. Frakcionace půdního P, Al a Fe podle Psennera a Pucsko (1988)

V lesních i alpinských půdách bylo nejvíce fosforu extrahováno činidlem NaOH, a to jak RRP (v lesních půdách v horizontech A a M: 34 a 21 %; v alpinských půdách v horizontech A a M: 18 a 11 %), tak i VP (v lesních půdách v horizontech A a M: 22 a 11 %; v alpinských půdách v horizontech A a M: 21 a 15 %). Nejvíce Fe bylo extrahováno v BD frakci (v lesních půdách v horizontech A a M: 30 a 47 %; v alpinských půdách v horizontech A a M: 28 a 26 %). Nejvíce Al zůstávalo v lyofilizovaných zbytcích (v průměru 60–70 %). Avšak z činidel byl Al nejvíce extrahován za pomoci NaOH (v lesních půdách v horizontech A a M: 23 a 21 %; v alpinských půdách 11 % v horizontech A i M). Procentuální zastoupení frakcí je uvedeno v tabulce 9. Kompletní přehled koncentrací získaných z jednotlivých frakcí pro všechny analyzované půdy je uveden v příloze (Příloha II). Při porovnání lesních a alpinských půd byly pozorovány následující statisticky významné ( $p < 0,05$ ) rozdíly:

(1) Vyšší podíl RRP i VP extrahovaný pomocí HCl byl v alpinských půdách (RRP alpské půdy 11 % v A a 28 % v M horizontu, lesní půdy 0 % v A a 1 % v M horizontu; VP alpské půdy: 9 % v A a 10 % v M horizontu; lesní půdy: 1 % v A a 2 % v M horizontu).

(2) Vyšší podíl VP v lyofilizovaných zbytcích byl v lesních šumavských půdách (24 % v A a 25 % v M horizontu lesních půd oproti 11 % v A a 10 % v M horizontu alpinských půd).

(3) Vyšší podíl Al v H<sub>2</sub>O frakci byl v lesních půdách (2 % v A a 1 % v M horizontu lesních půd oproti 0 % v A i M horizontu alpinských půd).

(4) Vyšší podíl Fe v HCl frakci byl v lesních půdách (18 % v A a 20 % v M horizontu lesních půd oproti 7 % v A a 8 % v M horizontu alpinských půd).

(5) Vyšší podíl Fe v lyofilizovaných zbytcích byl v alpinských půdách (55 % v M horizontu alpinských půd oproti 27 % v M horizontu lesních půd).

(6) Vyšší podíl RRP v NaOH I frakci a zároveň nižší podíl NaOH II frakci byl v lesních půdách (NaOH I: 75 % v M horizontu lesních půd oproti 55 % v M horizontu alpinských půd; NaOH II: 1 % v horizontu M lesních půd oproti 7 % v horizontu M alpinských půd).

Statisticky průkazné rozdíly zjištěné pomocí neparametrického Mann-Whitney testu jsou uvedeny v tabulce 9. Graficky znázorněná procentuální zastoupení jednotlivých frakcí v půdách jsou uvedena v příloze (Příloha III).



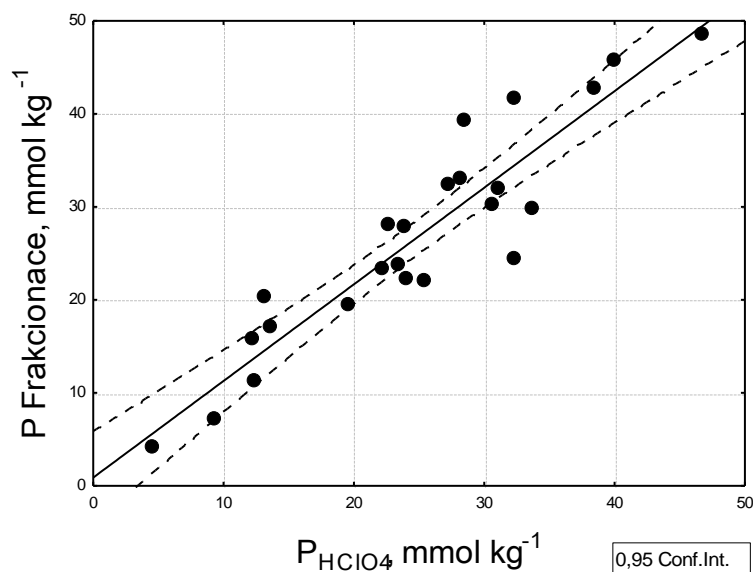
Tab. 9: Průměrné procentuální zastoupení RRP (rozpuštěný reaktivní P), VP (veškerý P), Fe a Al v jednotlivých frakcích pro šumavské lesní půdy a alpské půdy v horizontu A a M. Dále je uvedena hodnota hladiny významnosti pro Mann-Whitney test (MW-test) při porovnávání lesních a alpských půd. Statisticky průkazné testy jsou zvýrazněny červenou barvou. Koncentrace byly měřeny pro 12 lesních šumavských půd (3 z A a 9 z M horizontu) a 14 alpských půd (8 z A a 6 z M horizontu).

	Horizont	Typ půd	Název frakce						
			H <sub>2</sub> O	BD I	BD II	NaOH I	NaOH II	HCl	LZ
RRP	A	Lesní	16 %	17 %	17 %	31 %	19 %	0 %	–
		Alpské	8 %	9 %	9 %	50 %	13 %	11 %	–
		MW-test	> 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05	< 0,05	–
	M	Lesní	2 %	10 %	11 %	75 %	1 %	1 %	–
		Alpské	4 %	5 %	6 %	50 %	7 %	28 %	–
		MW-test	> 0,05	> 0,05	> 0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01	–
VP	A	Lesní	7 %	12 %	10 %	32 %	14 %	1 %	24 %
		Alpské	2 %	8 %	13 %	50 %	7 %	9 %	11 %
		MW-test	< 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05	< 0,01
	M	Lesní	3 %	7 %	4 %	57 %	2 %	2 %	25 %
		Alpské	1 %	4 %	11 %	60 %	4 %	10 %	10 %
		MW-test	> 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05	< 0,01	< 0,01
Fe	A	Lesní	1 %	12 %	18 %	8 %	9 %	18 %	34 %
		Alpské	0 %	13 %	15 %	6 %	13 %	7 %	46 %
		MW-test	< 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05	< 0,05	> 0,05
	M	Lesní	0 %	24 %	23 %	5 %	1 %	20 %	27 %
		Alpské	0 %	13 %	13 %	6 %	5 %	8 %	55 %
		MW-test	> 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05	< 0,05	< 0,05
Al	A	Lesní	2 %	3 %	1 %	11 %	12 %	5 %	66 %
		Alpské	0 %	7 %	10 %	10 %	1 %	4 %	68 %
		MW-test	< 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05
	M	Lesní	1 %	7 %	3 %	14 %	7 %	9 %	59 %
		Alpské	0 %	5 %	9 %	10 %	1 %	4 %	71 %
		MW-test	< 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05	> 0,05

#### 4.2.1. Srovnatelnost metody frakcionace s ostatními analýzami

##### 4.2.1.1. Fosfor

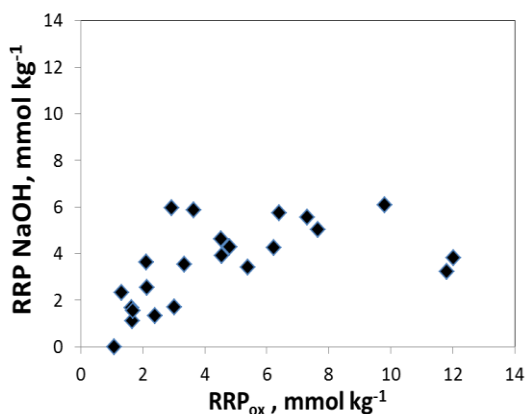
Součet koncentrací P ve všech frakcích odpovídal celkovým koncentracím P stanoveným po mineralizaci pevného vzorku s  $\text{HClO}_4$  (Obr. 6). Frakcionací bylo v průměru získáno  $108\% \pm 18\%$  P stanoveného v témže vzorku po mineralizaci s  $\text{HClO}_4$ .



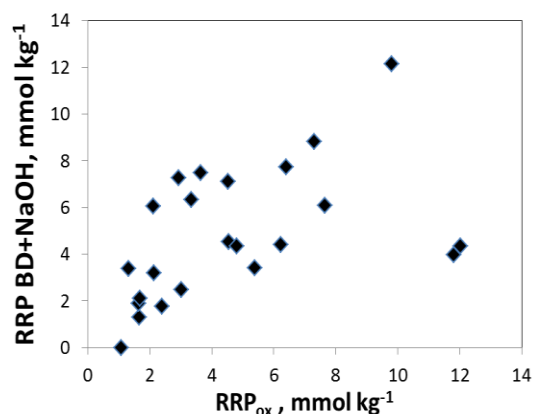
Obr. 6: Srovnání koncentrací P stanoveného po mineralizaci pevného vzorku s  $\text{HClO}_4$  a P získaného frakcionační metodou (vypočítán jako součet všech frakcí),  $r = 0,927$ ,  $p < 0,05$ ,  $n = 24$ . Z korelace byly vyloučeny vzorky č. 20 a 21 (Příloha 2).

RRP stanovený v oxalátovém výluhu ( $\text{RRP}_{\text{ox}}$ ) koreloval ( $p < 0,05$ ) s RRP stanoveném frakcionací, a to s těmito frakcemi:

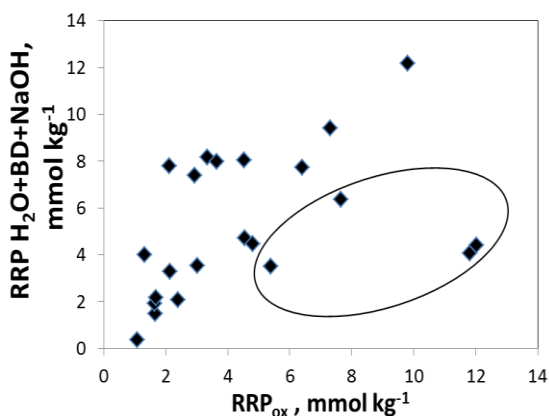
- a) Frakce NaOH celkem extrahovala 61 %  $\text{RRP}_{\text{ox}}$  (obr. 7).
- b) Součet frakcí NaOH a BD celkem extrahoval 84 %  $\text{RRP}_{\text{ox}}$  (obr. 8).
- c) Součet frakcí  $\text{H}_2\text{O}$ , BD a NaOH celkem extrahoval 89 %  $\text{RRP}_{\text{ox}}$  (obr. 9).
- d) Součet všech frakcí ( $\text{H}_2\text{O}$ , BD, NaOH a HCl) celkem extrahoval 100 %  $\text{RRP}_{\text{ox}}$  (obr. 10). Frakce HCl byla nezanedbatelná především u některých alpiských půd.



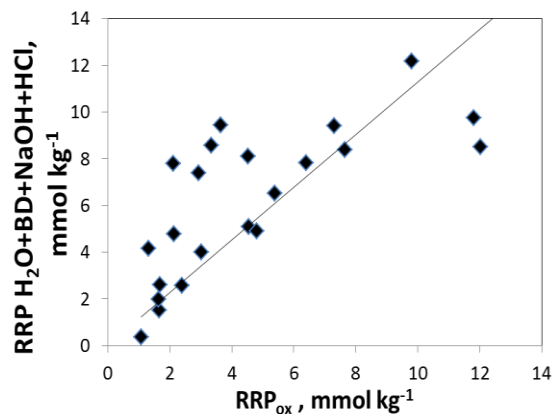
Obr. 7: Korelace mezi koncentrací  $RRP_{ox}$  a RRP v NaOH frakci (RRP NaOH).



Obr. 8: Korelace mezi koncentrací  $RRP_{ox}$  a RRP v BD a NaOH frakci (RRP BD + NaOH).

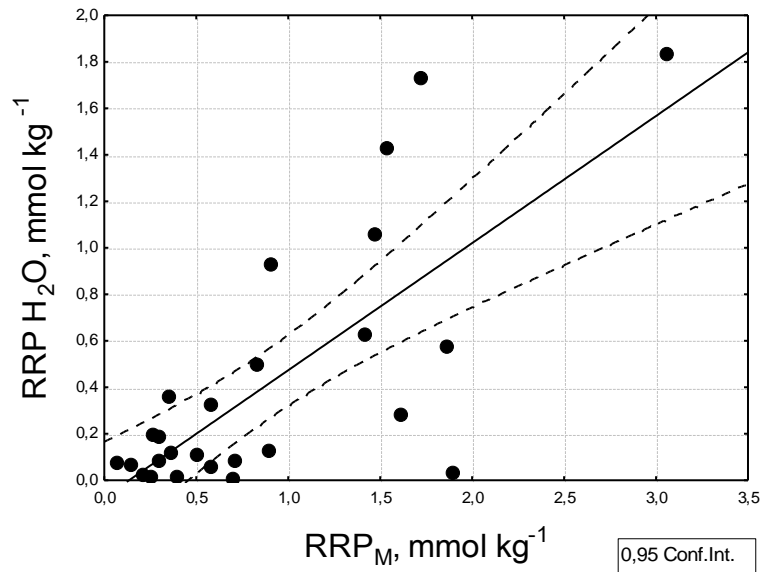


Obr. 9: Korelace mezi koncentrací  $RRP_{ox}$  a RRP v  $H_2O$ , BD a NaOH frakci (RRP  $H_2O$  + BD + NaOH). V elipse se nacházejí některé alpínské vzorky.



Obr. 10: Korelace mezi koncentrací  $RRP_{ox}$  a RRP z frakcionace, (RRP  $H_2O$  + BD + NaOH + HCl). Odlehlé alpínské vzorky v obr. 9 zde již dobře odpovídají celkové korelaci.

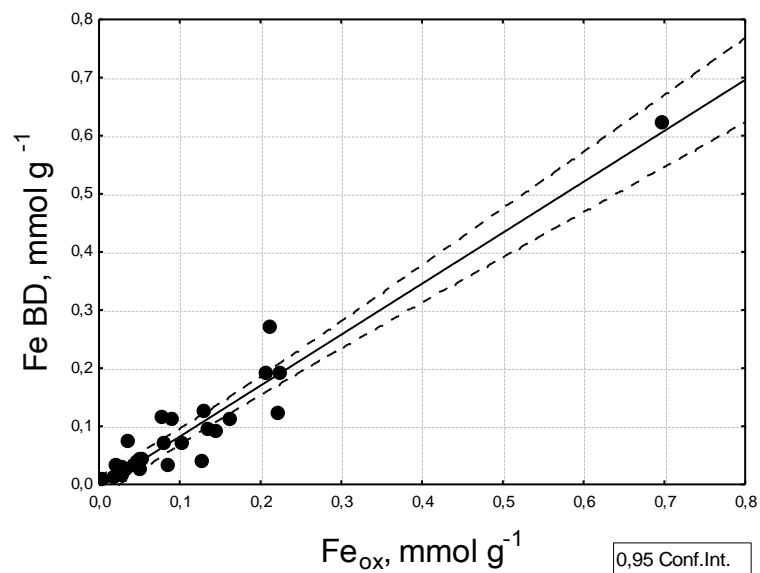
Koncentrace RRP získaného extrakcí podle Mehlicha III korelovala ( $p < 0,05$ ) s koncentrací RRP ve vodné frakci z frakcionace, tj. v prvním frakcionačním kroku. Frakce  $RRP_{H_2O}$  extrahovala přibližně 50 %  $RRP_M$  (Obr. 11).



Obr. 11: Korelace mezi koncentrací P získanou extrakcí podle Mehlicha III ( $RRP_M$ ) a  $RRP_{H_2O}$  extrahovaného vodou ( $RRP_{H_2O}$ ) v prvním frakcionačním kroku,  $r = 0,74$ ,  $p < 0,05$ ,  $n = 26$ .

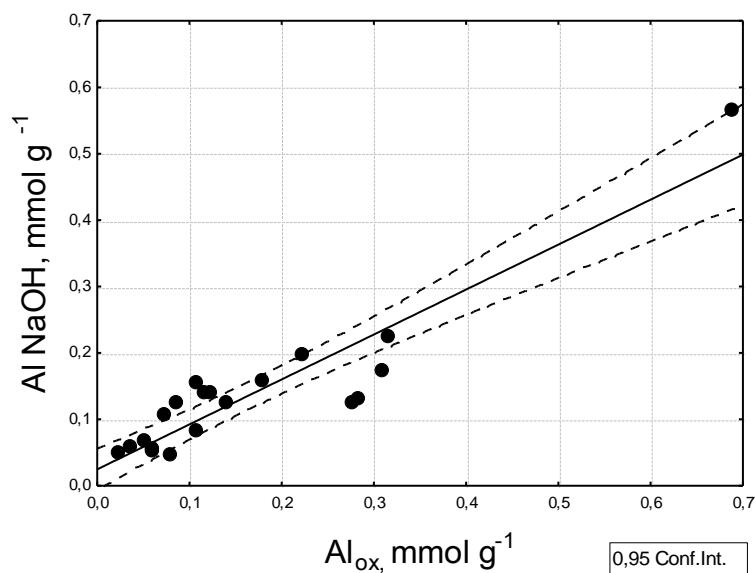
#### 4.2.1.2. Železo a hliník

Fe získaný oxalátovou metodou nejtěsněji ( $p < 0,05$ ) koreloval s Fe v BD frakcích (Obr. 12). Korelace s ostatními frakcemi nebyly průkazné.



Obr. 12: Korelace mezi  $Fe_{ox}$  a Fe extrahovaným v BD frakci (součet frakcí BD I a BD II),  $r = 0,962$ ,  $p < 0,05$ ,  $n = 26$ .

Al získaný z oxalátového výluhu nejtěsněji ( $p < 0,05$ ) koreloval s Al uvolněným během frakcionace NaOH extrakcí (Obr. 13). Korelace s ostatními frakcemi nebyly průkazné. Al v NaOH tvořil přibližně 74 %  $Al_{ox}$ .



Obr. 13: Korelace mezi  $Al_{ox}$  a Al extrahovaným v NaOH frakci (součet frakcí NaOH I a NaOH II),  $r = 0,925$ ,  $p < 0,05$ ,  $n = 20$ . Ze statistického zpracování byly vyloučeny vzorky 6, 15, 18, 21, 22 a 24.

#### 4.2.2. Vztah sorpčních charakteristik půd k různým extrakčním metodám

Celková sorpční kapacita půd pro fosforečnany ( $CSK-PO_4$ ) se pohybovala v rozsahu 0,014–0,14 mmol g<sup>-1</sup> s průměrnými hodnotami 0,048 mmol g<sup>-1</sup> pro lesní horizonty A, 0,061 mmol g<sup>-1</sup> pro lesní horizonty M, 0,051 mmol g<sup>-1</sup> pro alpínské horizonty A a 0,069 mmol g<sup>-1</sup> pro alpínské horizonty M. Při porovnání  $CSK-PO_4$  lesních a alpínských půd nebyl nalezen statisticky významný rozdíl ( $p > 0,05$ ). Statisticky významný rozdíl nebyl nalezen ani mezi horizonty A a M u šumavských či alpínských půd.

Celkovou sorpční kapacitu určovaly koncentrace Al a Fe stanovené různými metodami (Tab 10). Při stanovení Fe v oxalátovém výluhu, citranan dithioničitanovým činidlem a činidlem BD ve frakcionaci vyšly hodnoty koncentrací velice podobně. Tyto hodnoty byly ale přibližně třikrát nižší než koncentrace Fe stanovené z pevného vzorku po rozkladu minerálními kyselinami ( $HClO_4$  a směs  $H_2SO_4 + HNO_3 + HF$ ). Pro Al byly nalezeny podobné koncentrace při stanovení v oxalátovém výluhu, citranan

dithioničitánovým činidlem a činidlem NaOH ve frakcionaci. Při stanovení Al z pevného vzorku po mineralizaci s HClO<sub>4</sub> byly nalezeny přibližně pětinasobné hodnoty a nejvyšší hodnoty byly získány po celkovém rozkladu směsí H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> + HF, která uvolňuje i Al pevně vázaný v hlinitokřemičitanech (Tab. 10).

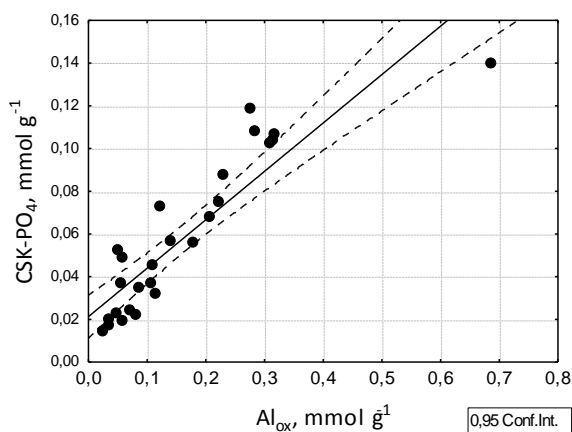
Tab. 10: Porovnání průměrných koncentrací ( $\pm$  směrodatná odchylka) pro Al a Fe při stanovení různými metodami.

<b>Metoda</b>	<b>Fe, mmol g<sup>-1</sup></b>	<b>Al, mmol g<sup>-1</sup></b>
<b>Oxalátový výluh</b>	0,12 $\pm$ 0,14	0,16 $\pm$ 0,14
<b>Citronan a dithioničitan</b>	0,16 $\pm$ 0,16	0,14 $\pm$ 0,13
<b>Frakcionace (Fe BD / Al NaOH)</b>	0,10 $\pm$ 0,12	0,14 $\pm$ 0,11
<b>HClO<sub>4</sub></b>	0,31 $\pm$ 0,28	0,84 $\pm$ 0,38
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> + HF</b>	0,31 $\pm$ 0,23	2,32 $\pm$ 0,56

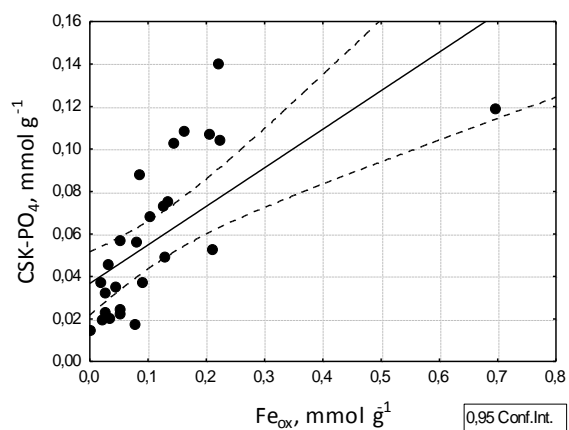
Pozitivní korelace byla nalezena mezi CSK-PO<sub>4</sub> a koncentracemi Al<sub>ox</sub> (Obr. 14), stejně jako koncentracemi Fe<sub>ox</sub> (Obr 15). Nejtěsnější korelace ( $r = 0,92$ ) byla prokázána mezi celkovou sorpční kapacitou a součtem koncentrací Al<sub>ox</sub>, a Fe<sub>ox</sub> (Obr. 16).

Pozitivní korelace byla též nalezena mezi CSK-PO<sub>4</sub> a koncentracemi Al<sub>cd</sub> (Obr. 17), stejně jako s koncentracemi Fe<sub>cd</sub> (Obr. 18) a se součtem obou koncentrací Al<sub>cd</sub> + Fe<sub>cd</sub> (Obr. 19). Nejslabší korelace ( $r = 0,62$ ) byla zjištěna mezi CSK-PO<sub>4</sub> a Fe<sub>cd</sub>, naopak nejtěsnější ( $r = 0,93$ ) mezi CSK-PO<sub>4</sub> a Al<sub>cd</sub>.

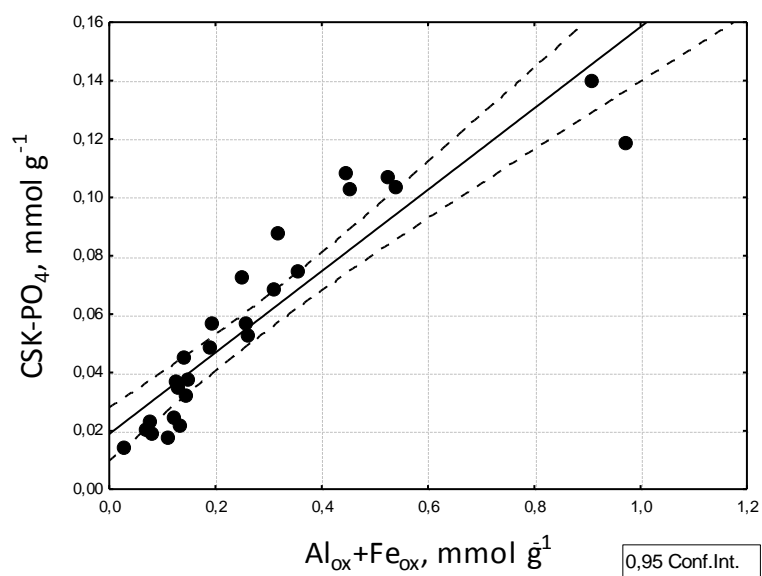
Významná pozitivní korelace ( $r = 0,85$ ) byla nalezena i pro závislost CSK-PO<sub>4</sub> na součtu koncentrací Al získaného v NaOH frakcích a Fe získaného v BD I frakci (Obr. 21). Tento výsledek byl očekáván vzhledem k těsné korelaci ( $r = 0,97$ ) mezi takto získanými koncentracemi Al a Fe a součtem koncentrací Al<sub>ox</sub> a Fe<sub>ox</sub> (Obr. 20).



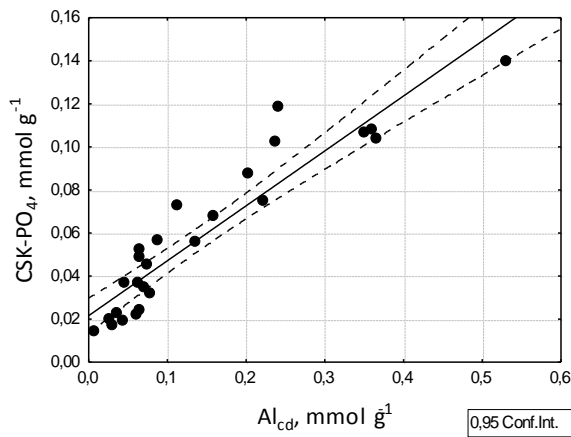
Obr. 14: Závislost celkové sorpční kapacity P (CSK-PO<sub>4</sub>) na koncentraci Al<sub>ox</sub>,  $p < 0,005$ ,  $r = 0,90$ ,  $n = 26$ .



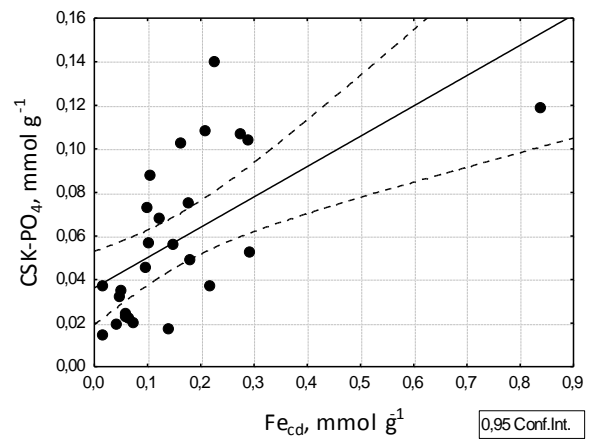
Obr. 15: Závislost celkové sorpční kapacity P (CSK-PO<sub>4</sub>) na koncentraci Fe<sub>ox</sub>,  $p < 0,005$ ,  $r = 0,67$ ,  $n = 26$ .



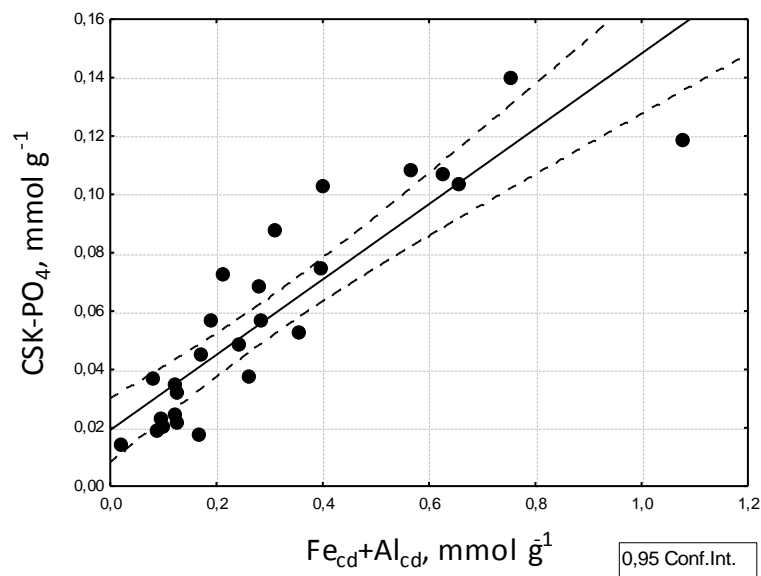
Obr. 16: Závislost celkové sorpční kapacity P (CSK-PO<sub>4</sub>) na součtu koncentrací Al<sub>ox</sub>, a Fe<sub>ox</sub> a celkovou sorpční kapacitou (CSK-PO<sub>4</sub>),  $p < 0,005$ ,  $r = 0,92$ ,  $n = 26$ .



Obr. 17: Závislost celkové sorpční kapacity P (CSK-PO<sub>4</sub>) na koncentraci Al<sub>cd</sub>,  $p < 0,005$ ,  $r = 0,93$ ,  $n = 26$ .

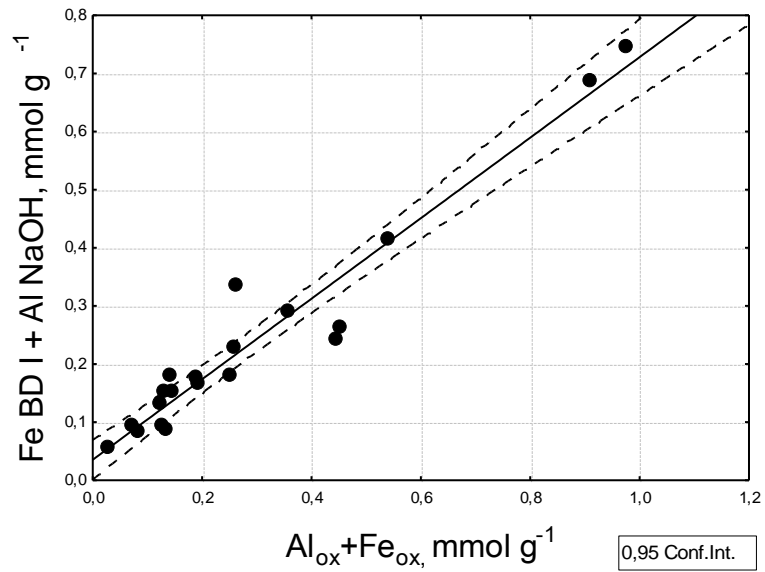


Obr. 18: Závislost celkové sorpční kapacity P (CSK-PO<sub>4</sub>) na koncentraci Fe<sub>cd</sub>,  $p < 0,005$ ,  $r = 0,62$ ,  $n = 26$ .

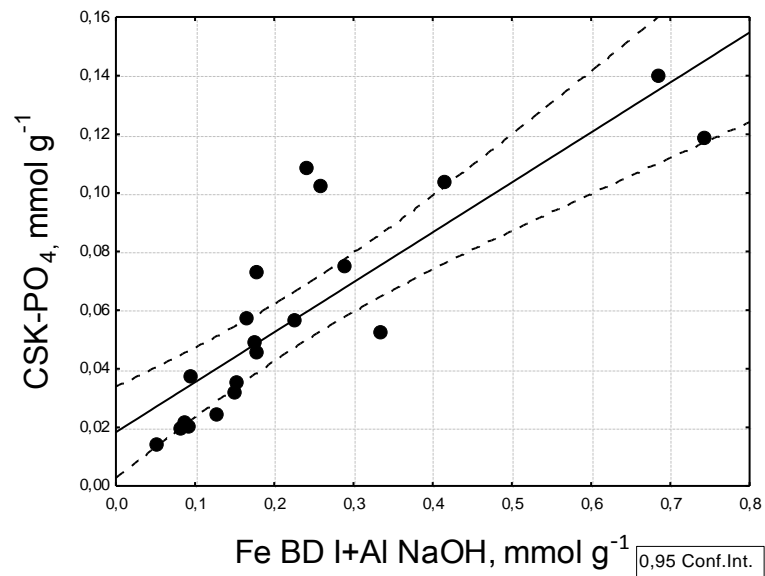


Obr. 19: Závislost celkové sorpční kapacity P (CSK-PO<sub>4</sub>) na součtu koncentrací Al<sub>cd</sub> + Fe<sub>cd</sub>,  $p < 0,05$ ,  $r = 0,88$ ,  $n = 26$ .



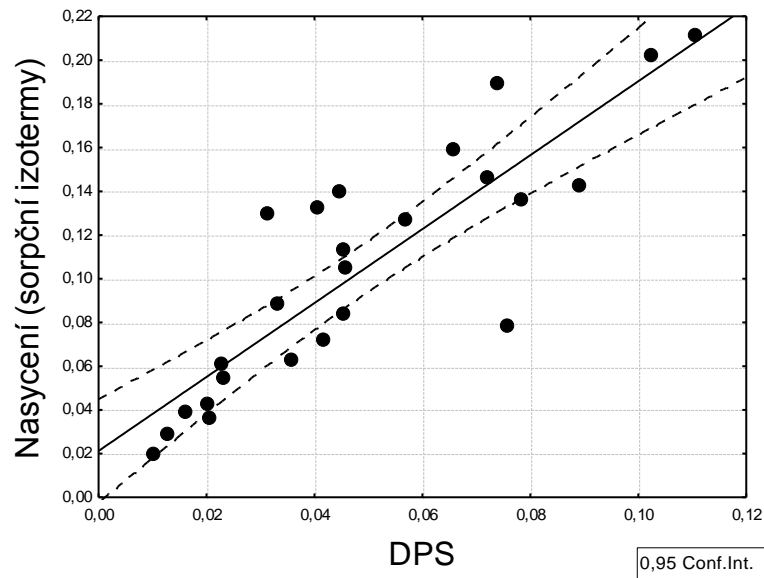


Obr. 20: Korelace mezi součtem koncentrací  $Al_{ox}$ , a  $Fe_{ox}$  a součtem koncentrací Fe BD + Al NaOH,  $r = 0,97$ ,  $p < 0,005$ ,  $n = 20$ . Ze statistického zpracování byly vyloučeny vzorky č. 6, 15, 18, 21, 22 a 24.



Obr. 21: Závislost celkové sorpční kapacity P (CSK- $PO_4$ ) na součtu koncentrací Fe BD + Al NaOH,  $r = 0,85$ ,  $p < 0,005$ ,  $n = 20$ . Ze statistik byly vyloučeny vzorky č. 6, 15, 18, 21, 22 a 24.

Index DPS (rovnice 1) pro analyzované půdy byl v průměru 0,05 a pohyboval se v rozmezí 0,01–0,11. Byla nalezena pozitivní korelace mezi DPS a nasyceností půdy zjištěné pomocí sorpčních izoterem (Obr. 22). Tato nasycenost v průměru vycházela 0,11 a pohybovala se v rozmezí 0,19–0,28. Nasycenost fosforem zjištěná pomocí sorpčních izoterem tak byla průměrně o 48 % vyšší než nasycenost zjištěná indexem DPS.



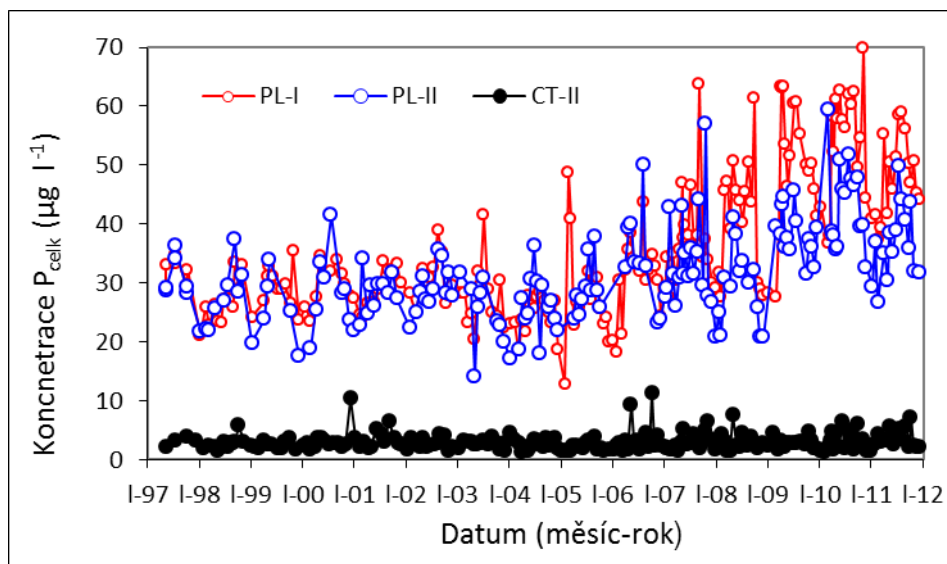
Obr. 22: Korelace mezi indexem nasycení fosforečnanu (DPS: Degree of Phosphate saturation) a nasycením fosforečnanu vypočítaným pomocí sorpčních izoterem,  $r = 0,87$ ,  $p < 0,005$ ,  $n = 26$ .

## 5. DISKUZE

### 5.1. Chemismus půd v povodí Plešného a Čertova jezera

Chemismus půd v povodích šumavských jezer PL a CT je odlišný. Analýzy vzorků z roku 2010 potvrdily rozdíly zjištěné v roce 2000 (Kaňa a Kopáček 2006), tedy vyšší koncentrace P, Al i Fe v půdách povodí CT oproti půdám z povodí PL (Tab. 8). Některé rozdíly (např. o něco nižší koncentrace Fe v půdách z povodí CT zjištěné ve vzorcích z roku 2010; Tab. 7), byť statisticky neprůkazné, mohly být způsobeny větším počtem odebraných vzorků v rámci povodí. Zatímco v roce 2000 bylo odebráno na CT 8 sond, v roce 2010 už to bylo 20 sond. Hodnoty získané analýzami vzorků z roku 2010 lze proto díky lepšímu pokrytí povodí chápat jako upřesnění dat z předchozích let.

Přes vyšší celkový obsah P v půdách povodí CT byly koncentrace mobilních forem –  $P_{H_2O}$  a  $RRP_{H_2O}$  – pro rok 2010 v povodí PL vyšší než v povodí CT (Tab. 8). Zvýšení koncentrací P (a to především jeho snadno extrahovatelných, a proto více biologicky dostupných forem) patrně souvisí se zvýšeným přísunem opadu po kůrovcové kalamitě a jeho následným rozkladem. Tuto myšlenku podporují i data získaná z dlouhodobého sledování chemismu půd v povodích PL a CT od roku 2007. Koncentrace  $P_{H_2O}$  a  $RRP_{H_2O}$  pro rok 2000 bohužel nebyly stanoveny. Na základě několikaletého pravidelného sledování půd v povodích PL a CT lze ale předpokládat, že koncentrace  $P_{H_2O}$  v povodí PL byly ve srovnání s CT vyšší právě kvůli kůrovcové kalamitě. V povodí PL se totiž dva roky po odumření lesa PL koncentrace  $P_{H_2O}$  a  $RRP_{H_2O}$  prudce zvýšily, zatímco v povodí CT zůstaly stabilní (Kaňa a kol. 2012). Tento předpoklad o vlivu kůrovcové kalamity podporují i zjištěné změny chemismu povrchových přítoků do PL a CT jezera během let 1997–2011. Zatímco v hlavním přítoku do Čertova jezera zůstaly během sledovaného období koncentrace rozpuštěného P prakticky stejné, v přítocích do Plešného jezera je od roku 2005 patrný výrazný nárůst koncentrací P (Kopáček, nepublikovaná data; Obr. 23). Na druhou stranu, mírné zvýšení koncentrací  $P_{ox}$  a  $RRP_{ox}$  v půdách povodí PL v horizontu O v roce 2010 oproti roku 2000 bylo statisticky neprůkazné. Očekávaný nárůst zejména  $RRP_{ox}$  v půdách povodí PL mezi lety 2000–2010 tedy nenastal. Vliv změn v povodí po kůrovcové kalamitě na koncentrace  $RRP_{ox}$  proto bude předmětem dalšího výzkumu.



Obr. 23: Koncentrace celkového P naměřeného v povrchových přítocích Plešného jezera (PL I, PL II) a Čertova jezera (CT II), (Kopáček, nepublikovaná data).

Zvýšený přísun P do Plešného jezera může dále prohloubit rozdíl v trofii mezi Plešným a Čertovým jezerem. Přestože morfologické charakteristiky, složení i věk lesa a vliv srážek jsou u obou povodí stejné, CT je oligotrofní, zatímco PL mesotrofní. U PL totiž dochází k výraznějšímu uvolňování P z podloží a půda má nižší adsorpční kapacitu (schopnost adsorbovat  $\text{PO}_4\text{-P}$ ), což přispívá k vyššímu zatížení fosforem (Kaňa a Kopáček 2005).

## 5.2. Frakcionace půdního P, Al a Fe podle Psennera a Pucsko (1988)

Extrakční činidla frakcionace jsou zvolena tak, aby se zvyšovala jejich schopnost extrahovat P. Čím později je tedy P extrahován, tím je méně mobilní a snižuje se jeho dostupnost pro organismy (Psenner a Pucsko 1988). Jaké formy P jsou extrahovány jednotlivými činidly uvádí tabulka 1. Nejvíce mobilní je tedy P v  $\text{H}_2\text{O}$  frakci a nejméně mobilní je P v HCl frakci.

Při srovnání lesních šumavských půd a alpínských půd bylo zjištěno několik rozdílů v zastoupení jednotlivých frakcí. Níže uvádím jejich možná vysvětlení:

(1) Vyšší podíl VP i RRP zjištěný v HCl frakci v alpinských půdách:

P získaný extrakcí HCl je P vázaný v apatitech a na převážně vápenatých uhličitanech. Alpinské půdy ještě nejsou tolik zvětralé jako lesní půdy a patrně obsahují více této minerální fáze. V šumavských půdách je koncentrace P a RRP ve frakci HCl nízká, protože půdy jsou více zvětralé díky dlouhodobému působení půdních organických kyselin a P vázaný na apatitech byl vodou vyplaven již před tisíci lety (Kopáček a kol. 2007, 2009). Od té doby, co se na tomto území vytvořil les, je půdní horizont promývaný kyselější vodou. Organické kyseliny jsou agresivní, a tak se přítomný apatit snadněji rozpouští. Kdežto v alpinském pásmu se půdy stále ještě tvoří a nejsou tolik bohaté na organické látky (Kopáček a kol. 2002b; 2004). Jsou proto i méně kyselé, a tak P vázaný na uhličitanech se zde patrně stále ještě nachází.

(2) Vyšší podíl VP byl nalezen v lyofilizovaných zbytcích v lesních šumavských půdách:

P extrahovaný z lyofilizovaných zbytků je tvořen především organickým P. Šumavské půdy, na jejichž tvorbě se významně podílí smrkový opad, jsou na organické látky bohatší než alpské půdy (Kopáček a kol. 2002a, 2002b; Tab. 2 a 3).

(3) Vyšší podíl Al v H<sub>2</sub>O frakci byl nalezen v lesních šumavských půdách:

Voda extrahuje slabě vázaný organický Al, který se vyskytuje v kyselých půdách bohatých na organické látky. pH šumavských půd se pohybuje kolem hodnot 3–4, a proto podíl Al v H<sub>2</sub>O frakci je vyšší (Kaňa a Kopáček 2005; Kaňa a kol. 2011).

(4) Vyšší podíl Fe v HCl frakci byl nalezen v lesních půdách:

Tento rozdíl je patrně působen podložím. Zejména podloží CT povodí tvořené svory je bohaté na Fe oproti například žulovému podloží tatranských povodí (Kopáček 2002b; Kopáček 2004)

(5) Vyšší podíl Fe v lyofilizovaných zbytcích v alpinských půdách:

Tento rozdíl nejspíše souvisí s nižším stupněm zvětrávání alpinských půd (Kaňa a kol. 2011; Schlesinger 1997). Přítomné Fe je tak málo mobilní a stanoví se až z lyofilizovaných zbytků.

(6) Vyšší podíl RRP v NaOH I frakci a zároveň nižší podíl NaOH II v lesních šumavských půdách:

Tento rozdíl nelze vysvětlit na základě současných znalostí chemického složení těchto půd a vyžaduje další studii.

#### 5.2.1. Srovnatelnost metody frakcionace s ostatními analýzami

Frakcionační metoda byla primárně navržena pro analýzu P (Psenner a Pucsko 1988). Pro lepší popis vzájemných vztahů sorpčních vlastností půd a chemismu vzorků byla v této práci využita i pro analýzu forem Fe a Al. Podle předpokladů vycházejících z fyzikálních a chemických zákonitostí vycházely všechny korelace mezi schopností půdy vázat P a obsahem aktivních forem Fe (extrahovatelné zejména v BD I frakci) a Al (extrahovatelný zejména v NaOH I frakci) statisticky průkazné. Zatím největším úskalím frakcionační metody je měření koncentrací Al. U některých vzorků součet koncentrací ze všech frakcí přesahoval 130 % koncentrace Al změřené po mineralizaci s HClO<sub>4</sub>. Vysoké odchylky byly nejspíše způsobeny skutečností, že koncentrace byly měřeny z malého množství vzorku, což zvyšuje pravděpodobnost vzniku chyby. Pokud se stanovují koncentrace ze sedimentů, jedná se o jemnější frakci než u stanovení z půdních vzorků. Řešením by proto nejspíše bylo přizpůsobit metodiku (např. ředění vzorků při přípravě k měření, navážka lyofilizovaných zbytků) půdním vzorkům.

##### 5.2.1.1. *Fosfor*

Při frakcionační analýze se P uvolňoval postupně do všech frakcí podle schopnosti P reagovat s daným extrakčním činidlem. Dobrá shoda se stanovením P po mineralizaci s HClO<sub>4</sub> (Obr. 6) poukazuje na relativně dobrou přesnost frakcionační metody při stanovení P.

RRP<sub>ox</sub> koreloval s RRP stanoveného frakcionací. Frakce H<sub>2</sub>O extrahuje nejvíce mobilní P, který je v půdě přítomen (Psenner a Pucsko 1988). Je to tedy ta část P, která je velmi lehce dostupná pro organismy, ale také zároveň snadno vyplavovaná srážkami do povrchových vod (Fuhrman a kol. 2005). Extrakční činidlo BD ve frakcionaci získá P uvolnitelný z Fe v anoxickém prostředí (Fe<sup>III</sup> je redukován na rozpustný Fe<sup>II</sup>) (Psenner

a Pucsko 1988). Oproti tomu oxalátové činidlo extrahuje oxidy a hydroxidy Fe a tím i P, který je na ně vázaný (Wolf a Baker 1990). BD frakce tak simuluje situaci, kdy je půda zaplavena vodou a P se do půdního roztoku uvolňuje za nepřístupu kyslíku z Fe oxohydroxidů (Kopáček a kol. 2001). Nicméně určitá část P uvolněného z vazby s Fe se může ihned navázat na volná vazebná místa na Al oxohydroxidech, pokud jejich sorpční kapacita není zcela vyčerpána (Kopáček a kol. 2005). Tato část P tak není v BD frakci změřena. Avšak stejným způsobem by proces fungoval i v přírodě. A tak vlastně tato část P, ačkoliv za anoxie prvotně uvolněná, není pro organismy dostupná. Nedostatkem BD frakce je, že působení činidla způsobuje silnější snížení oxidačně-redoxního potenciálu, než ke kterému dochází v přírodě (Kozerski a Kleeberg 1998). Hodnoty P extrahovatelného BD frakcí tak mohou být oproti přírodním pochodům nadhodnoceny a představují maximální hodnotu potenciálně uvolnitelného P v anoxických podmínkách.

Činidlo NaOH extrahuje přibližně 61 %  $RRP_{ox}$ , jde tedy o nejvýznamnější frakci. Jedná se o P, který je navázán na Al. Činidlo HCl extrahuje P, který je vázán na uhličitanech (Psenner a Pucsko 1988). Uhličitany se z měřených vzorků nacházejí v některých alpínských půdách, zatímco v šumavských půdách se uhličitany nevyskytují vůbec. Proto v několika alpínských půdách HCl frakce hraje nezanedbatelnou roli, zatímco v šumavských půdách již většinou v této frakci nebyl P extrahován. Protože při součtu všech frakcí z frakcionace získáme přibližně 100 %  $RRP_{ox}$ , je zřejmé, že oxalátový výluh extrahuje právě i P vázaný na uhličitanech. Díky frakcionaci tak získáme nejen informaci o tom, kolik se v půdě nachází P dostupného pro organismy, jak je tomu při metodě oxalátového výluhu, ale také lepší přehled, kde přesně je P v půdách vázán.

Netěsná korelace mezi frakcí  $RRP_{H_2O}$  a  $RRP_M$  naznačuje (Obr. 11) naznačuje, že vztah mezi RRP extrahovaným činidlem Mehlich III a vodou vyluhovatelným RRP nebude zcela lineární a pravděpodobně bude záležet na dalších parametrech, jako například obsah organického uhlíku, či podílu jednotlivých frakcí P v půdě).

#### 5.2.1.2. *Železo a hliník*

Fe v oxalátovém výluhu nejvíce koreluje s Fe v BD frakci a Al v oxalátovém výluhu nejvíce koreluje s Al v NaOH frakci. Oxalátový výluh stanoví oxidy a hydroxidy Fe a Al, na které se sorbuje P (Wolf a Baker 1990). Z těchto korelací vyplývá, že Fe BD a Al NaOH z frakcionace jsou hlavní sorpční frakce.

#### 5.2.2. Sorpční charakteristiky půd

Na celkovou sorpční kapacitu má vliv přítomnost oxidů a hydroxidů Al a Fe (Sparks 2003), jejichž koncentraci můžeme stanovit různými metodami. Při stanovení Al za pomoci oxalátového činidla, citrát dithioničitanu a NaOH ve frakcionaci vycházejí hodnoty koncentrací velice podobně. Naopak hodnoty při stanovení s HClO<sub>4</sub> jsou vyšší a při stanovení s HNO<sub>3</sub> + HF jsou ještě výrazněji vyšší. Při stanovení Al s HClO<sub>4</sub> se totiž rozpouští již část hlinitokřemičitanů, které ale nemají sorpční schopnosti. Celkový rozklad vzorku s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> + HF je neúčinnější ze všech postupů a rozpouští již všechny přítomné hlinitokřemičitany. Pro popis sorpčních charakteristik půd jsou proto tato dvě posledně uvedená stanovení nevhodná. Pro odhad sorpčních vlastností půd je tak vhodné použít koncentrace stanovené oxalátovým či citronan dithioničitanovým činidlem. Doporučit lze i koncentrace Al získané frakcionační analýzou v NaOH frakci, zejména pokud se podaří zpřesnit finální analýzy Al v tomto extraktu.

Při stanovení Fe několika metodami (oxalátovým činidlem, citrát dithioničitanem, činidlem BD ve frakcionaci, HClO<sub>4</sub> a směsí H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> + HF) nevycházejí koncentrace tak rozdílně, jako při stanovení Al. Vždy se stanoví oxidy a hydroxidy Fe. Mírně vyšší hodnoty při použití HClO<sub>4</sub> a směsí H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> + HF jsou pravděpodobně způsobeny tím, že dochází ke stanovení i překryštalizovaných oxidů Fe, které již sorpce schopné nejsou. Jejich podíl však není tak výrazný a rozdíly v koncentracích tak markantní jako při stanovení Al. Pro odhad sorpčních vlastností půd lze ale doporučit pouze stanovení v oxalátovém výluhu, citronan dithioničitanovým činidlem a také stanovení činidlem BD ve frakcionaci.



Nejsilnější sorpční schopnost mají čerstvě vysrážené amorfni fáze oxidů a hydroxidů Al a Fe. Čím více se v půdě nachází starších krystalických forem a oxidů Al a Fe oproti jejich amorfniím formám, tím se celková sorpční kapacita půdy při stejném množství Fe a Al snižuje (Jan a kol., v tisku). Oxalátový a citrát dithioničitanový výluh rozpouští kromě amorfniích forem i oxidy Fe a Al. Naproti tomu, frakcionační analýza by měla lépe kvantifikovat amorfnií formy Al a Fe, které jsou za adsorpci PO<sub>4</sub>-P především zodpovědné, a to zejména Fe stanovené ve frakci BD I a Al stanovený ve frakci NaOH I. Frakce BD II již stanovuje i překrytalizované formy oxidů Fe, které již nejsou schopny sorbovat PO<sub>4</sub>-P (Jan a kol., v tisku). Proto pro popis celkové sorpční kapacity byla použita pouze Fe BD I frakce.

Index nasycenosti fosforečnany (DPS) je vhodný využít pro popis kyselejších půd, což analyzované půdy bezesporu jsou (Tab. 2 a 3). Hodnoty indexu (DPS: 0,01-0,11) poukazují na velmi nízkou nasycenost všech analyzovaných půd. Nízkou nasycenost potvrzují i sorpční studie provedené v šumavských (Kaňa a Kopáček 2005) a alpinských (Kaňa a kol. 2011) půdách. Ke stejnému závěru jsem došla i při zjištění nasycenosti půd fosforem pomocí izoterem, které se pohybovalo v rozmezí 0,19–0,28.

## 6. ZÁVĚR

Půdy v povodí CT obsahovaly ve srovnání s půdami PL vyšší koncentrace P, Al i Fe. Vyšší koncentrace mobilních forem P ( $P_{H_2O}$  a  $RRP_{H_2O}$ ) v půdách povodí PL oproti půdám v povodí CT pravděpodobně souvisejí se zvýšeným přísunem opadu a jeho rozkladem po kůrovcové kalamitě. Rozdíly mezi chemickými charakteristikami půdních horizontů O a A mezi roky 2000 a 2010 byly statisticky neprůkazné jak pro půdy v povodí CT, tak pro půdy v povodí PL.

Frakcionace podle Psennera a Pucsko (1988) je použitelná i na kyselé lesní a alpínské půdy. Výsledky z frakcionace poukazují na rozdíly mezi lesními a alpínskými půdami, dané především geologickými odlišnostmi povodí. Byla prokázána dobrá shoda s metodou stanovení celkových koncentrací s  $HClO_4$  a s oxalátovým výluhem. Dále byla prokázána možnost využití frakcionace k popisu sorpčních charakteristik půd. Za adsorpci  $PO_4-P$  jsou zodpovědné především amorfní formy Fe a Al stanovené ve frakci BD I pro Fe a NaOH I pro Al. Nevýhodou frakcionace ve srovnání se zavedenými pedologickými metodami je složitost a časová náročnost. Proto je dobré vždy podle potřeby uvážit, zda pro danou studii mají výsledky získané frakcionací smysl.

## 7. POUŽITÁ LITERATURA

ABDEL-SATAR, A. M., SAYED, M. F. 2010: Sequential fractionation of phosphorus in sediments of El-Fayum lakes-Egypt. *Environ. Monit. Assess.* 169, 169–178.

BECK, M. A., ELSENBEEER, H. 1999: Biogeochemical cycles of soil phosphorus in southern Alpine spodosols. *Geoderma* 91, 249–260.

BERGKVIST, B., FOLKESON, L., 1995: The influence of tree species on acid deposition, proton budgets and element fluxes in south Swedish forest ecosystems. *Ecol. Bull.* 44, 90–99.

CASSAGNE, N., REMAURY, M., GAUQUELIN, T., FABRE, A. 2000: Forms and profile distribution of soil phosphorus in alpine Inceptisols and Spodosols (Pyrenees, France). *Geoderma* 95, 161–172.

CHANG, S. C., JACKSON, M. L. 1957. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.* 84, 133–144. Cit in. Sharpley, A. N., Smith, S. J. 1985: Fractionation of Inorganic and Organic Phosphorus in Virgin and Cultivated Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 127–130.

CROSS, A. F., SCHLESINGER, W. H. 1995. A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. *Geoderma* 64, 197–214.

DE WIT, H. A., ELDHUSET, T. D., MULDER, J. 2010: Dissolved Al reduces Mg uptake in Norway spruce forest: Results from a long-term field manipulation experiment in Norway. *Forest Ecology and Management* 259, 2072–2082.

DE WIT, H. A., MULDER, J., NYGAARD, P. H., AAMLID, D. 2001: Testing the aluminium toxicity hypothesis: a field manipulation experiment in mature spruce forest in Norway. *Water, Air and Soil Pollution* 130, 995–1000.

DORICH, R. A., NELSON, D. W., SOMMERS, L. E. 1985: Estimating algal available phosphorus in suspended sediments by chemical extraction. *J. Environ. Qual.* 14, 400–405.

FRANSSON, A., VALEUR, I., WALLANDER, H. 2004: The wood-decaying fungus *Hygrophoropsis aurantiaca* increases P availability in acid forest humus soil, while N addition hampers this effect. *Soil Biology & Biochemistry* 36, 1699–1705.

FUHRMAN, J. K., ZHANG, H., SCHRODER, J. L., DAVIS, R. L., PAYTON, M. E. 2005: Water-Soluble Phosphorus as Affected by Soil to Extractant Ratios, Extraction Times, and Electrolyte. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 36, 925–935.

FYTIANOS, K., KOTZAKIOTI, A. 2005: Sequential fractionation of phosphorus in lake sediments of northern Greece. *Environmental Monitoring and Assessment* 100, 191–200.

GARCIDUEÑAS PIÑA, R., CERVANTES, C. 1996: Microbial interactions with aluminium, mini-review. *BioMetals* 9, 311–316.

GENSEMER, R. W., PLAYLE, R. C: 1999: The Bioavailability and Toxicity of Aluminum in Aquatic Environments. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 29, 315–450.

GERKE, J. 1992. Orthophosphate and organic phosphate in the soil solution of four sandy soils in relation to pH evidence for humic-Fe(Al) phosphate complexes. *Commun Soil Sci. Plant Anal.* 23, 601–612.

GERKE, J. 1994: Aluminum complexation by humic substances and aluminum species in the soil solution. *Geoderma* 63, 165–175.

HAGEN-THORN, A., CALLESEN, I., ARMOLAITIS, K., NIHLGARD, B. 2004: The impact of six European tree species on the chemistry of mineral topsoil in forest plantations on former agricultural land. *Forest Ecology and Management* 195, 373–384.

HECKRATH, G., BECHMANN, M., EKHOLM, P., ULÉN, B., DJODJIC, F., ANDERSEN, H. E. 2008: Review of indexing tools for identifying high risk areas of phosphorus loss in Nordic catchments. *Journal of Hydrology*, 349, 68– 87.

HEDLEY, M. J., STEWART, J. W. B., CHAUHAN, B. S. 1982: Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 970–976.

HERMANN, R., GERKE, J. 1992: Complexation of iron (III) by a podsol humic substance at pH 2.5–6.4 – quantification of the organically complexed iron by pyrophosphate extraction. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.* 155, 229–232. Cit in GERKE, J. 1994: Aluminum complexation by humic substances and aluminum species in the soil solution. *Geoderma* 63, 165–175.

HUANG, X., CHEN, Y., SHENKER, M. 2012: Dynamics of phosphorus phytoavailability in soil amended with stabilized sewage sludge materials. *Geoderma* 170, 144–153.

JAN, J., BOROVEC, J., KOPÁČEK, J., HEJZLAR, J., v tisku: What do results of common sequential fractionation and single-step extractions tell us about P binding with Fe and Al compounds in non-calcareous sediments? *Water Research*.

JANSEN, B., NIEROP, K. G. J. VERSTRATEN, J. M. 2003: Mobility of Fe(II), Fe(III) and Al in acidic forest soils mediated by dissolved organic matter: influence of solution pH and metal/organic carbon ratios. *Geoderma* 113, 323–340.

KALFF, J. 2002: *Limnology: Inland water ecosystems*. Prentice Hall, USA, 247-269.

KAMENIK, C., SCHMIDT, R., KUM, G.PSENNER, R. 2001. The Influence of Catchment Characteristics on the Water Chemistry of Mountain Lakes. *Arct. Antarct. Alp. Res.* 33, 404–409.

KAŇA, J., KOPÁČEK, J. 2005: Impact of soil sorption characteristic and bedrock composition on phosphorus concentrations in two Bohemian forest lakes. *Water, Air and Soil Pollution* 173, 243–259.

KAŇA, J., KOPÁČEK, J., CAMARERO, L., GARCIA-PAUSAS, J. 2011: Phosphate Sorption Characteristics of European Alpine Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 75, 862–870.

KAŇA, J., TAHOVSKÁ, K., KOPÁČEK, J. 2012: Response of soil chemistry to forest dieback after bark beetle infestation. *Biogeochemistry*, published online (DOI 10.1007/s10533-012-9765-5).

KOOPMANS, G. F., MCDOWELL, R. W., CHARDON, W. J., OENEMA, O., DOLFING, J. 2002: Soil phosphorus quantity–intensity relationships to predict increased soil phosphorus loss to overland and subsurface flow. *Chemosphere* 48, 679–687.

KOPÁČEK, J., BOROVEC J., HEJZLAR J., PORCAL, P. 2001: Spectrophotometric determinations of iron, aluminum, and phosphorus in soil and sediment extracts after their nitric and perchloric acid digestion. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 32, 1431–1443.

KOPÁČEK, J., BOROVEC J., HEJZLAR J., ULRICH, K. U., NORTON, S., AMIRBAHMAN, A. 2005: Aluminum Control of Phosphorus Sorption by Lake Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 8784–8789.

KOPÁČEK, J., HEJZLAR, J., KAŇA, J., NORTON, S. A., PORCAL, P., TUREK, J. 2009: Trends in aluminium export from a mountainous area to surface waters, from deglaciation to the recent: Effects of vegetation and soil development, atmospheric acidification, and nitrogen-saturation. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 103, 1439–1448.

KOPÁČEK, J., KAŇA, J., ŠANTRŮČKOVÁ, H., PORCAL, P., HEJZLAR, J., PICEK, T., VESELÝ, J. 2002a: Physical, Chemical, and Biochemical Characteristics of Soils in Watersheds of the Bohemian Forest Lakes: I. Plešné Lake. *Silva Gabreta* 8, 44–66.

KOPÁČEK, J., KAŇA, J., ŠANTRŮČKOVÁ, H., PORCAL, P., HEJZLAR, J., PICEK, T., ŠIMEK, M., VESELÝ, J. 2002b: Physical, Chemical, and Biochemical Characteristics of Soils in Watersheds of the Bohemian Forest Lakes: II. Čertovo and Černé Lakes. *Silva Gabreta* 8, 67–94.

KOPÁČEK, J., KAŇA, J., ŠANTRŮČKOVÁ, H., PICEK, T. STUCHLIK, E. 2004: Chemical and biochemical characteristics of alpine soils in the Tatra Mountains and their correlation with lake water quality. *Water Air Soil Pollut.* 153, 307–327.

KOPÁČEK, J., MAREŠOVÁ, M., HEJZLAR, J., NORTON, S. A. 2007: Natural inactivation of phosphorus by aluminum in preindustrial lake sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 52(3), 1147–1155.

KOZERSKI, H. P., KLEEBERG, A. 1998: The sediments and benthic-pelagic exchange in the shallow Lake Müggelsee (Berlin, Germany). *Int. Rev. Hydrobiol.*, 83(1), 77–112.

LUCASSEN, E., SMOLDERS, A. J. P., ROELOFS, J. G. M. 2000: Increased groundwater levels cause iron toxicity in *Glyceria fluitans* (L.). *Aquat. Bot.* 66, 321–327.

MA, J. F., RYAN, R. P, DELHAIZE, E. 2001: Aluminium tolerance in plants and the complexing role of organic acids. *Trends in Plant Science* 6, 273–278.

MACDONALD, T. L., MARTIN, R. B. 1988: Aluminium ion in biological systems. *Trends Biochem. Sci.* 13, 15–19. Cit in Garcidueñas Piña, R., Cervantes, C. 1996: Microbial interactions with aluminium, mini-review. *BioMetals* 9, 311–316.

McGEHAN, M. B., LEWIS, D. R. 2002: Sorption of Phosphorus by Soil, Part 1: Principles, Equations and Models. *Biosystems Engineering* 82(1), 1–24.

MEHLICH, A. 1984: Mehlich-3 soil test extractant: a modification of Mehlich-2 extractant. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 15, 1409–1416.

MURPHY, J., RILEY, J. P. 1962: A modified single solution method for the determination of phosphorus in natural water. *Anal. Chim. Acta.* 27, 31–36.

NIHLGARD, B., 1971: Pedological influence of spruce planted on former beech forest soils in Scania, South Sweden. *Oikos* 22, 302–314.

OLSEN, S. R., COLE, C. V., WATANABE, F. S., DEAN, L. A. 1954: Estimation of Available Phosphorus in Soils by Extraction with Sodium Bicarbonate. *USDA Circ.* 939, Washington, DC. Cit in Cassagne, N., Remaury, M., Gauquelin, T., Fabre, A. 2000: Forms and profile distribution of soil phosphorus in alpine Inceptisols and Spodosols (Pyrenees, France). *Geoderma* 95, 161–172.

PARDO, P., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F., RAURET, G. 1998: Characterisation, validation and comparison of three methods for the extraction of phosphate from sediments. *Analytica Chimica Acta* 376, 183–195.

PAULTER, M. C., SIMS, J. T. 2000: Relationships between soil test phosphorus, soluble phosphorus, and phosphorus saturation in Delaware soils. *Soil Science Society of America Journal* 64, 765–773.

PITTER, P. 1999: *Hydrochemie*. Vydavatelství VŠCHT, Praha, 190–199.

POTE, D. H., DANIEL, T. C., NICHOLS, D. J., SHARPLEY, A. N., MOORE Jr., P. A., MILLER, D. M., EDWARDS, D. R. 1999: Relationship between Phosphorus Levels in Three Ultisols and Phosphorus Concentrations in Runoff. *J. Environ. Qual.* 28, 170–175.

PSENNER, R., PUCSKO, R. 1988: Phosphorus fractionation: advantages and limits of the method for the study of sediment P origins and interactions. *Arch. Hydrobiol. Beih. Erg. Limnol.* 30, 45–59.

RANGER, J., NYS, C., 1994. The effect of spruce (*Picea abies* Karst.) on soil development: an analytical and experimental approach. *Eur. J. Soil Sci.* 45, 193-204.

SanCLEMENTS, M. D., FERNANDEZ, I. J., NORTON, S. A. 2009: Soil and sediment phosphorus fractions in a forested watershed at Acadia National Park, ME, USA. *Forest Ecology and Management*. doi:10.1016/j.foreco.2009.03.016.

SanCLEMENTS, M. D., FERNANDEZ, I. J., NORTON, S. A. 2010: Phosphorus in Soils of Temperate Forests: Linkages to Acidity and Aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 74, 6.

SCHLESINGER, W. H. 1997: *Biogeochemistry, an analysis of global change*. Academic Press, California, 98–259.

SCHOUMANS O. F. 1995: Beschrijving en validatie van de procesformulering van de abiotische fosfaatreacties in kalkloze zandgronden. [Description and validation of process equations for abiotic phosphate reactions in noncalcareous sandy soils.] DLO Staring Centre, Wageningen (Rapport 381), The Netherlands. Cit in: McGEHAN, M. B., LEWIS, D. R. 2002: Sorption of Phosphorus by Soil, Part 1: Principles, Equations and Models. *Biosystems Engineering* 82(1), 1–24.

SCHOUMANS O F; GROENENDIJK P 2000: Modelling soil phosphorus levels and phosphorus leaching from agricultural soils in the Netherlands. *Journal of Environmental Quality*, 29, 111–116.

SCHROEDER, J. I. 1988: Transport properties of K<sup>+</sup> channels in the plasma membrane of *Vicia faba* guard cells. *J Gen Physiol* 92, 667–683.

SHARPLEY, A. N. 1995: Soil phosphorus dynamics: agronomic and environmental impacts. *Ecological Engineering* 5, 261–279.



SHARPLEY, A. N., McDOWELL, R. W., KLEINMAN, J. A. 2001: Phosphorus loss from land to water: integrating agricultural and environmental management. *Plant and Soil* 237, 287–307.

SHARPLEY, A. N., SMITH, S. J. 1985: Fractionation of Inorganic and Organic Phosphorus in Virgin and Cultivated Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 127–130.

SPARKS, D. L. 2003: Environmental soil chemistry. 2<sup>nd</sup> edition. Academic Press, New York, s. 133–186.

STEVENSON, F. J., FITCH, A. 1986: Chemistry of complexation of metal ions with soil solution organics In: P.M. Huang and M. Schnitzer (Editors): Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes. *Soil. Sci. Soc. Am. Spec. Publ.* 17, 000–000. Cit in Gerke, J. 1994: Aluminum complexation by humic substances and aluminum species in the soil solution. *Geoderma* 63, 165–175.

ŠANTRŮČKOVÁ, H., VRBA, J. 2010: Co vyprávějí šumavské smrčiny, průvodce lesními ekosystémy. Správa NP a CHKO Šumava, 153 pp.

THOMAS, G. W. 1975: The relationship between organic matter content and exchangeable aluminum in acid soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39, 591.

VESELÝ, J. 1996: Změny složení vod šumavských jezer v letech 1984–1995. *Silva Gabreta* 1, 129–141.

VRBA, J., KOPÁČEK, J., FOTT, J., KOHOUT, L., NEDBALOVÁ, L., PRAŽÁKOVÁ, M., SOLDÁN, T., SCHAUMBURG, J. 2003: Long-term studies (1871–2000) on acidification and recovery of lakes in the Bohemian Forest (central Europe). *The Science of the Total Environment* 310, 73–85.

WILLIAMS, J. D., SYERS, J. K., WALKER, T. W. 1967: Fractionation of soil inorganic phosphate by a modification of Chang and Jackson procedure. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 31, 736–739.

WOLF, A. M., BAKER, D. E., 1990: Colorimetric method for phosphorus measurement in ammonium oxalate soil extracts. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 21, 2257–2263.

YUAN, G., LAVKULICH, L. M. 1994: Phosphate sorption in relation to extractable iron and aluminum in spodosols. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 343–346.

ZBÍRAL, J. 2002: Analýza půd I: Úprava půdních vzorků pro fyzikálně-chemické rozborů (ČSN ISO 11464). ÚKZUZ, Brno, 7–8.

ZHANG, H., SCHRODER, J. L., FUHRMAN, J. K., BASTA, N. T., STORM, D. E., PAYTON, M. E. 2005: Path and Multiple Regression Analyses of Phosphorus Sorption Capacity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69, 96–106.

## 8. PŘÍLOHY

### Příloha I

Koncentrace P, P<sub>ox</sub>, RRP<sub>ox</sub>, Al, Al<sub>ox</sub>, Fe a Fe<sub>ox</sub> ve vzorcích odebraných roku 2010 v povodích Plešného (PL) a Čertova (CT) jezera. RRP: rozpuštěný reaktivní P.

PL	P <sub>celk</sub>	P <sub>ox</sub>	RRP <sub>ox</sub>	Al <sub>celk</sub>	Al <sub>ox</sub>	Fe <sub>celk</sub>	Fe <sub>ox</sub>
	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>
PL-1-O	25,10	5,25	3,05	98,10	32,58	46,86	25,42
PL-2-O	25,07	4,77	2,85	50,02	29,87	36,92	18,72
PL-3-O	29,10	6,75	3,94	40,81	13,10	21,19	18,60
PL-4-O	26,57	6,30	3,69	40,85	24,63	42,64	28,07
PL-5-O	12,15	4,35	2,26	25,98	14,74	28,65	17,89
PL-6-O	27,24	5,60	3,09	72,15	22,38	36,75	24,44
PL-7-O	34,52	8,07	4,83	59,42	15,37	30,49	13,32
PL-8-O	37,74	13,54	4,55	240,27	122,96	56,18	30,54
PL-9-O	26,77	7,74	3,26	222,62	134,19	42,28	23,88
PL-10-O	30,99	9,12	5,74	66,33	17,65	28,39	18,69
PL-11-O	23,86	8,25	4,06	176,21	39,29	65,38	43,18
PL-12-O	23,17	4,65	2,72	47,62	11,85	38,63	16,88
PL-13-O	27,80	7,05	2,74	97,72	51,07	63,93	28,20
PL-14-O	27,46	8,17	2,93	166,67	142,73	45,18	29,59
PL-15-O	28,70	8,53	4,59	84,43	45,17	37,81	18,64
PL-16-O	26,11	7,94	4,15	46,94	27,65	38,65	23,70
PL-17-O	29,87	9,98	4,19	113,26	57,48	64,68	42,94
PL-18-O	26,25	8,08	3,84	88,40	24,65	51,21	34,27
PL-19-O	28,49	9,55	5,54	67,54	25,64	47,58	23,06
PL-20-O	25,15	7,64	2,92	118,41	43,35	50,69	31,81
PL-21-O	39,78	15,31	5,81	316,30	293,89	57,58	31,56
PL-1-A	21,94	5,36	2,18	187,49	61,37	39,40	15,08
PL-2-A	14,71	2,84	1,60	133,29	44,30	40,49	19,83
PL-3-A	28,42	8,38	3,86	257,15	162,32	50,30	31,87
PL-4-A	16,56	4,55	1,79	122,87	73,91	45,61	37,22
PL-5-A	18,00	3,24	1,59	120,75	29,15	61,30	18,67
PL-6-A	19,69	4,48	2,14	181,08	40,03	45,32	18,77
PL-7-A	23,09	6,55	1,98	280,99	54,12	59,07	27,67
PL-8-A	20,06	8,63	3,73	305,87	124,57	43,83	20,99
PL-9-A	24,61	11,80	3,73	270,77	145,82	57,36	29,07
PL-10-A	18,36	5,63	2,32	83,28	52,43	33,83	25,23
PL-11-A	21,26	5,56	2,32	238,40	60,50	52,79	19,80
PL-12-A	17,90	3,68	1,30	134,37	44,81	53,46	26,14
PL-13-A	18,01	5,16	1,86	162,88	56,92	46,26	28,61
PL-14-A	31,95	10,43	3,78	448,66	315,81	66,69	47,76
PL-15-A	43,06	6,56	6,06	519,57	240,31	95,48	51,28

PL	P <sub>celk</sub>	P <sub>ox</sub>	RRP <sub>ox</sub>	Al <sub>celk</sub>	Al <sub>ox</sub>	Fe <sub>celk</sub>	Fe <sub>ox</sub>
	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>
PL-16-A	26,93	23,81	3,64	192,59	159,26	57,12	81,97
PL-17-A	24,39	22,69	2,46	287,14	69,35	64,09	32,15
PL-18-A	27,16	8,71	2,97	163,43	90,01	72,21	42,45
PL-19-A	18,67	6,34	2,34	159,34	52,92	57,14	34,09
PL-20-A	22,90	8,16	2,42	346,05	75,26	70,46	35,72
PL-21-A	30,36	14,75	3,70	311,92	273,29	66,68	42,45
PL-3-M	13,60	10,70	2,72	457,01	65,75	91,70	64,60
PL-4-M	22,26	13,19	2,90	435,96	191,48	58,80	45,12
PL-6-M	9,55	3,25	0,56	691,40	26,05	43,07	9,49
PL-9-M	22,56	18,43	5,17	550,95	150,77	72,13	57,84
PL-13-M	11,39	7,22	2,00	333,93	47,68	120,94	72,96
PL-15-M	23,81	5,10	1,15	428,92	17,71	56,34	29,01
PL-17-M	8,58	3,48	0,56	387,34	34,23	31,06	9,70
PL-19-M	5,22	2,69	0,32	351,29	28,39	28,85	6,95
PL-20-M	6,29	2,72	0,56	395,86	16,35	32,93	6,41
PL-21-M	18,43	10,30	2,36	305,25	126,35	58,15	33,85

CT	P <sub>celk</sub>	P <sub>ox</sub>	RRP <sub>ox</sub>	Al <sub>celk</sub>	Al <sub>ox</sub>	Fe <sub>celk</sub>	Fe <sub>ox</sub>
	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>
CT-1-O	27,67	5,81	3,30	125,27	31,86	59,17	26,83
CT-2-O	29,04	6,61	3,35	186,37	49,51	64,11	27,87
CT-3-O	37,31	12,21	4,94	412,43	74,11	105,32	40,30
CT-4-O	27,82	7,11	2,95	300,85	187,11	53,56	27,74
CT-5-O	21,80	5,19	3,52	125,50	67,10	32,87	14,25
CT-6-O	27,61	6,46	3,94	89,39	28,11	40,96	15,84
CT-7-O	28,21	6,95	3,35	153,95	41,43	70,56	25,02
CT-8-O	33,06	8,97	4,22	171,05	90,39	55,76	31,30
CT-9-O	31,88	8,55	4,10	170,50	74,08	58,91	25,07
CT-10-O	26,58	7,10	3,46	237,39	85,26	59,61	27,43
CT-11-O	29,45	10,80	3,50	330,23	77,47	142,05	66,89
CT-12-O	22,96	3,95	3,08	125,88	17,25	46,40	8,47
CT-13-O	28,88	6,30	3,40	145,03	31,75	61,61	31,78
CT-14-O	28,42	5,85	4,50	62,25	81,69	42,44	27,46
CT-15-O	28,09	6,69	4,00	74,28	22,69	49,11	23,10
CT-16-O	33,83	9,39	5,15	242,43	132,58	60,51	25,19
CT-17-O	30,72	8,06	4,12	104,35	30,28	46,43	26,92
CT-18-O	31,46	8,50	4,21	139,24	66,71	56,61	29,72
CT-19-O	36,70	12,84	5,28	254,04	98,30	90,54	47,00
CT-20-O	33,14	9,72	3,49	201,00	85,53	93,34	42,88
CT-1-A	27,24	3,55	1,49	202,59	67,95	76,11	30,19
CT-2-A	25,89	7,26	2,48	496,30	116,59	181,93	58,19
CT-3-A	38,34	24,05	3,91	205,56	187,12	183,17	117,85

CT	P <sub>celk</sub>	P <sub>ox</sub>	RRP <sub>ox</sub>	Al <sub>celk</sub>	Al <sub>ox</sub>	Fe <sub>celk</sub>	Fe <sub>ox</sub>
	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>
CT-4-A	36,39	16,46	2,59	751,48	297,47	143,13	85,01
CT-5-A	34,19	13,57	2,64	457,78	329,56	97,57	60,04
CT-6-A	28,07	8,61	2,39	645,56	119,87	150,70	77,68
CT-7-A	26,43	10,80	1,81	848,52	97,49	129,64	76,92
CT-8-A	52,45	32,59	7,84	634,07	300,65	377,47	301,45
CT-9-A	41,10	11,64	2,53	636,86	85,75	258,02	48,44
CT-10-A	40,40	16,67	4,98	383,59	254,28	233,53	186,52
CT-11-A	45,12	23,70	3,68	774,25	254,70	348,58	163,80
CT-12-A	17,52	4,06	2,03	130,07	64,33	53,11	26,22
CT-13-A	32,80	7,37	2,62	395,51	16,86	118,99	15,05
CT-14-A	33,91	13,87	2,91	433,82	223,62	186,16	114,88
CT-15-A	23,17	22,72	2,17	291,07	162,48	85,64	47,15
CT-16-A	48,04	7,79	3,77	326,59	116,57	129,52	34,31
CT-17-A	59,53	24,27	6,03	364,05	155,78	148,47	81,63
CT-18-A	50,18	24,22	3,93	385,78	180,95	133,70	95,17
CT-19-A	49,39	21,19	4,41	548,57	201,91	146,80	82,74
CT-20-A	37,97	18,74	3,44	673,14	136,34	179,66	108,28
CT-1-M	10,57	5,07	2,64	904,17	159,52	410,24	349,12
CT-2-M	28,60	15,76	2,53	969,14	145,41	546,25	241,67
CT-3-M	34,80	29,31	6,36	1021,46	167,11	304,94	198,01
CT-4-M	20,08	11,66	1,47	1271,18	170,16	334,47	144,16
CT-5-M	19,56	12,43	1,16	1069,80	165,57	172,91	71,92
CT-6-M	49,72	24,14	0,00	603,26	258,31	70,37	39,68
CT-7-M	15,87	9,04	1,39	841,05	62,90	279,63	159,81
CT-8-M	41,98	32,12	11,55	1106,51	311,19	1198,19	610,32
CT-9-M	14,58	8,36	2,99	873,46	44,52	257,44	66,47
CT-10-M	31,38	22,47	2,10	1002,07	145,03	176,53	134,78
CT-13-M	19,39	11,55	1,91	726,08	63,51	193,05	75,76
CT-15-M	11,00	14,55	3,91	784,51	118,75	105,37	36,53
CT-16-M	45,97	3,06	0,61	594,17	28,78	67,05	34,70
CT-17-M	70,15	46,23	19,62	966,28	170,59	596,25	471,13
CT-18-M	55,02	42,16	6,03	967,31	98,19	247,80	201,22
CT-19-M	43,63	29,61	6,61	1030,73	126,01	324,65	190,16

## Příloha II

Souhrn hodnot získaných metodou frakcionace pro šumavské lesní půdy a alpské půdy. Pro P, Al a Fe jsou pro porovnání přesnosti uvedeny i hodnoty celkových koncentrací změřených po mineralizaci s HClO<sub>4</sub>.

RRP: rozpuštěný reaktivní P, LZ: lyofilizované zbytky, CT: Čertovo j., PL: Plešné j., RO: Horné Roháčské j., RČ: Račkové jezero, VT: Vyšné Terianské jezero, VTS: Vyšné Temnosmrečinské j., GKS: jezero Goseköllesee.

RRP	mmol kg <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> O	BD I	BD II	NaOH I	NaOH II	HCl	Celkem
Č.	Název							
1	CT-1-B	0,184	0,053	0,138	1,109	0,000	0,028	1,51
2	CT-6-A	1,423	4,864	2,200	3,789	0,193	0,000	12,47
3	CT-6-AB	0,049	3,449	2,592	6,060	0,033	0,000	12,18
4	CT-6-B	0,009	1,709	1,866	11,990	0,767	0,000	16,34
5	CT-7-A	0,925	1,383	1,091	2,990	1,650	0,065	8,10
6	CT-7-E	0,011	0,098	0,121	1,681	0,000	0,065	1,98
7	CT-7-B	0,024	0,895	1,094	5,730	0,000	0,097	7,84
8	PL-9-A	1,727	1,149	1,264	1,400	2,239	0,000	7,78
9	PL-9-AE	0,571	1,405	1,871	5,417	0,134	0,000	9,40
10	PL-6-E	0,357	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,36
11	PL-6-Bh	0,021	0,088	0,066	4,250	0,000	0,058	4,48
12	PL-6-Bs	0,000	0,081	0,267	9,749	0,000	0,000	10,10
13	VTS-1-A	1,825	1,290	1,495	2,742	0,808	0,426	8,59
14	VTS-1-A	0,624	0,486	0,587	1,857	0,463	0,134	4,15
15	VTS-1-B	0,061	0,266	0,288	1,390	0,174	0,429	2,61
16	VT-1-A	0,273	0,711	0,344	4,746	0,297	2,001	8,37
17	VT-1-M	0,078	0,325	0,344	2,238	0,297	1,497	4,78
18	RO-1-A	0,494	0,891	0,734	2,729	3,127	1,464	9,44
19	RO-1-A	0,114	0,576	0,721	4,901	1,068	0,011	7,39
20	RO-1-M	0,188	0,303	0,315	3,359	0,558	0,359	5,08
21	RČ-1-A	0,121	0,076	-0,007	3,755	0,517	0,432	4,89
22	RČ-1-M	0,077	0,003	0,000	3,056	0,357	3,033	6,53
23	GKS-4-A	0,104	0,348	0,386	2,830	0,410	5,671	9,75
24	GKS-4-M	0,071	0,222	0,287	3,412	0,419	4,105	8,52
25	GKS-5-A	1,056	0,437	0,344	1,250	0,462	0,462	4,01
26	GKS-5-E	0,323	0,172	0,258	1,110	0,218	0,479	2,56

VP	mmol kg <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> O	BD I	BD II	NaOH I	NaOH II	HCl	LZ	Celkem	HClO <sub>4</sub>
Č.	Název									
1	CT-1-B	0,338	0,706	0,138	4,822	0,016	0,028	1,116	7,16	9,29
2	CT-6-A	2,376	9,921	4,793	10,368	3,025	0,649	11,509	42,64	38,53
3	CT-6-AB	0,492	7,989	3,185	13,848	1,194	2,080	10,485	39,27	28,54
4	CT-6-B	0,260	2,553	2,203	30,021	2,282	0,834	10,316	48,47	46,78
5	CT-7-A	1,786	1,383	3,189	14,002	3,760	0,065	5,515	29,70	33,78
6	CT-7-E	0,288	0,098	0,121	7,126	0,000	0,065	3,601	11,30	12,44
7	CT-7-B	0,145	0,895	1,094	9,930	0,000	0,097	3,597	15,76	12,21
8	PL-9-A	3,458	2,944	2,501	7,619	6,638	0,512	8,609	32,28	27,25
9	PL-9-AE	0,800	2,449	2,363	8,292	1,231	0,719	6,209	22,06	25,45
10	PL-6-E	0,559	0,000	0,000	1,933	0,000	0,000	1,607	4,10	4,58
11	PL-6-Bh	0,398	1,034	0,412	14,636	0,000	0,058	2,892	19,43	19,70
12	PL-6-Bs	0,060	0,293	0,868	18,805	1,182	0,877	5,929	28,01	22,64
13	VTS-1-A	8,618	3,705	3,940	15,421	3,249	0,426	6,292	41,65	32,37
14	VTS-1-A	0,859	1,800	8,228	12,590	1,601	0,134	2,628	27,84	23,88
15	VTS-1-B	0,078	1,365	5,822	9,986	0,262	0,429	2,311	20,25	13,17
16	VT-1-A	0,447	3,230	4,567	27,254	1,394	2,001	6,836	45,73	40,08
17	VT-1-M	0,078	1,130	2,447	16,385	0,297	1,497	1,869	23,70	23,51
18	RO-1-A	1,031	3,596	8,737	10,180	3,959	2,733	1,757	31,99	31,16
19	RO-1-A	0,166	1,602	2,830	11,813	2,134	3,240	2,558	24,34	32,40
20	RO-1-M	0,246	1,801	2,138	20,924	2,152	2,928	2,887	33,08	15,88
21	RČ-1-A	0,592	0,995	1,237	25,923	2,425	2,986	4,027	38,19	19,80
22	RČ-1-M	0,132	0,448	1,400	12,889	1,252	3,127	2,903	22,15	24,16
23	GKS-4-A	0,187	1,983	1,120	17,404	0,645	5,671	3,218	30,23	30,68
24	GKS-4-M	0,165	1,325	1,843	20,137	0,554	4,105	4,826	32,95	28,17
25	GKS-5-A	1,397	2,590	2,033	10,678	2,340	2,668	1,572	23,28	22,25
26	GKS-5-E	0,323	0,323	1,194	9,946	1,299	2,739	1,126	16,95	13,66

Fe	mmol g <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> O	BD I	BD II	NaOH I	NaOH II	HCl	LZ	Celkem	HClO <sub>4</sub>
Č.	Název									
1	CT-1-B	0,000	0,037	0,036	0,000	0,000	0,042	0,016	0,13	0,18
2	CT-6-A	0,001	0,073	0,050	0,013	0,014	0,053	0,124	0,33	0,31
3	CT-6-AB	0,001	0,177	0,092	0,008	0,005	0,019	0,109	0,41	0,38
4	CT-6-B	0,000	0,282	0,337	0,016	0,006	0,215	0,224	1,08	1,14
5	CT-7-A	0,001	0,001	0,038	0,012	0,002	0,033	0,072	0,16	0,22
6	CT-7-E	0,000	0,015	0,013	0,005	0,000	0,025	0,051	0,11	0,11
7	CT-7-B	0,000	0,013	0,012	0,000	0,000	0,146	0,304	0,48	0,49
8	PL-9-A	0,001	0,011	0,013	0,009	0,018	0,012	0,016	0,08	0,08
9	PL-9-AE	0,000	0,015	0,015	0,015	0,005	0,007	0,015	0,07	0,10
10	PL-6-E	0,000	0,004	0,002	0,000	0,000	0,003	0,000	0,01	0,02
11	PL-6-Bh	0,000	0,061	0,130	0,023	0,000	0,052	0,052	0,32	0,30
12	PL-6-Bs	0,000	0,034	0,088	0,040	0,008	0,062	0,122	0,35	0,30
13	VTS-1-A	0,000	0,005	0,009	0,007	0,012	0,010	0,047	0,09	0,09
14	VTS-1-A	0,000	0,008	0,004	0,003	0,016	0,006	0,008	0,05	0,08
15	VTS-1-B	0,000	0,030	0,000	0,016	0,022	0,024	0,062	0,16	0,19
16	VT-1-A	0,000	0,022	0,021	0,017	0,013	0,040	0,218	0,33	0,23
17	VT-1-M	0,000	0,032	0,038	0,009	0,007	0,046	0,136	0,27	0,31
18	RO-1-A	0,000	0,034	0,036	0,016	0,030	0,014	0,060	0,19	0,24
19	RO-1-A	0,000	0,046	0,044	0,010	0,038	0,006	0,085	0,23	0,29
20	RO-1-M	0,000	0,076	0,035	0,041	0,030	0,010	0,158	0,35	0,44
21	RČ-1-A	0,000	0,044	0,071	0,017	0,009	0,000	0,152	0,29	0,26
22	RČ-1-M	0,000	0,040	0,071	0,014	0,000	0,000	0,294	0,42	0,29
23	GKS-4-A	0,000	0,034	0,060	0,014	0,047	0,120	0,628	0,90	0,86
24	GKS-4-M	0,000	0,035	0,155	0,027	0,003	0,121	0,647	0,99	0,85
25	GKS-5-A	0,000	0,021	0,022	0,006	0,006	0,000	0,049	0,10	0,14
26	GKS-5-E	0,000	0,011	0,019	0,002	0,001	0,000	0,051	0,08	0,11



Al	mmol g <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> O	BD	BD II	NaOH I	NaOH II	HCl	LZ	Celkem	HClO <sub>4</sub>
Č.	Název									
1	CT-1-B	0,004	0,066	0,000	0,031	0,025	0,071	0,247	0,44	0,38
2	CT-6-A	0,008	0,015	0,012	0,038	0,016	0,056	0,763	0,91	0,65
3	CT-6-AB	0,009	0,038	0,021	0,049	0,019	0,022	0,922	1,08	0,75
4	CT-6-B	0,010	0,032	0,023	0,102	0,024	0,228	0,698	1,12	1,17
5	CT-7-A	0,005	0,059	0,037	0,093	0,047	0,053	1,005	1,30	0,87
6	CT-7-E	0,002	0,073	0,045	0,108	0,033	0,048	0,638	0,95	0,73
7	CT-7-B	0,002	0,014	0,028	0,102	0,053	0,257	1,051	1,51	1,38
8	PL-9-A	0,008	0,005	0,000	0,043	0,063	0,006	0,075	0,20	0,23
9	PL-9-AE	0,003	0,025	0,005	0,034	0,089	0,013	0,100	0,27	0,38
10	PL-6-E	0,001	0,055	0,034	0,030	0,017	0,021	0,275	0,43	0,35
11	PL-6-Bh	0,002	0,122	0,057	0,201	0,024	0,045	0,454	0,90	0,70
12	PL-6-Bs	0,004	0,030	0,022	0,526	0,039	0,049	0,411	1,08	0,97
13	VTS-1-A	0,003	0,003	0,052	0,132	0,006	0,035	0,796	1,03	0,61
14	VTS-1-A	0,001	0,031	0,007	0,081	0,001	0,056	0,413	0,59	0,74
15	VTS-1-B	0,001	0,048	0,239	0,073	0,023	0,080	0,809	1,27	0,98
16	VT-1-A	0,004	0,000	0,110	0,124	0,000	0,073	1,301	1,61	0,84
17	VT-1-M	0,002	0,092	0,139	0,155	0,002	0,088	0,668	1,15	0,90
18	RO-1-A	0,002	0,085	0,416	0,035	0,056	0,016	0,380	0,99	1,03
19	RO-1-A	0,001	0,032	0,097	0,131	0,040	0,039	0,699	1,04	1,18
20	RO-1-M	0,004	0,043	0,092	0,113	0,018	0,012	0,964	1,25	1,26
21	RČ-1-A	0,002	0,030	0,083	0,165	0,009	0,009	0,983	1,28	0,58
22	RČ-1-M	0,002	0,033	0,083	0,234	0,010	0,009	1,015	1,39	0,67
23	GKS-4-A	0,003	0,008	0,090	0,185	0,013	0,159	1,720	2,18	1,79
24	GKS-4-M	0,002	0,006	0,063	0,139	0,000	0,132	1,815	2,16	1,59
25	GKS-5-A	0,002	0,196	0,027	0,040	0,005	0,006	0,322	0,60	0,54
26	GKS-5-E	0,001	0,081	0,038	0,044	0,009	0,009	0,384	0,57	0,54

### Příloha III

Procentuální zastoupení jednotlivých frakcí P, Fe a Al z frakcionace podle Psennera a Pucsko (1988) v šumavských lesních půdách a alpinských půdách.

RRP: rozpuštěný reaktivní P, VP: veškerý P, LZ: lyofilizované zbytky

