

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Přírodovědecká fakulta

**Stanovení dostupného dusíku a fosforu v lesních půdách
v povodí šumavských jezer pomocí iontoměníčů**

Diplomová práce

Bc. Gabriela Kotrbová

Školitel: RNDr. Karolina Tahovská, Ph.D.

Školitel specialista: Mgr. Petr Čapek

prof. Ing. Hana Šantrůčková, CSc.

České Budějovice 2013

Kotrbová G. 2013: Stanovení dostupného dusíku a fosforu v lesních půdách v povodí šumavských jezer pomocí iontoměníčů, [Assesment of available nitrogen and phosphorus in forest soils in the catchment area of Šumava lakes using ion exchange resins Mgr. Thesis, in Czech] 43 pp. Faculty of Science, University of South Bohemia, České Budějovice

Annotation:

The aim of this study was to assess amount of available nitrogen and phosphorous in forest soils using the ion exchange resin (IER) bag method in watersheds of Plešné and Čertovo lake from 2003 to 2012. Watersheds were exposed to acidic deposition for long time. The results indicate higher amount of total available nitrogen and phosphorous in soils from the watershed of Plešné lake because the forest there has been infected with bark beetle (*Ips typographus*) and it influences transformations through the whole ecosystem.

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 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 plagiátů.

V Českých Budějovicích

Gabriela Kotrbová

Tato práce vznikla za podpory grantu: „Vliv přirozeného rozpadu horských smrkových porostů na mikroklima“ (J. Kopáček, GAČR GAP504/12/1218, 2012-2016)

Data z let 2003 až 2011 jsem získala od pracovníků Přírodovědecké fakulty Jihočeské univerzity, Katedry biologie ekosystémů. Sama jsem v rámci diplomové práce připravila a zanalyzovala půdní iontoměničové sondy od roku 2011 (zima 2011/2012, léto 2012, zima 2012/2013). Podílela jsem se také na práci v terénu při zapravování a odběru iontoměničových sond.

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat své školitelce Karolině Tahovské za trpělivost a podnětné rady a připomínky k práci, Petru Čapkovi za pomoc s analýzami fosforu a Tomovi Hájkovi za korekce textu. Hance Šantrůčkové děkuji za pomoc v nelehké životní situaci. Poděkování patří všem, kteří přispěli ke vzniku této práce pomocí v laboratoři nebo v terénu: Michalu Chomovi, Terézii Říhové, Danu Vaňkovi a Jirkovi Bártovi. V neposlední řadě patří poděkování rodině za finanční a celkovou podporu při studiu a příteli Petru Prášilovi za podporu nejen při studiu a za motivaci, která mě žene kupředu.

Obsah

1. Úvod.....	1
2. Literární rešerše.....	3
2.1. Použití iontoměníčů pro měření dostupnosti iontů v půdě.....	3
2.1.1. Dělení iontoměníčů.....	4
2.1.2. Faktory ovlivňující funkce iontoměníče.....	4
2.2. Cyklus dusíku v půdě.....	7
2.2.1. Vstupy dusíku.....	7
2.2.2. Přeměny dusíku.....	7
2.2.3. Výstupy dusíku z půdy.....	8
2.3. Cyklus fosforu v půdě.....	9
2.3.1. Vstup fosforu.....	9
2.3.2. Přeměny P v půdě.....	9
2.3.3. Výstupy P.....	10
2.4. Biogeochemické vlastnosti půd v povodí Plešného a Čertova jezera.....	11
2.5. Hypotézy.....	14
3. Metodika.....	15
3.1. Popis studovaného území.....	15
3.1.1. Povodí Plešného jezera (PL).....	15
3.1.2. Povodí Čertova jezera (CT).....	16
3.2. Stanovení dusíku a fosforu v půdě pomocí iontoměníčů.....	18
3.2.1. Typ iontoměníče.....	18
3.2.2. Příprava iontoměníčů před použitím.....	18
3.2.3. Příprava iontoměníčových půdních sond.....	18
3.2.4. Zapravení sond do půdy.....	18
3.2.5. Vytěsnění iontů z iontoměníče (eluze na koloně).....	19
3.2.6. Účinnost metody.....	19
3.2.7. Stanovení koncentrace N-NO ₃ , N-NH ₄ a P-PO ₄ iontů.....	20
3.2.8. Statistické zpracování dat.....	20
3.2.9. Výpočet poměrů.....	21
4. Výsledky.....	22
4.1. Vývoj dostupnosti N a P v čase.....	22
4.1.1. Vývoj dostupnosti N-NH ₄	22
4.1.2. Vývoj dostupnosti N-NO ₃	24
4.1.3. Vývoj dostupnosti P-PO ₄	26
4.2. Porovnání dostupnosti iontů N a P v půdách PL a CT.....	28
4.2.1. Porovnání mezi horizonty.....	28
4.2.2. Porovnání mezi plochami v rámci povodí.....	30
4.2.3. Porovnání mezi povodími.....	31
4.3. Poměr mezi ionty N.....	32
5. Diskuze.....	33
5.1. Metoda stanovení dostupnosti N a P in situ.....	33
5.2. Dostupnost N a P v půdách v povodí Plešného a Čertova jezera.....	33
6. Závěr.....	38
7. Použitá literatura.....	39

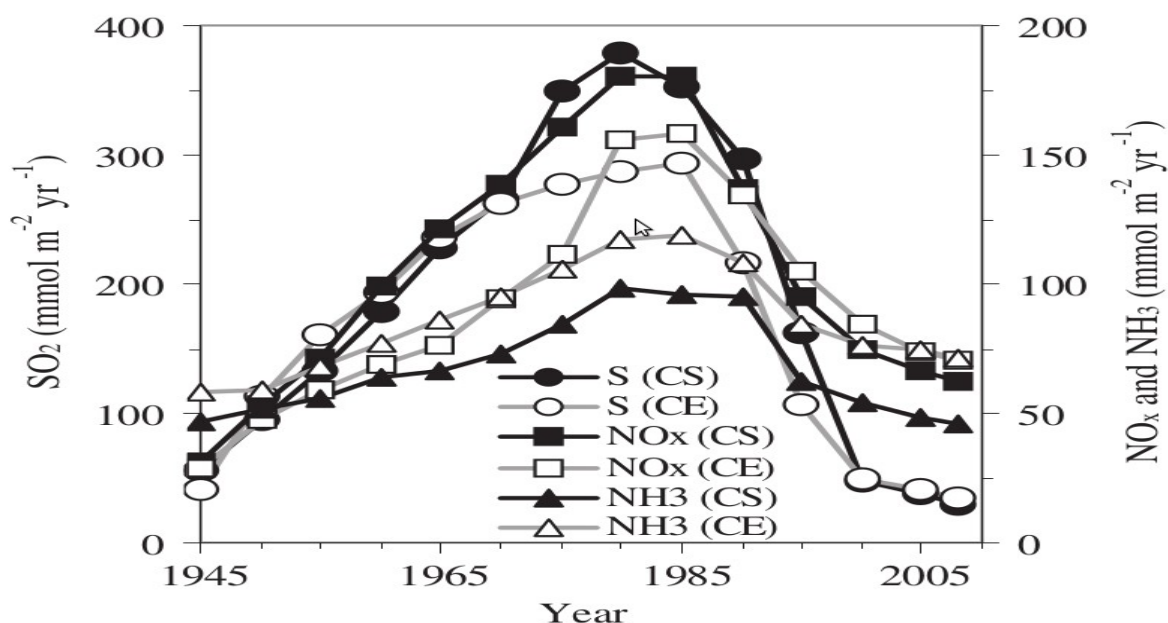
1. Úvod

Povodí šumavských jezer leží v pásmu jehličnatých lesů a stejně tak jako v jiných horských oblastech i zde dochází k přirozené acidifikaci. K okyselení přispívají kyselé matečné horniny, mělké horské půdy a jehličnaté porosty, kde dominantní dřevinou je smrk ztepilý (*Picea abies*). Opad jehličnatých stromů je kyselý, protože obsahuje řadu organických kyselin a navíc je bohatý na lignin a fenolické látky (Binkley, 1995), které zpomalují jeho rozklad. Ve vyšší nadmořské výšce tak vznikají kyselé mělké půdy (např. podzoly, spodystrické kambizemě), které mají přirozeně málo bazických kationtů (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+). Pokud jsou tyto půdy zatíženy přísunem kyselých srážek z atmosféry, nejsou schopny dlouhodobě kyseliny neutralizovat (Brady a Weil, 2001) a dochází k antropogenní acidifikaci – zapříčiněné člověkem.

Kyselé deště jsou způsobeny emisemi síry a dusíku (SO_2 , NO_x a NH_4) v ovzduší. Nárůst těchto látek se na území České republiky objevil na začátku 20. století společně s nárůstem spotřeby energie (Hruška a Kopáček, 2005). S rozvojem těžkého průmyslu po druhé světové válce se původní hodnoty emisí ztrojnásobily, kulminovaly v 80. letech minulého století a po pádu totality došlo k jejich poklesu (Obrázek 1). Vlivem kyselých dešťů začaly v 80. letech 20. století hynout horské lesy (Krušné hory, Šumava) a pokleslo pH povrchových vod, takže vymizely některé druhy ryb (Vrba a kol., 2003). Přestože emise síry a dusíku již klesly na původní předválečné hodnoty (Kopáček a kol., 2012), lesy se zotavují pomalu. Je to způsobeno vyčerpáním bazických iontů z půdy, zvýšením toxicity hliníku pro organismy a narušením koloběhu prvků, zejména dusíku (N) a fosforu (P) (Hruška a Kopáček, 2005).

Dusík je v lesních ekosystémech limitujícím prvkem. Depozicemi vstupuje do ekosystému dnešních horských smrčín daleko více N, než jsou organismy schopny spotřebovat a výsledkem je vyplavování N z půd (saturace ekosystému dusíkem) (Aber a kol., 1989). S acidifikací souvisí i poškození porostů, stromy jsou v N - saturovaném ekosystému náchylnější k mechanickému poničení (lámání stromů při větru, námraze, pod těžkým sněhem), protože kořeny při povrchu půdy a kořeny jsou intoxikovány hliníkem. Stromy jsou atraktivní pro patogenní škůdce, například se Šumavou spojeného lýkožrouta smrkového (*Ips typographus*). Po napadení lesa a jeho odumření dochází jednak k dalšímu omezení imobilizace dusíku dřevní hmotou, ale také se zvýší přísun N do půdy rozkladem velkého množství odumřelé rostlinné biomasy. To vede k prohloubení vyplavování N do

vod. Ve vodách dochází k eutrofizaci, neboli obohacování o živiny s následným přemnožením řas a ztrátou kvality vody (Vitousek a kol., 1997).



Obrázek 1: Vývoj emisí S, NO_x a NH₃ na území České republiky a Slovenska (CS) a střední Evropy (CE). Převzato z Kopáček a kol., 2012

Kyselá deště ovlivňují i cyklus fosforu, který je také v přirozeném prostředí limitujícím prvkem. Procesem zvětrávání se v kyselých půdách na kyselém podloží snadněji fosfor uvolňuje do prostředí. Při nízkém pH se rovněž stává dostupný hliník (Al³⁺), který se váže na kořeny rostlin a způsobuje jejich odumírání. V acidifikovaném prostředí pak hliník a železo spolu s fosforem tvoří hydroxyoxidy a P tak není dostupný pro organismy (Haynes, 1982).

Výzkumem acidifikace a jejího dopadu na lesní ekosystémy se na Šumavě zabývá řada studií (Vrba a kol., 2003, Šantrůčková a kol., 2004, Kopáček a Hruška, 2010), avšak studie o posouzení dlouhodobějších změn v dostupnosti N a P v půdách v přirozených podmínkách chybí. Cílem mé diplomové práce proto je:

- Stanovit dostupnost N a P v lesních půdách v povodí šumavských jezer (Plešné a Čertovo jezero) v letech 2011 až 2013 pomocí iontoměničových půdních sond, které se instalují do půdního profilu
- Vyhodnotit data o dostupnosti N a P v těchto půdách získaná pomocí iontoměničových půdních sond od roku 2003

Studie napomůže lepšímu porozumění transformace N a P v acidifikovaných půdách a umožní odhadnout dlouhodobý trend dostupnosti N a P.

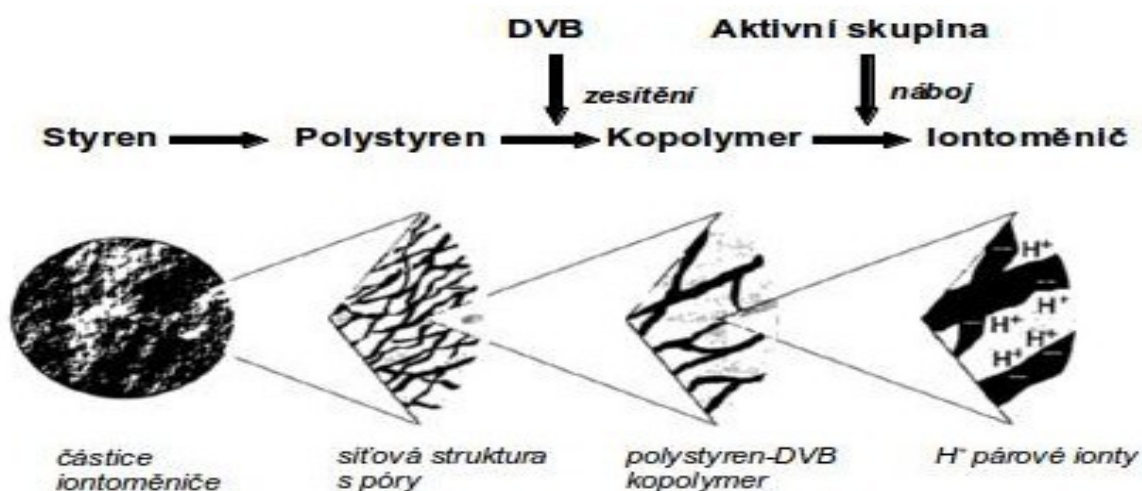
2. Literární rešerše

2.1. Použití iontoměničů pro měření dostupnosti iontů v půdě

Půda je na rozdíl od vzduchu nebo vody silně heterogenní prostředí a živiny v ní obsažené mohou být volně dostupné v půdním roztoku nebo vázané na koloidní částice a do půdního roztoku se mohou postupně uvolňovat podle fluktuaace fyzikálně chemických parametrů prostředí. Proto je pro měření dostupnosti živin v půdě třeba použít specifických metod. Iontoměniče jsou pro měření dostupnosti iontů v půdě vhodné zejména proto, že předchází nevýhody chemických extrakcí, a počítají s kinetikou uvolnění živin a jejich transportem. (Curtin a kol., 1987). Použití iontoměničů je zvláště vhodné pro stanovení dostupnosti prvků v různých typech půd (Qian a Schoenau, 2002).

Metoda iontoměničů byla použita poprvé před téměř 170 lety. Iontoměniče s absorbovanými ionty se používaly jako zdroj živin pro růst rostlin v pískových kulturách (Schlenker 1942). V dnešní době slouží zejména ke stanovení množství dostupných iontů v půdě nebo ve vodě v přirozených podmínkách (*in situ*).

Většina syntetických iontoměničů je tvořena tuhým organickým polymerem s elektrostatickým nábojem, který je neutralizován protiiontem s opačným nábojem. Jsou vyrobeny z lineárního polystyrenu, který je kopolymerovaný divinylbenzenem, vzniká tak trojrozměrná síť. Na polymerní kostře je ukotvena funkční skupina. Fungují podobně jako půdní koloidní systém nebo kořenový systém rostlin, kde jsou obrovské povrchy připravené pro adsorpci iontů (Obrázek 2) (Skogley a Dobermann, 1996).



Obrázek 2: Schématické znázornění stavby makroporézního iontoměniče. Upraveno dle Skogley a Dobermann 1996.

Podle velikosti a typu aktivní skupiny a velikosti mřížky se liší výměnná kapacita iontoměniče. Kapacitu můžeme vyjádřit jako množství protiiontů, které se na iontoměnič může navázat. Kapacita iontoměniče musí být mnohonásobně větší než kationtová výměnná kapacita půdy. Výměna iontů probíhá procesem difúze z místa vyšší koncentrace na místo s nižší koncentrací (Boyd a kol., 1947). Reakce výměny iontů jsou vratné a všechny vratné reakce postupně směřují do stavu rovnováhy. Pokud by se iontoměnič do tohoto stavu dostal s okolním prostředím, množství adsorbovaných iontů by nebylo stejné jako množství v půdě. Proto je nutné použít iontoměnič vždy s mnohonásobně vyšší kapacitou tak, aby se za žádných okolností nemohl dostat do rovnovážného vztahu s okolním prostředím (Qian a Schoenau, 2002).

2.1.1. Dělení iontoměničů

Iontoměniče se dají dělit jednak podle typu adsorpce (zdroj nebo jímka iontů), dále podle charakteru použitého materiálu (membránové či kuličkové iontoměniče) a podle typu funkční skupiny (Skogley a Dobermann, 1996).

Iontoměnič může být zdrojem iontů nebo jejich jímkou (ionty se akumulují na iontoměniči). První typ slouží zejména k dodávání iontů rostlinám, druhý typ slouží k vycytávání iontů z půdy.

Membránové iontoměniče jsou tvořeny zapouzdřením membrány do plastového rámu zatímco sondy jsou tvořeny uzavřenými kuličkami uvnitř propustné kapsle. Kapsle je většinou tvořena propustnou nylonovou látkou. Sondy se používají na dlouhodobá měření, kdy jsou zakopány v půdě na měsíce až roky. Membrány se používají pro kratší měření, protože mají menší kapacitu (Skogley a Dobermann, 1996).

Podle typu funkční skupiny a jejího náboje dělíme iontoměniče na katexy (záporný náboj), anexy (kladný náboj) a směsné iontoměniče. Katexy mohou být silně kyselé (funkční skupina: sulfonové kyseliny) nebo slabě kyselé (funkční skupina: karboxylová skupina). Anexy jsou silně bazické (funkční skupina: kvarterní aminová sůl) a slabě bazické (funkční skupiny: aminoskupiny). Směsné iontoměniče obsahují směs anexu a katexu (Marhol, 1982).

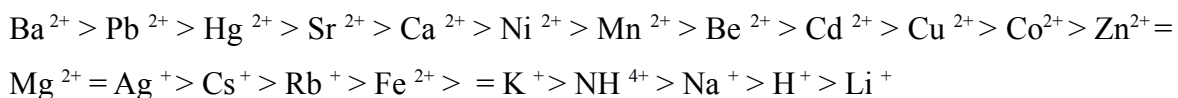
2.1.2. Faktory ovlivňující funkce iontoměniče

Funkci iontoměničů ovlivňuje řada faktorů. Jednak je to charakter vlastního iontoměniče (typ měniče, protiiont pro iontovou výměnu, doba zapravení, účinek konkurenčních iontů) a faktory prostředí (typ a vlastnosti půdy, vlhkost, pH a teplotní gradienty).

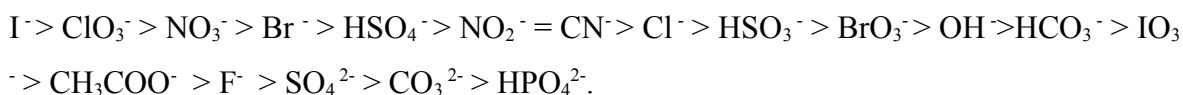
Iontoměniče projevují preferenční selektivitu k různým iontům podle toho, zda jsou silně

bazické nebo silně kyselé, nebo slabě bazické a slabě kyselé (Skogley a Dobermann, 1996).

Pro silně kyselé iontoměniče je pořadí preferenčních iontů následující:



Pořadí iontů pro silně bazické iontoměniče:



Podle toho je třeba uvážlivě volit, jaký typ iontoměniče použijeme pro daný typ půdy. Jelikož je v půdě minerální dusík dostupný pro rostliny a mikroorganismy ve formě aniontu a kationtu (NO_3^{-}) (NH_4^{+}), je potřeba použít smíšený kationt – aniontový iontoměnič, který bude sloužit jako jímka iontů. Pro půdy s nízkým pH je vhodné pro stanovení dostupného N použít směs silně kyselého katexu a silně bazického anexu. Sorpční kapacita P v půdě může být redukována ostatními ionty, které jsou iontoměniči více preferovány. Kdyby byl ke stanovení použit klasický anexový iontoměnič, místo fosforu by se navázal sulfát, nitrát či chlorid, které se v půdě vyskytují a mají vyšší afinitu k iontoměniči. Proto je zapotřebí použít speciální typ iontoměniče s velkým vnitřním povrchem, a který je impregnovaný nanočásticemi hydroxyoxidů železa (Sylvestr a kol., 2007). Na tento typ iontoměniče se P váže podobně jako se v kyselých půdách váže na hydroxyoxidy železa.

Iontoměniče se dají zapravit do půdy na krátký (hodiny - dny) nebo delší časový úsek (měsíce - roky). Krátkodobé zapravení poskytuje pouze orientační hodnoty dostupnosti, zatímco dlouhodobé zapravení již napoví informaci o zásobě živin v půdě. Vazba iontů je výsledkem spolupůsobení kationtové výměny a pomalého uvolňování živin při mineralizaci a rozkladu organické hmoty (Qian a Schoenau, 2002).

Na množství navázaných iontů mají vliv vlhkost a pH. Typy iontoměničů slabě bazické a slabě kyselé fungují na rozdíl od silně bazických a silně kyselých jen v určitém půdním pH (Tabulka 1). Proto je v kyselých půdách zapotřebí používat silně bazický nebo kyselý typ iontoměniče.

Tabulka 1: Použití typů iontoměničů v různém pH. Upraveno dle Dorfner 1991.

Iontoměnič	Typ	Rozsah pH
Kation	Slabě kyselý	5-14
	Silně kyselý	0-14
Anion	Slabě bazický	0-9
	Silně bazický	0-14

Pokud vlhkost klesá, snižuje se difuzní tok a tím se snižuje i vzdálenost, na kterou jsou ionty přitahovány. Qian a Schoenau (1996) prokázali, že pokud poklesne půdní vlhkost, poklesne i navázání iontů dusíku, fosforu draslíku a síry z půdy. Při maximální (100%) vlhkosti bylo na membránovém iontoměniči exponovaném hodinu v černozemi navázáno 55g. 10 cm⁻² NO₃⁻, 1 μg.10 cm² PO₄³⁻, 196 μg.10 cm⁻² K⁺, 254 μg.10 cm⁻² SO₄²⁻ a při (15%) vlhkosti pouze 4, 0,2, 50, 10 μg pro N, P, K a S. Avšak takto extrémní výkyvy vlhkosti se v půdním profilu horských smrčín příliš často nevyskytují.

Vliv teploty půdy na difúzi iontů také není zanedbatelný. Se zvyšující se teplotou, dochází k hromadění živin díky zvýšenému uvolňování živin mikrobiální transformací organické hmoty. Na iontoměnič se pak může navázat více iontů (Yang a kol., 1991b).

2.2. Cyklus dusíku v půdě

Dusík je klíčovým prvkem limitujícím dekompozici organické hmoty a diverzitu, dynamiku a funkci terestrických, sladkovodních i oceánských ekosystémů. Největším zásobníkem dusíku je atmosféra. Přestože je N na Zemi v hojném množství, pouze 0,001 % se ho vyskytuje v biosféře a pouze 0,04% je ho dostupného pro žijící organismy (Rosswall, 1981). V půdě se dusík vyskytuje v mnoha formách, jednak v organické (aminokyseliny, proteiny, nukleové kyseliny), ale i anorganické (NO_3^- , NH_4^+) a plynné (N_2 , N_2O , NO , NO_2).

2.2.1. Vstupy dusíku

Dusík vstupuje do půdy buď depozicí z atmosféry a nebo rozkladem organické hmoty. Jelikož je plynný N_2 spojen trojnou vazbou, není v této formě dostupný pro rostliny. Dostupným se stává biologickou **fixací** (90-130 Tg N rok⁻¹), nebo rozdělením trojné vazby za pomoci blesků (3-5 Tg N rok⁻¹) (Galloway a kol., 1995). Dusík vstupuje do půdy v nemalém množství i vlivem antropogenní činnosti (140 Tg N rok⁻¹) (Galloway a kol., 1995). Na fixaci se podílí bakterie a sinice, které mohou tvořit s rostlinami symbiotické svazky. Klasickými zástupci fixačních bakterií jsou *Rhizobium*, *Bradyrhizobium* nebo *Sinorhizobium* a sinic *Nostoc* nebo *Anabena*.

Rozkladem organické hmoty (**mineralizace**) se uvolňuje amoniak (**amonifikace**). Amonifikaci provádějí heterotrofní bakterie, které využívají organické sloučeniny z rostlinného opadu a mrtvých těl organismů ke stavbě vlastní biomasy a přebytek dusíku uvolňují do prostředí (Jaffe, 2000). Rostliny a mikroorganismy potřebují k růstu asimilovat dusík v nitrátové (NO_3^-) nebo amonné formě (NH_4^+). Dokáží však přijímat jednoduché organické látky (Kaštovská a Šantrůčková, 2011).

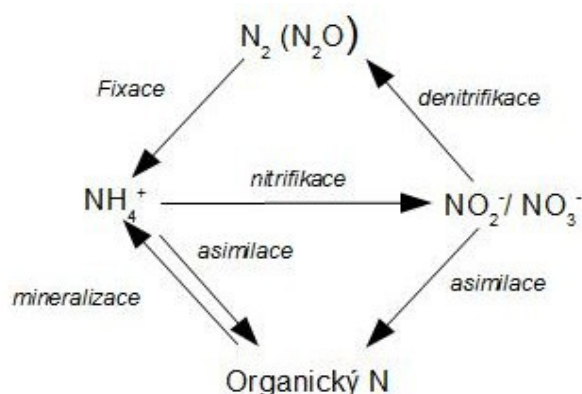
Dusík není vázán v minerálech a neuvolňuje se zvětráváním tak, jak je tomu u fosforu, avšak malé množství může být vázáno v jílových minerálech v amonné formě. Protože amonný iont je na jíl navázán silně, můžeme říci že jde o jílovou fixaci N (Sawhiney, 1972).

2.2.2. Přeměny dusíku

Jakmile je dusík do půdy uvolněn jako NH_4^+ , může být buď oxidován na nitrát a nitrit (**nitřifikace**) a nebo může být asimilován rostlinami a mikroorganismy. Při asimilaci je amonný iont zabudován do biomasy organismů (**imobilizace**), což je opačný proces mineralizace (Obrázek 3). Zda dojde k mobilizaci či mineralizaci, závisí hlavně na poměru

uhlíku a dusíku C:N v biomase organismů (Parnas, 1976, Bengtsson a kol., 2003). Když je dusíku nedostatek a je tedy vysoký poměr C:N, mikroorganismy jej zabudovávají do svých těl. Po uhynutí se z těl uvolňuje a stává se zase dostupným. Volný NH_4^+ iont se v aerobních půdách nezdržuje příliš dlouho, dochází k nitrifikaci a proto v aerobních půdách převládá NO_3^- (Delwiche, 1981).

Proces nitrifikace probíhá v aerobním prostředí činností chemolitoautotrofních nitrifikačních bakterií např. rodu *Nitromonas* (přeměna na nitrit) a nitratačních bakterií rodu např. *Nitrobacter* (přeměna na nitrát), které touto cestou získávají energii. Nitrifikaci mohou provádět i chemoorganoheterotrofní bakterie a houby a to v prostředí bez přístupu kyslíku, avšak tento proces naopak energii spotřebovává. Vzniklý nitrát buď může sloužit v anaerobních podmínkách jako finální akceptor elektronu (respirační denitrifikace), nebo v aerobních podmínkách je stejně tak jako amonný iont asimilován organismy, nebo je vyplavován (Jaffe, 2000).



Obrázek 3: Biologické přeměny dusíku upraveno dle Jaffe 2000.

2.2.3. Výstupy dusíku z půdy

Dusík se z půdy může dostávat denitrifikací, volatilizací nebo je vyplavován. Při procesu **denitrifikace**, což je redukce dusičnanu na plynou formu, se N dostává do atmosféry jako N_2 a NO_2 . K největším ztrátám dochází v létě, především po silných deštích, po kterých se sníží provzdušnění přehřáté půdy. Denitrifikace je forma respirace realizovaná mikroorganismy v prostředí s nízkým obsahem kyslíku. Specifické organismy, primárně bakterie, mají schopnost použít nitrát jako akceptor elektronů na místo kyslíku (Firestone, 1972).

Z půdy je dusík **vyplavován** ve formě nitrátů. Nitrát je v půdách velmi mobilní a vysoce rozpustný ve vodě, proto je snadno vyplavován prosakující vodou. Amonný iont je na rozdíl od nitrátu v půdě zadržován půdním sorpčním komplexem (Gundersen, 1991,

Bengtsson a kol 2003).

Volatilizace je ztráta dusíku způsobená těkáním amoniaku z povrchu a spodních vrstev půd. Volatilizace je typická pro zásadité půdy, roste s teplotou a v prostředí, kde je malá kationtová výměnná kapacita. Nejvíce se projevuje v půdách písčitých, alkalických a vápenatých (Brady a Weil, 2002). V půdách s nízkým pH nebývá příliš významná.

2.3. Cyklus fosforu v půdě

Fosfor je nezbytnou živinou pro všechny životní formy. Je klíčovým prvkem pro biochemické reakce zahrnující genetický materiál (DNA, RNA), přenos energie (ATP) a podílí se na struktuře membrán (fosfolipidy) a tvorbě zásobních látek. Je to prvek, který je často limitující pro růst rostlin a nevyskytuje se v plynné formě.

2.3.1. Vstup fosforu

Fosfor se dostává do půdy zvětráváním mateční horniny a rozkladem organické hmoty. Malé množství fosforu do půdy vstupuje depozicí (Bergametti a kol., 1992). Fosfor se nejčastěji v matečné hornině vyskytuje jako apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$), fosforit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Ca}(\text{OH})_2$) nebo vivianit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$) (Walker a Syers, 1979). Vivianit je zvětráván přírodně vyskytujícími se kyselinami, které pochází z mikrobiální aktivity nebo jsou uvolňovány kořeny (Cosgrove, 1977). Zvětráváním se ročně dostává do ekosystému $0,05 - 0,1 \text{ kg ha}^{-1}$ fosforu. Kolik fosforu se uvolní závisí na typu podloží, na tom kolik povrchu je v kontaktu s vodou, teplotě a také na tom, jaké ionty jsou rozpuštěné v půdním roztoku (Newman, 1995).

V atmosféře je fosfor ve velmi malém množství v organické i anorganické formě. Může být přítomen v dešti, mlze nebo sněhu (mokré depozice) nebo navázán na prachové částice (suchá depozice). Koncentrace P ve srážkách se pohybují okolo $10 - 100 \mu\text{g l}^{-1}$ (Newman, 1995). Do atmosféry se fosfor může dostat jemným rozprášením vody z oceánů, jezer a řek, větrem, vulkanickou činností nebo spalováním fosilních paliv.

2.3.2. Přeměny P v půdě

Fosfor se v půdě vyskytuje v organické i anorganické podobě a podle toho také rozlišujeme přeměny biologické a geochemické. Biologické přeměny jsou přeměny organického P zatímco geochemické přeměny jsou přeměnami anorganických forem fosforu. Obecně je v

minerálních půdách vyšší obsah anorganického fosforu. Chemický a biologický subcyklus fosforu je stratifikován podle hloubky půdy. Na povrchu probíhá hlavně biologický cyklus, kdy je P vázán v organické hmotě, kdežto geochemický cyklus probíhá v hlubších vrstvách půdy (Walbridge a kol., 1991).

Fosfor vázaný v **organické hmotě** je nedostupný pro rostliny, dokud není rozložen a uvolněn procesem mineralizace (fosfatázové enzymy) nebo rozpuštěn organickými kyselinami, které produkují kořeny rostlin a mikroorganismy. Biologické přeměny jsou primárně řízeny bakteriální a houbovou dekompozicí, imobilizací, mineralizací a sekundárně vychyťáváním rostlinami (Bolan, 1991). Rychlost substrátové dekompozice závisí na kvalitě substrátu (zahrnuje i poměr C:N), půdní vlhkosti a teplotě. Podle toho jak je P v půdě dostupný dochází k procesům mineralizace nebo imobilizace. Pokud je v půdě dostatek P, dochází k mineralizaci, pokud je v půdě P limitujícím prvkem, mikroorganismy mohou imobilizovat až 20 – 50% organického fosforu (Walbridge a kol., 1991). Dochází tedy k neustálé soutěži o fosfor mezi mikroorganismy a rostlinami.

Anorganický fosfor rozpuštěný v půdním roztoku je hlavní formou, kterou jsou rostliny schopny přijímat, ale ve většině půd je v malé koncentraci (je limitní živinou). Rostliny jsou schopny přijímat fosfor v podobě primárních a sekundárních orthofosfátů (H_2PO_4^- a HPO_4^{2-}). Koncentrace dostupného fosforu je řízena rozpustností minerálů obsahujících fosfor a fixací nebo adsorpcí P na povrch půdních částic (Brady a Weil, 2002). Anorganický P je často v kyselých podmínkách pevně vázán na komplexy železa a hliníku, takže není dostupný pro rostliny. V zásaditých podmínkách je vázán na vápník nebo hořčík a tvoří tak sloučeniny, které jsou poměrně rozpustné (Brady a Weil, 2002).

2.3.3. Výstupy P

Půda je ochuzovaná o P erozí, vyplavováním a ukládáním v rostlinné biomase s následnou sklizní nebo těžbou. Ročně se globálně z půd vyplaví okolo 2,5 – 12,3 Tg P (Pierou, 1976). U eroze se jedná hlavně o vodní erozi. Kolik půdy bude odneseno, závisí hlavně na půdním pokryvu a na tom, jak je půda narušená (kolik obsahuje erozivních rýh). Na vyplavování P z půdy se podílí déšť, který P rovnou odnáší nebo jej vyplavuje do nižších vrstev půdy a do spodních vod (Parfitt a kol. 2008).

2.4. Biogeochemické vlastnosti půd v povodí Plešného a Čertova jezera

Povodí Plešného (PL) a Čertova (CT) jezera byla zatížena od začátku 20. století kyselou atmosférickou depozicí. Kyselé depozice ovlivňují biogeochemické vlastnosti celého povodí. Dochází k saturaci ekosystému dusíkem, který se ve formě nitrátu vyplavuje z ekosystému (Aber a kol., 1989). Při saturaci dochází k celkovému narušení cyklu N. Zvyšuje se dostupnost N pro organismy, klesá poměr C:N v jejich biomase a při rozkladu se vyplavuje další N z půdy. Zvyšuje se tak mineralizace, nitrifikace a naopak klesá imobilizace N (Aber a kol. 1989). Přitom imobilizace a tedy aktivita mikroorganismů v půdě je klíčovým procesem, který zabraňuje vyplavování nitrátu z půdy (Emmett, 2007; Geisseler a kol., 2010, Tahovská a kol., 2013). V letech 1997 – 2001 byla průměrná mineralizace a nitrifikace N pro opadový a humusový horizont vyšší v půdách v povodí CT než v půdách PL (mineralizace: 0, 05; 0, 15 mmol m⁻² den⁻¹ PL, CT v tomto pořadí), (denitrifikace: 1,025; 2, 840 mmol m⁻² den⁻¹ v tomto pořadí) (Kopáček a kol., 2002a,b).

Působením kyselých depozic je ovlivněn i cyklus P. Dochází ke snížení půdního pH a k rychlejšímu zvětrávání horniny (Cook a kol., 1983), tudíž se uvolňuje i větší množství fosforu a hliníku do půdy (Kopáček a kol., 1998). Půdy v obou povodích jsou kyselé; v půdách PL jezera, pro humusový horizont je pH_(CaCl2) přibližně 2,5—3,1; 2,5—3,3 (PL, CT v tomto pořadí) a pro minerální 3,2—4,4; 3,6—4,5 (PL, CT v tomto pořadí) (Kopáček a kol., 2002a,b). Povodí PL a CT jezera se liší v typu podloží. Zatímco povodí CT jezera tvoří převážně svory, povodí PL granity (Kopáček a kol., 2002a,b). Granity uvolňují větší množství fosforu než svory, protože koncentrace P v granitech je 2x vyšší (koncentrace P v granitech je 37 mmol kg⁻¹ a ve svorech 13 mmol kg⁻¹) (Kaňa a Kopáček, 2006). V kyselých půdách se stávají dostupnými hliník a železo a uvolněný fosfor s nimi tvoří špatně rozpustné komplexy, hydroxyoxidy. V této formě nejsou schopny organismy P využívat a je tedy silně limitující živinou (Haynes, 1982). Koncentrace Fe a Al iontů (Al_o + Fe_{ed}: PL: 261 mmol kg⁻¹, CT: 495 mmol kg⁻¹,) a objemová hmotnost půdy (92; 225 kg m⁻² PL, CT) je vyšší v půdách CT (Kaňa a Kopáček, 2006) a proto je v půdách CT vázáno více P, který je ale v nedostupných formách. Při saturaci ekosystému N dochází ke zvýšené celkové produkci a je tedy třeba i více P a tak dochází k vyšší tvorbě fosfatázových enzymů. Fosfatázová aktivita byla vyšší v opadové a humusové vrstvě v půdách PL (opad 16,3; 12,7 nmol g⁻¹ h⁻¹ PL, CT) (humus 11,0; 6,57 nmol g⁻¹ h⁻¹ PL, CT) (Šantrůčková a kol., 2004).

Biogeochemické vlastnosti povodí jezer jsou ovlivněny také úhynem lesa v

souvislosti s přemnožením lýkožrouta smrkového (*Ips typographus*). Lesy v povodí PL a CT jsou napadeny od konce 90. let 20. století. V současnosti jsou zachovány 4 % původního lesa v povodí PL jezera a 85 % v povodí CT jezera (Oulehle a kol., 2013). Po napadení lesa dochází jednak ke změnám ve vodním režimu lokality a také změnám v půdním chemismu. Po odumření koruny stromu mizí transpirace a naopak evapotranspirace půdy se zvyšuje. Hydrologické změny uvnitř napadeného povodí mohou způsobovat odnos částic, zvýšené toky uhlíku z rozložené organické hmoty a obohacování cyklu dusíku (Mikkelsen a kol., 2013).

Zvýšeným množstvím opadu se do půdy uvolňuje 2x-6x více prvků v krátkém časovém úseku (Kaňa a kol., 2012). Dochází tak ke změnám v cyklech jednotlivých prvků. Působením kůrovce může dojít ke zvýšené mineralizaci a denitrifikaci díky novému přísunu C do půdy, zvýšené vlhkosti a zvýšené mikrobiální aktivitě (Mikkelsen a kol., 2013). V ekosystémech saturovaných dusíkem se po zvýšeném přísunu opadu obvykle vyplavují nitráty z půdy (Zimmermann a kol., 2000, Huber, 2005).

Nejvyšší nárůst opadu, byl zaznamenán v povodí PL jezera na přelomu let 2006/2007 a v roce 2008 (Tabulka 2, Kopáček a kol., 2013). Po odumření porostu došlo k významnému nárůstu koncentrace vodo-rozpustného NH_4^+ ve svrchních vrstvách půdy (z 0,8 na 4,4 mmol kg^{-1}) a rozpustného reaktivního fosforu (z 0,04 na 0,9 mmol kg^{-1}) (Kaňa a kol., 2012). Koncentrace vodou extrahovatelného NO_3^- se nezačala zvyšovat ihned po odumření porostu, ale s 1-2 ročním zpožděním (Morrehouse a kol., 2008, Griffin a kol., 2011, Kaňa a kol., 2012), tudíž se ani nitrát nemohl vyplavovat v důsledku uhynutí lesa. V jiné studii (Huber, 2005) se naopak koncentrace nitrátu zvýšila ihned po úhynu lesa a kulminovala po pěti letech. V literatuře tedy panuje nejednotnost, za jak dlouho se zvýší koncentrace nitrátu po odumření lesa, a jestli jeho vyplavování souvisí s úhynem lesa. Údaje o vyplavování P v důsledku odumření lesa obecně téměř chybí. Proto je nutnost dlouhodobé studie o dostupnosti N a P na území napadeným kůrovcem.

Tabulka 2: Počet zdravých, odumřelých (prostřednictvím napadení lýkožrouta smrkového) a zlomených stromů smrku ztepilého (jedinec . ha⁻¹) na horních (H) a dolních (D) plochách Plešného (PL) a Čertova (CT) jezera. Upraveno z Kopáček a kol., 2013.

Rok	PLD			PLH			CTD			CTH		
	Zdravé	Uhynulé	Zlomené	Zdravé	Uhynulé	Zlomené	Zdravé	Uhynulé	Zlomené	Zdravé	Uhynulé	Zlomené
2000	591	36	0	662	47	1	355	10	1	347	27	0
2003	558	69	0	562	147	1						
2005	424	187	16	366	314	28	342	15	8	314	42	18
2007	95	447	85	95	493	130						
2008	11	490	126	89	466	163	335	19	12	295	22	57
2009	11	490	126	51	478	189						
2010	0	273	354	42	391	286						
2011	0	192	435	42	344	333	332	14	21	263	24	87

2.5. Hypotézy

1. Dostupnost NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} bude ovlivněna odumíráním lesa
2. Dostupnost N bude vyšší v půdách v povodí PL jezera než v půdách v povodí CT jezera
3. Zvýšení dostupnosti N po odumření lesa bude jen dočasné (5-7 let)
4. Dostupnost P bude vyšší v půdách v povodí PL jezera než v půdách v povodí CT jezera

3. Metodika

3.1. Popis studovaného území

Obě povodí se nacházejí na území Národního parku a Chráněné krajinné oblasti Šumava v pohoří Šumava. Pohoří se rozkládá na hranicích Německa, Rakouska a Česka. Nejvyšším vrcholem je Plechý (1378 m.n.m). Národní park (NP) byl vyhlášen v 20.3.1991 a chráněná krajinná oblast (CHKO) 27.12 1963. CHKO v současné době tvoří ochranné pásmo pro NP. Hlavním předmětem ochrany NP jsou rozsáhlá rašeliniště, smrkové a bukové pralesy, horské louky a ledovcová jezera. Celé území bylo vystaveno zvýšené depozici N a S po více než jedno století.

3.1.1. Povodí Plešného jezera (PL)

Plešné jezero se nachází na 48° 47' s.š a 13° 52' v.d. v nadmořské výšce 1090 m.n.m v masivu vrcholu Plechý. Povodí Plešného jezera zabírá rozlohu 66,6 ha (Švampera 1939). Podloží je tvořeno granity (Veselý, 1994). Dominantními půdními typy jsou nevyvinuté organicky bohaté půdy (38 %), podzoly (29 %) a spodo-dystrické kambizemě (27 %) (Kopáček a kol., 2002a). Půdní pH je na území obecně velmi nízké $pH_{(CaCl_2)}$ je přibližně 2,5—3,1 pro A horizont a pro minerální horizont je vyšší s hodnotami 3,2—4,4. Průměrný poměr C:N v půdě je 24 (Kopáček a kol. 2002 a). Průměrný roční úhrn srážek je 1413 mm (Kopáček a kol. 2011). Průměrná kationtová výměnná kapacita je 129 meq kg⁻¹ (Kopáček a kol., 2002a). Dominantním druhem povodí Plešného jezera je smrk ztepilý (*Picea abies*) ve stáří 160 let, v podrostu převládá brusnice borůvka (*Vaccinium myrtillus*) (Svoboda a kol., 2006).

Porost na území povodí Plešného jezera je od roku 2000 napaden lýkožroutem smrkovým (*Ips typographus*) a od té doby dochází k postupnému rozsáhlému odumírání lesa. V roce 2000 byl mrtvý les na 3 % území, v roce 2004 došlo k hromadnému úhynu lesa v severozápadní části povodí, v roce 2006 došlo k úhynu na zbytku ploch. Po napadení ztratily stromy jehlice hned v prvních měsících, poté začaly opadávat větve a většina mrtvého dřeva popadala po vichřici v roce 2011. Většina mrtvé biomasy byla v lese ponechána. V současné době je v povodí PL jezera 93 % poškozeného lesa (Kopáček a kol., dosud nepublikováno).

Měření bylo v povodí Plešného jezera prováděno na dvou plochách, dolní a horní

(Obrázek 4). Na ploše Plešné horní (PLH, 1330 m.n.m) v současnosti dominuje smrk ztepilý (*Picea abies*) s občasným výskytem jeřábu ptačího (*Sorbus aucuparia*). Bylinné patro tvoří brusnice borůvka (*Vaccinium myrtillus*), metlička křivolaká (*Avenella flexuosa*), třtina chloupkatá (*Calamagrostis villosa*) a kaprad' rozložená (*Dryopteris dilatata*) (Matějka 2011). V roce 2005 zde došlo k rozpadu stromového patra a obnova dřevin zde probíhá pozvolna. Průměrná teplota vzduchu této plochy je 2,8 °C (Matějka, 2011).

Na ploše Plešné dolní (PLD, 1100 m.n.m) dominuje smrk ztepilý (*Picea abies*) s občasným výskytem břízy pýřité (*Betula pubescens*). Bylinné patro tvoří vrbovka úzkolistá (*Epilobium angustifolium*), maliník obecný (*Rubus idaeus*), brusnice borůvka (*Vaccinium myrtillus*), brusnice brusinka (*Vaccinium vitis-idaea*). Od roku 2009 je zde porost zcela suchý v důsledku napadení lýkožroutem, nicméně zde dochází k rychlé obnově dřevin (bříza, smrk) a díky prosvětlení území dochází k rozvoji bylinného patra. Průměrná teplota vzduchu této plochy je 3,8 °C (Matějka, 2011).

3.1.2. Povodí Čertova jezera (CT)

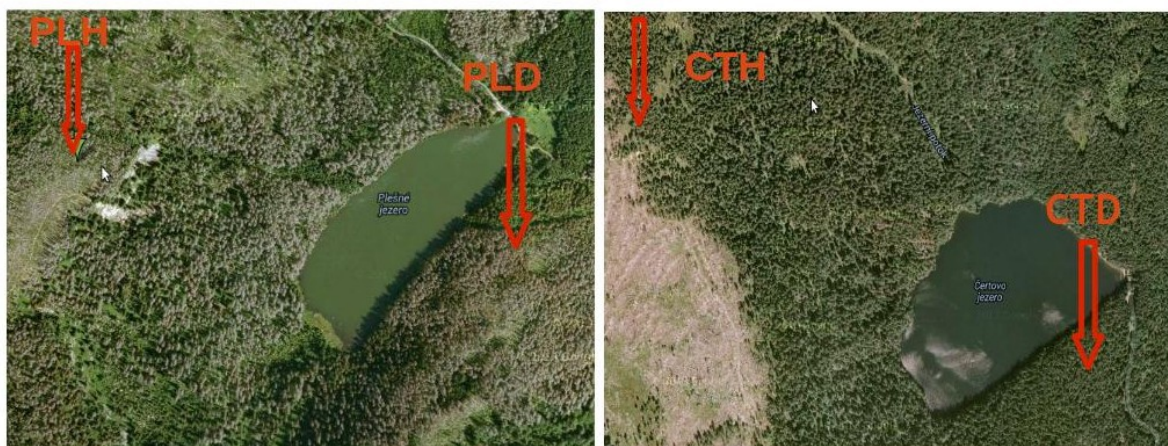
Čertovo jezero se nachází na 49° 10' s.š a 11° 13' v.d. v nadmořské výšce 1030 m.n.m v masivu Jezerní hory. Povodí Čertova jezera zabírá plochu 87,5 ha (Švambers, 1939). Podloží je tvořeno hlavně svory (muskovitská rula) s intruzemi křemene (Veselý, 1994). Dominantními půdními typy jsou spodo-dystrické kambizemě (58%), podzoly (21%) a nevyvinuté mělké organické půdy (17%) (Kopáček a kol., 2002 b). Půdní pH je na území velmi nízké: $pH_{(CaCl_2)}$ přibližně 2,5 - 3,3 pro A horizont a pro minerální horizont je vyšší s hodnotami 3,6 – 4,5. Poměr C:N je v půdě 22-23 (Kopáček a kol., 2002 b). Průměrný roční úhrn srážek je podobný jako na Plešném jezeře, tedy okolo 1419 mm (Kopáček a kol., 2011). Kationtová výměnná kapacita je v průměru 104 meq kg⁻¹ (Kopáček a kol., 2002b). Dominantním druhem vegetace je smrk ztepilý (*Picea abies*). V podrostu převládá třtina chloupkatá (*Calamagrostis villosa*) (Svoboda a kol., 2006).

Lesní porosty v povodí Čertova jezera byly v letech 2007-2008 poškozeny silnými vichřicemi a v letech 2007-2011 byly některé plochy napadeny kůrovcem. V současné době je v povodí CT jezera 18% poškozeného lesa. Většina mrtvé biomasy byla v lese ponechána (Kopáček a kol., dosud nepublikováno).

Měření bylo na území povodí Čertova jezera prováděno na dvou plochách, dolní a horní (Obrázek 4). Na horní ploše Čertova jezera (CTH, 1330 m.n.m) dominuje smrk ztepilý (*Picea abies*). Bylinné patro tvoří metlička křivolaká (*Avenella flexuosa*), třtina chloupkatá (*Calamagrostis villosa*), kaprad' rozložená (*Dryopteris dilatata*) a bika lesní (*Luzula*

sylvatica) (Matějka, 2011). Na této ploše došlo k velkému prosvětlení, díky úhynu lesa a přesto zde nedochází k zmlazení dřevin. Zvyšuje se ale pokryvnost bylinného patra. Průměrná teplota vzduchu této plochy je 2,7 °C (Matějka, 2011).

Na ploše Čertovo dolní (CTD, 1100 m.n.m) dominuje smrk ztepilý (*Picea abies*) a zároveň zde roste jedle bělokora (*Abies alba*), buk lesní (*Fagus sylvatica*) a jeřáb ptačí (*Sorbus aucuparia*). V bylinném patře se vyskytuje brusnice borůvka (*Vaccinium myrtillus*), brusnice brusinka (*Vaccinium vitis-idaea*), plavuň pučivá (*Lycopodium annotinum*), vrbovka úzkolistá (*Epilobium angustifolium*). Druhové složení na této ploše je stabilní. Průměrná teplota vzduchu této plochy je 4,5 °C (Matějka, 2011).



Obrázek 4: Letecký pohled na lokality Plešné horní (PLH), Plešné dolní (PLD), Čertovo horní (ČTH) a Čertovo dolní (ČTD). Upraveno dle Google maps.

3.2. Stanovení dusíku a fosforu v půdě pomocí iontoměníčů

3.2.1. Typ iontoměníče

Pro stanovení rozpuštěného fosforu v půdě jsem použila iontoměníč FerrIX™ A33E (Purolite). Je to hybridní kuličkový, silný anexový iontoměníč skládající se z nanočástic hydratovaného oxidu železa (Sylvester a kol. 2007).

Ke stanovení dostupného dusíku v půdě jsem použila směsný iontoměníč složený ze silně kyselého katexu C-100 (Purolite) na bázi sulfonového DVB polystyrénu v Na⁺ iontové formě pro adsorpci nitrátů a makroporézní silně bazický anex A-520E (Purolite) na bázi DVB styrenu s aminovými funkčními skupinami v Cl⁻ iontové formě pro adsorpci amonného iontu.

3.2.2. Příprava iontoměníčů před použitím

Pro stanovení P jsem před použitím iontoměníč 10x promyla roztokem 2% NaOH. Poté jsem iontoměníč promývala destilovanou vodou tak, abych z něj odstranila zbytkový NaOH (snížení pH na 5,6 = cca 30x propláchnout) (Čapek, 2008).

Pro stanovení N jsem nejprve z obou typů iontoměníčů vytvořila směsný iontoměníč v poměru 1:1 (katex : anex). Poté jsem směsný iontoměníč propláchla následujícím způsobem: 10% roztokem NaCl v destilované vodě, 5x destilovanou vodou, 1x 10% roztokem NaCl a poté 25x destilovanou vodou tak, abych odstranila přebytek NaCl. Vše jsem proplachovala v poměru 1:2 (objem směsného iontoměníče: objem roztoku/destilované vody) (Skopcová, 2005).

3.2.3. Příprava iontoměníčových půdních sond

Pro stanovení dostupného dusíku (NO₃⁻ a NH₄⁺) a fosforu (PO₄³⁻) *in-situ* jsem vytvořila půdní sondy naplněné připraveným iontoměníčem, který byl upraven (kapitola 3.2.2). Iontoměníčové půdní sondy jsem vyráběla z polyamidového síta Uhelon (Silk & Progres ČR, typ 130 T, velikost oka 42 μm), které jsem lepila neutrálním silikonem (Soudal, akvaristické lepidlo) na plastová kolečka (výška 1 cm, r = 2,95 cm).

3.2.4. Zapravení sond do půdy

Půdní sondy byly zapraveny do půdy vždy na konci října a na konci května, ve stejný termín se vyjímaly sondy již „naplněné“. Doba expozice sond v půdě byla přibližně 6 měsíců.

Sondy byly zapraveny na horní a dolní plochy v povodí Plešného a Čertova jezera. Celkem bylo zapraveno 80 sond pro dusík a 80 pro fosfor v jedné sezoně, takže na jedné lokalitě bylo celkem 10 opakování pro každý prvek a horizont. Iontoměniče se zapravovaly pod opadový horizont a do hloubky 10 cm v organickém horizontu.

3.2.5. Vytěsnění iontů z iontoměniče (eluze na koloně)

Eluci jsem prováděla opakovaně na koloně o délce 19,5 cm a průměru 2 cm s vestavěnou fritou a kohoutem. Jako eluční činidlo jsem použila pro fosfor 2% roztok NaOH (Čapek, 2008) a pro dusík 10% roztok NaCl (Skopcová, 2005). Postup byl následující:

1. Po expozici iontoměniče z půdy jsem jej několikrát propláchla destilovanou vodou, tak, abych jej zbavila případných nečistot. Poté jsem s ním naplnila kolonu a nechala cca 5 minut odstát tak, aby suchý iontoměnič mohl nabobtnat.
2. Z plné kolony jsem vypustila veškerou vodou a nechala odkapat.
3. Z 50 ml z odměrné baňky naplněné elučním činidlem (N: 10%NaCl, P: 2%NaOH) jsem odlila část do kolony tak, aby byl iontoměnič ponořený a skleněnou tyčinkou jsem směs zamíchala, abych odstranila případné vzduchové bubliny.
4. Odměrnou baňku se zbytkem činidla jsem překlopila dnem vzhůru, upevnila do stojanu a nechala celý objem překapat přes iontoměnič.
5. Odměrnou baňku s roztokem jsem nechala pro fosfor prokapat celkem 6x do celkového objemu 600 ml vzorku a pro dusík celkem 8x do celkového objemu 400 ml vzorku. Všechny eluáty jsem jímala do jedné kádinky.

3.2.6. Účinnost metody

Jelikož z iontoměniče nelze vytěsnit 100% množství navázaných iontů, použila jsem ke stanovení skutečného množství iontů v půdní sondě následující regresní vztah mezi nalezeným množstvím iontů v eluátu (E) a skutečným množstvím naadsorbovaných iontů (Skopcová, 2005; Čapek, 2008).

$$\mathbf{P-PO_4 = (E_{P-PO_4} - 4,1883) / 0,8369 \text{ (}\mu\text{g)}}$$

$$\mathbf{N-NO_3 = (E_{N-NO_3} + 0,2056) / 0,9164 \text{ (}\mu\text{g)}}$$

$$\mathbf{N-NH_4 = (E_{N-NH_4} - 0,0799) / 0,9603 \text{ (}\mu\text{g)}}$$

Výsledky jsou přepočítány na metr-2 podle plochy sondy (27,33 cm²) a na den podle doby expozice proto, aby se dala jednotlivá pozorování mezi sebou porovnávat.

3.2.7. Stanovení koncentrace N-NO₃, N-NH₄ a P-PO₄ iontů

Před stanovením koncentrace P-PO₄ bylo nutné umýt laboratorní sklo, aby neobsahovalo zbytky fosforu, které by mohly kontaminovat vzorky. Laboratorní sklo jsem na 30 minut ponořila do 15 % roztoku Na₂CO₃, poté jej vypláchla vodou, 1M H₂SO₄ a následně ještě několikrát destilovanou vodou. Před začátkem měření jsem vzorky obsahující NaOH zneutralizovala (0,5 ml 4,3 mol H₂SO₄ na 10 ml vzorku). Koncentraci P-PO₄ jsem stanovila spektrofotometricky jako rozpuštěný reaktivní fosfor (Kopáček a Hejzlar, 1991). Fosforečnany tvoří v kyselém prostředí s molybdenanem amonným a vinanem antimonylo-draselným komplex (PSb₂Mo₁₀O₄₀). Komplex je posléze redukován kyselinou askorbovou za vzniku fosfoantimonylomolybdenanové modři. Absorbanci jsem měřila při 710 nm.

Koncentrace N-NO₃, N-NH₄ byla měřena spektrofotometricky na FIA (Flow Injection Analyzer) (FIAstar 5012, Foss Tecator, Švédsko).

Stanovení N-NO₃ (detekční limit: 0,1 mg N-NO₃ /l): Vzorek nejprve prochází přes kadmiovou kolonu, kde dochází k redukci dusičnanů na dusitany. Poté je smíchán se sulfanylamidem (C₆H₈N₂O₂S), vzniká tak diazosloučenina, která reaguje s N- (1- naftyl) - ethylendiamindihydrochloridem (C₁₂H₁₄N₂.2HCl). Absorbance vzniklého nachového roztoku se měří při 540 nm.

Stanovení N-NH₄ (detekční limit: 0,1 mg N-NH₄ /l): Vzorek je nejprve smíchán s 0,1 M NaOH. Tím dojde k převedení amonných iontů na plynnou formu amoniaku. Plyn difunduje přes polopropustnou PTFE membránou do „AB indikátoru“ (tajné složení, Tecator, Švédsko) a způsobí změnu jeho zbarvení. Absorbance se měří při 590 nm.

3.2.8. Statistické zpracování dat

Normalitu rozdělení dat jsem testovala pomocí Kolmogorov-Smirnovova testu. Jelikož data neměla normální rozdělení ani po logaritmické nebo mocninné transformaci, použila jsem k porovnání jednotlivých proměnných neparametrický Mann-Whitney test, což je obdoba parametrického t-testu. Statistické výpočty a grafy jsem prováděla v programu Statistica 10.0 for Windows. Práci s databází a výpočty jsem prováděla v LibreOffice Calc.

3.2.9. Výpočet poměrů

Nejprve jsem sečetla průměrné hodnoty dostupnosti pro opadovou a humusovou vrstvu pro jednotlivé ionty NH_4^+ , NO_3^- za každé období a pro výpočet poměru $\text{NO}_3^-:\text{NH}_4^+$ jsem vydělila sečtené hodnoty nitrátu amoniakem.

4. Výsledky

4.1. Vývoj dostupnosti N a P v čase

Pro lepší vizualizaci dat a porovnatelnost s jinými studiemi jsem použila průměrné hodnoty dostupnosti iontů za jednotlivá období.

4.1.1. Vývoj dostupnosti N-NH₄

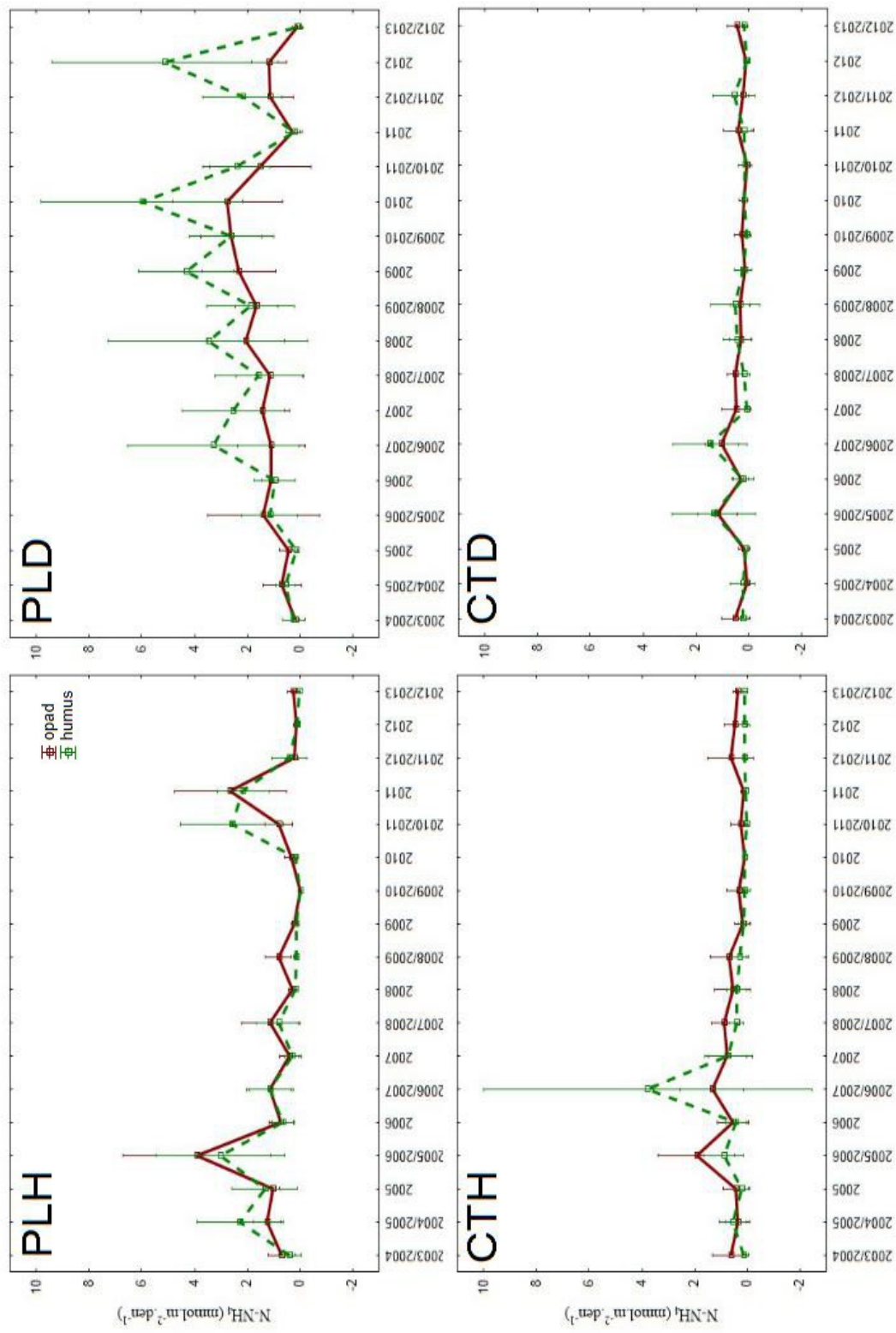
Průměrná dostupnost N-NH₄ za sledované období (od zimy 2003/2004 do zimy 2012/2013, celk. n=180±SD Obrázek 5) byla v opadovém (O) horizontu $0,96 \pm 1,65$; $1,36 \pm 1,39$; $0,61 \pm 0,78$ a $0,37 \pm 0,49$ mmol m⁻² den⁻¹ pro PLH, PLD, CTH a CTD, v tomto pořadí. V humusovém horizontu (A) byla průměrná dostupnost $0,96 \pm 1,64$; $2,31 \pm 2,67$; $0,49 \pm 1,66$ a $0,38 \pm 0,74$ mmol m⁻² den⁻¹ pro PLH, PLD, CTH a CTD, v tomto pořadí. Množství dostupného N-NH₄ bylo proměnlivější v půdách v povodí Plešného jezera než v půdách v povodí Čertova jezera.

Na ploše PLH byla dvě období s velmi vysokými hodnotami dostupného N-NH₄ zima 2005/2006 (3,90 a 3,02 mmol m⁻² den⁻¹ pro O a A horizont, v tomto pořadí, n=10) a zima 2010/2011 2,63 a 2,56 mmol m⁻² den⁻¹ pro O a A horizont, v tomto pořadí) (Obrázek 5 PLH).

V půdách dolní plochy PLD dostupný N-NH₄ postupně narůstal v obou horizontech až do roku 2011, přičemž výraznější byl nárůst v humusovém než v opadovém horizontu (Obrázek 5 PLD). Dostupnost iontů N-NH₄ se zde zvýšila z 0,25 a maxima dosáhla v létě 2010 5,98 mmol m⁻² den⁻¹.

Dostupnost N-NH₄ na obou plochách CT se za celé sledované období výrazně neměnila a byla srovnatelná i v obou horizontech. Ke zvýšení dostupného N-NH₄ došlo na obou plochách v obou horizontech pouze od zimy 2005/2006 až do zimy 2006/2007, kdy dosahovala hodnot na CTH 1,93 a 3,79 mmol m⁻² den⁻¹ pro O a A horizont v tomto pořadí (Obrázek 5 CTH) a na CTD 1,33 a 1,46 mmol m⁻² den⁻¹ pro O a A horizont v tomto pořadí (Obrázek 5 CTD).

Z průběhového grafu je patrné, že dostupnost N-NH₄ byla převážně vyšší v zimním období, avšak není to pravidelné u všech ploch.



Obrázek 5: Množství dostupného $N-NH_4$ v opadovém (A) a humusovém (B) horizontu púd dolních (D) a horních (H) ploch Plešného (PL) a Čertova (CT) jezera v období zimní (např. 2012/2013) a letní (např. 2005/2006) expozice. Uvedeny jsou průměrné hodnoty a směrodatné odchylky ($n=10$).

4.1.2. Vývoj dostupnosti N-NO₃

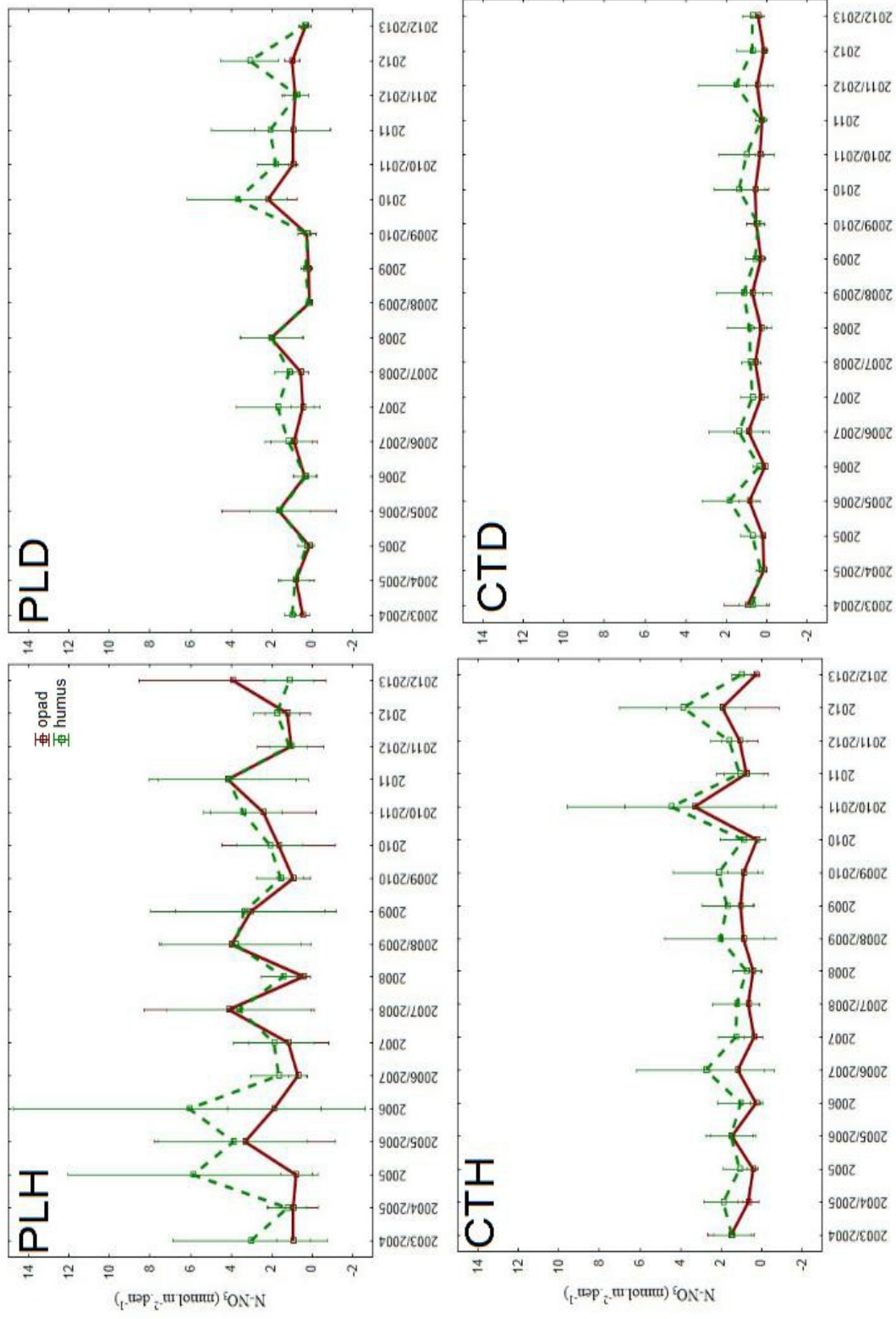
Množství dostupného N-NO₃ za sledované období (od zimy 2003/2004 do zimy 2012/2013, celk. n=160 ± SD, Obrázek 6) bylo v průměru v opadovém horizontu 1,95 ± 2,69; 0,83 ± 1,19; 1,01 ± 1,45 a 0,45 ± 0,52 mmol m⁻² den⁻¹ pro PLH, PLD, CTH a CTD, v tomto pořadí. V humusovém horizontu byla dostupnost obecně v průměru vyšší než v opadovém: 2,99 ± 3,78, 1,28 ± 1,61, 1,81 ± 2,21 a 0,87 ± 1,04 mmol m⁻² den⁻¹ pro PLH, PLD, CTH a CTD, v tomto pořadí.

Nejproměnlivější hodnoty byly naměřeny v půdách PLH, kde docházelo k neustálým meziročním výkyvům dostupnosti N-NO₃, přičemž nejvyšší dostupnost byla zjištěna v opadovém horizontu v létě 2011 a v A horizontu v létě 2006 4,13 a 6,07 mmol m⁻² den⁻¹ (n=10) pro O a A horizont v tomto pořadí (Obrázek 6 PLH). Ve zbytku obdobích byla dostupnost N-NO₃ sice nižší, ale v porovnání s půdami PLD zvýšená po celou dobu trvání studie.

Na ploše PLD se dostupnost pohybovala pouze mezi 0,5-1,8 mmol m⁻² den⁻¹ (Obrázek 6 PLD). Od zimy 2008/2009 do zimy 2009/2010 zde byl zaznamenán výrazný pokles dostupného N-NO₃ až na hodnoty blízké nule (0,15 a 0,16 mmol m⁻² den⁻¹ pro O a A horizont, v tomto pořadí). K výraznějšímu nárůstu došlo ke konci studie (od léta 2010) až na hodnoty 2,16 a 3,70 mmol m⁻² den⁻¹ pro O a A horizont v tomto pořadí.

Obě plochy CT nevykazovaly výraznější výkyvy v dostupnosti N-NO₃ v půdě kromě zimy 2010/2011 a léta 2012 na ploše CTH kdy se dostupnost zvýšila v obou horizontech a v humusu dosáhla na ~ 4 mmol m⁻² Den⁻¹ (Obrázek 6 CTH). Dostupnost N-NO₃ v půdách CTD byly nejméně variabilní a pohybovaly se pouze v rozmezí 0,10 – 1,19 mmol m⁻² den⁻¹ pro oba horizonty (Obrázek 6 CTD).

Z průběhových křivek na (Obrázek 6) je patrné že zvýšená dostupnost iontů nebyla pravidelně vyšší ani v zimním ani v letním období.



Obrázek 6: Množství dostupného $N-NO_3$ v opadovém (O) a humusovém (H) horizontu půd dolních (D) a horních (H) ploch Plešného (PL) a Čertova (CT) jezera v období zimní (např. 2012/2013) a letní (např. 2012) expozice. Uvedeny jsou průměrné hodnoty a směrodatné odchylky ($n=10$).

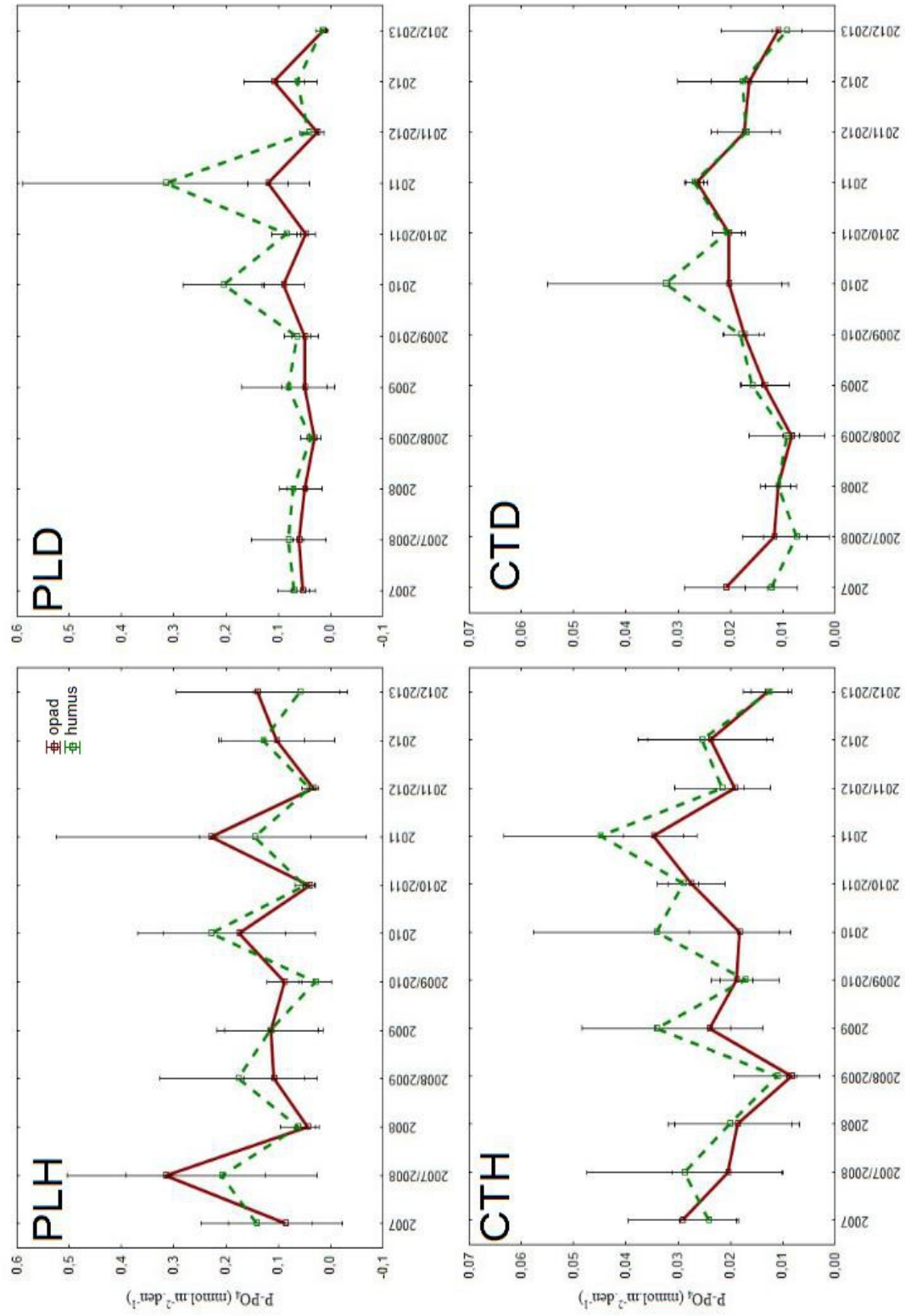
4.1.3. Vývoj dostupnosti P-PO₄

V průběhu celého sledovaného období (léto 2007 - zima 2012/2013, celk. $n=120 \pm SD$) byla průměrná dostupnost P-PO₄ o řád vyšší v půdách PL než v půdách CT (Obrázek 7) V opadovém horizontu byla průměrná dostupnost $0,117 \pm 0,145$, $0,059 \pm 0,045$, $0,025 \pm 0,020$ a $0,018 \pm 0,11$ mmol m⁻² den⁻¹ pro PLH, PLD, CTH a CTD, v tomto pořadí. V humusovém horizontu byla mírně vyšší: $0,111 \pm 0,114$, $0,092 \pm 0,124$, $0,028 \pm 0,019$ a $0,020 \pm 0,015$ mmol m⁻² den⁻¹ pro PLH, PLD, CTH a CTD, v tomto pořadí.

Zatímco dostupnost P-PO₄ v půdách PLH byla značně variabilní a nejvyšších hodnot dosáhla již na počátku sledovaného období (zima 2007/2008: $0,315$, $0,21$ mmol m⁻² den⁻¹, $n=10$ pro O a A horizont v tomto pořadí Obrázek 7 PLH), v půdách PLD dostupné fosforečnany postupně narůstaly v obou horizontech až do léta 2011 (z $0,05$ na $0,12$ mmol m⁻² den⁻¹ a $0,07$ na $0,31$ mmol m⁻² den⁻¹ pro O a A horizont v tomto pořadí (Obrázek 7 PLD)).

Velmi podobný vývoj byl zaznamenán i v půdách povodí CT, kde dostupný P-PO₄ narůstal od zimy 2008/2009 z $0,01$ na $0,04$ mmol m⁻² den⁻¹ (Obrázek 7 CTH a CTD) V půdách CT byly změny velmi malé v rozmezí $0,01 - 0,05$ mmol m⁻² den⁻¹.

Z průběhových grafů je patrné že vyšší dostupnost P-PO₄ byla vyšší v letním období.



Obrázek 7: Množství dostupného P-PO₄ v opadovém (O) a humusovém (H) horizontu půd dolních (D) a horních (H) ploch Plešného (PL) a Čertova (CT) jezera v období zimní (např. 2012/2013) a letní (např. 2012) expozice. Uvedeny jsou průměrné hodnoty a směrodatné odchylky (n= 10). Pro Čertovo a Plešné jezero je použita jiná stupnice.

4.2. Porovnání dostupnosti iontů N a P v půdách PL a CT

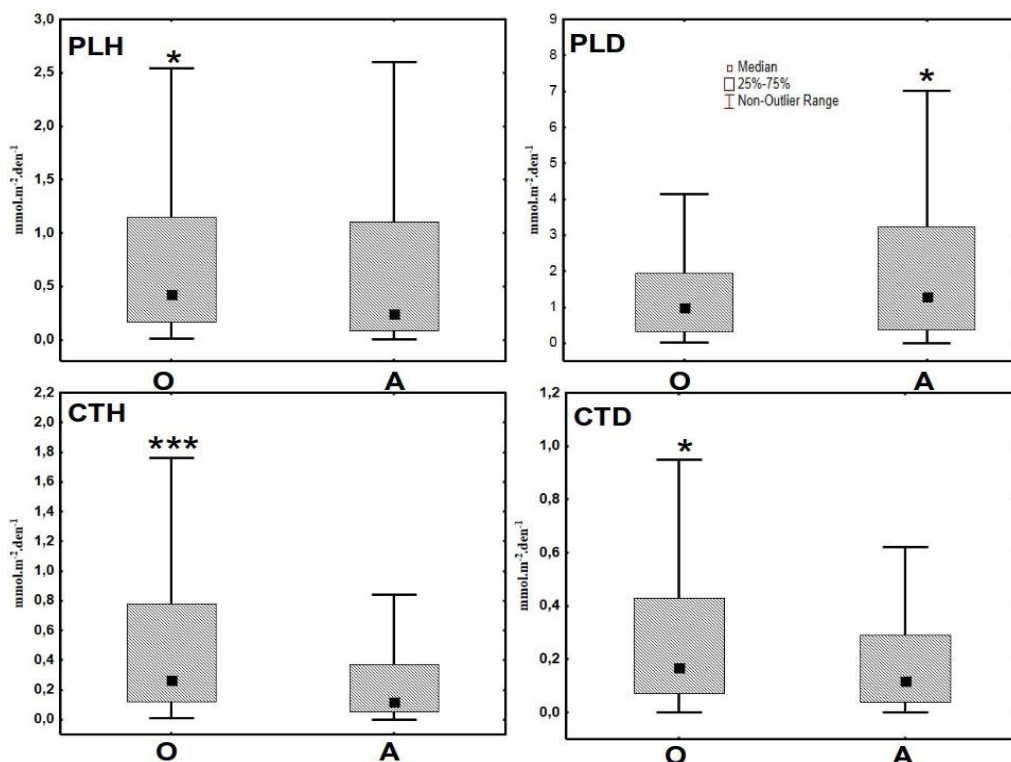
Vzhledem k tomu, že data neměla normální rozdělení, dostupnost iontů v jednotlivých horizontech v rámci jedné plochy, na jednotlivých plochách v rámci povodí a mezi povodími jsem srovnávala na základě mediánů a příslušného horního a dolního kvartilu.

4.2.1. Porovnání mezi horizonty

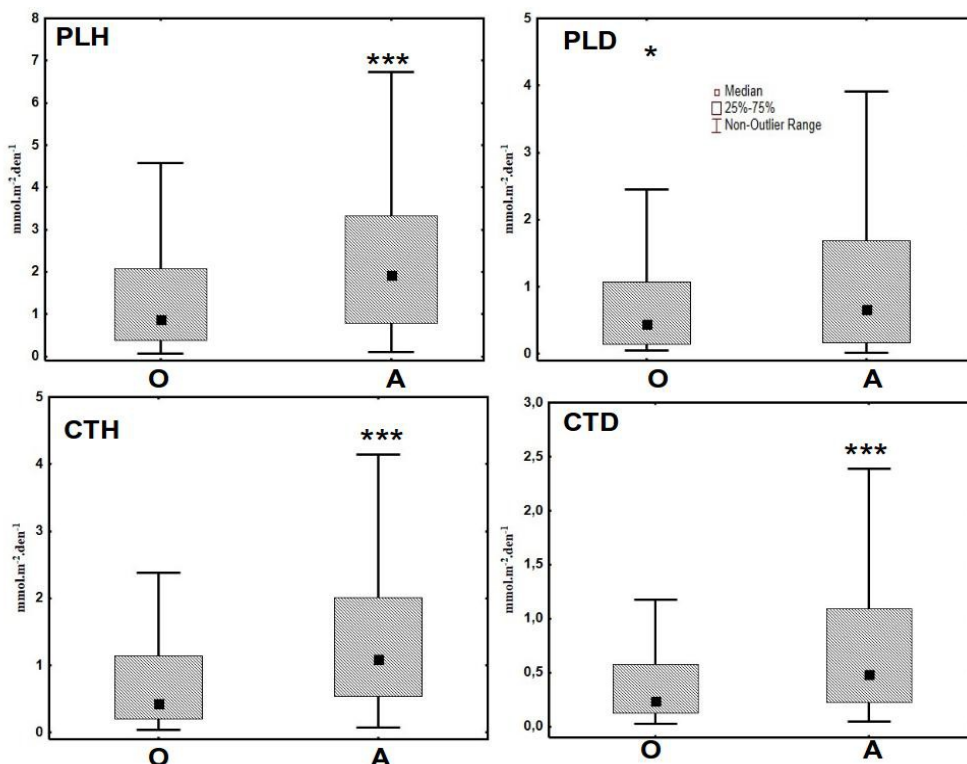
Dostupnost N-NH₄ byla vyšší v opadovém než humusovém horizontu s výjimkou půd PLD, kde byla dostupnost vyšší v humusovém horizontu (Obrázek 9) Dostupnost iontů N-NO₃ byla naopak vyšší v humusové vrstvě půd obou ploch obou jezer (Obrázek 9). Dostupnost P-PO₄ se průkazně mezi jednotlivými horizonty nelišila, data však naznačují (Tabulka 3) vyšší dostupnost v humusovém horizontu.

*Tabulka 3: Celkové dostupnosti iontů (mmol m⁻² den⁻¹) NH₄⁺, NO₃⁻ a PO₄³⁻ v půdách Plešného (PL) a Čertova jezera (CT) na horních (H) a dolních (D) plochách. Dostupnost je uvedeny v mediánech (ME) v a dále jsou uvedeny hodnoty dolního a horního kvartilu (25%, 75%) a minimální (MIN) a maximální (MAX) hodnoty v opadovém (O) humusovém (A) horizontu. * označují statistické průkaznosti v rozdílech mezi jednotlivými jezery na stejných plochách ve stejných půdních horizontech (*p < 0,05, ** p < 0,01, *** p < 0,001).*

		NH ₄ ⁺						NO ₃ ⁻						PO ₄ ³⁻					
		O			A			O			A			O			A		
		ME	25% MIN	75% MAX	ME	25% MIN	75% MAX	ME	25% MIN	75% MAX	ME	25% MIN	75% MAX	ME	25% MIN	75% MAX	ME	25% MIN	75% MAX
PL	H	*	0,16	0,010	***	0,09	0,001	***	0,38	0,06	***	0,79	0,10	***	0,03	0,01	***	0,03	0,004
		0,43	1,15	13,23	0,24	1,10	8,935	0,88	2,08	13,4	1,92	3,32	28,98	0,07	0,14	1,02	0,07	0,15	0,542
PL	D	***	0,31	0,008	***	0,37	0,004	***	0,14	0,05		0,17	0,02	***	0,02	0,001	***	0,03	0,008
		1,00	1,94	7,26	1,30	3,24	13,04	0,45	1,08	9,39	0,66	1,68	9,95	0,05	0,80	0,20	0,06	0,12	1,057
CT	H		0,12	0,01		0,05	0,002		0,25	0,04		0,57	0,10		0,01	0,003		0,02	0,007
		0,27	0,78	4,50	0,12	0,37	15,62	0,45	1,21	9,16	1,14	2,03	15,85	0,019	0,03	0,124	0,022	0,04	0,09
CT	D		0,07	0,003		0,05	0,001		0,13	0,03		0,22	0,05		0,01	0,002		0,01	0,002
		0,17	0,43	2,49	0,12	0,29	4,58	0,24	0,57	3,70	0,49	1,09	6,20	0,015	0,02	0,054	0,017	0,03	0,10



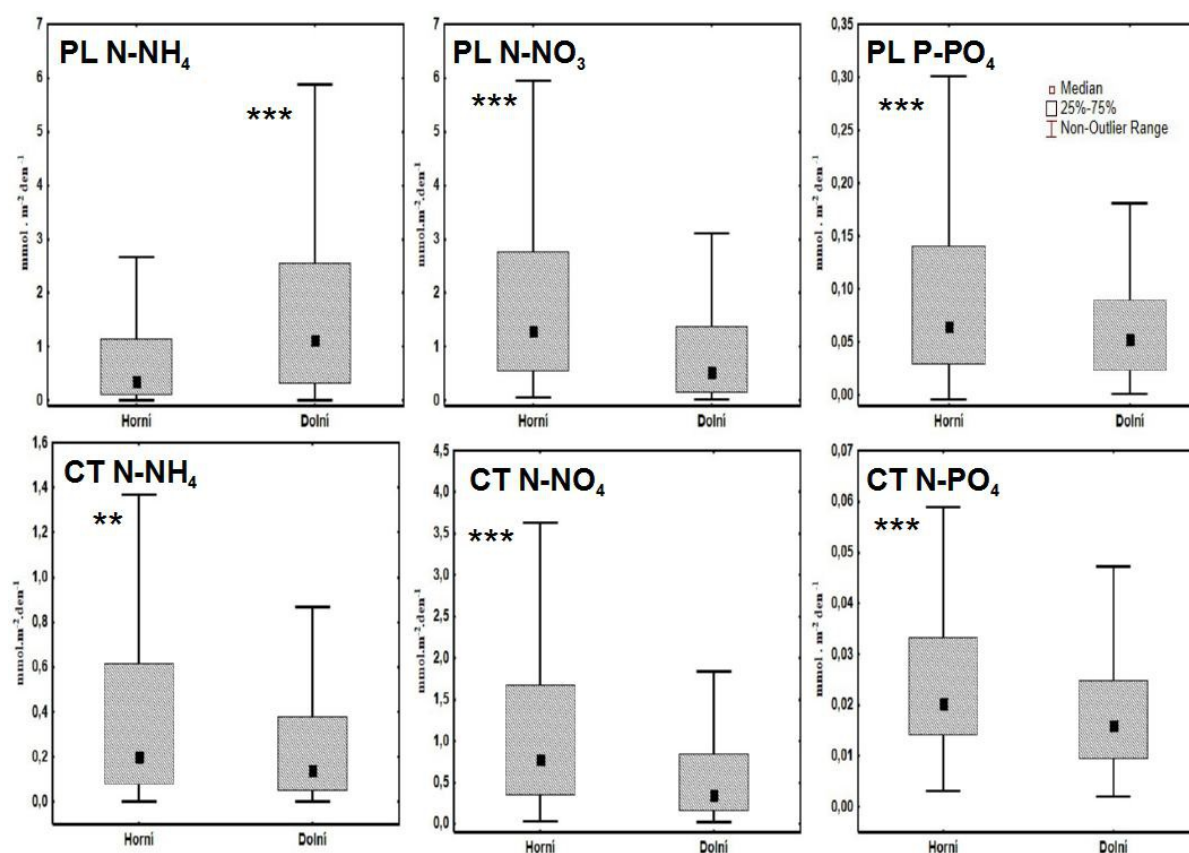
Obrázek 8: Množství dostupného N-NH₄ v období 2003-2012 v opadovém (O) a humusovém (H) horizontu v povodí Plešného (PL) a Čertova (ČT) jezera na horních (H) a dolních (D) plochách (n=180). * značí hladinu významnosti (*p < 0,05, ** p < 0,01, *** p < 0,001)



Obrázek 9: Dostupnost iontů N-NO₃ v období 2003-2012 v opadovém (O) a humusovém (H) horizontu v povodí Plešného (PL) a Čertova (CT) jezera na horních (H) a dolních (D) plochách (n=180). * značí hladinu významnosti. (*p < 0,05, ** p < 0,01, *** p < 0,001)

4.2.2. Porovnání mezi plochami v rámci povodí

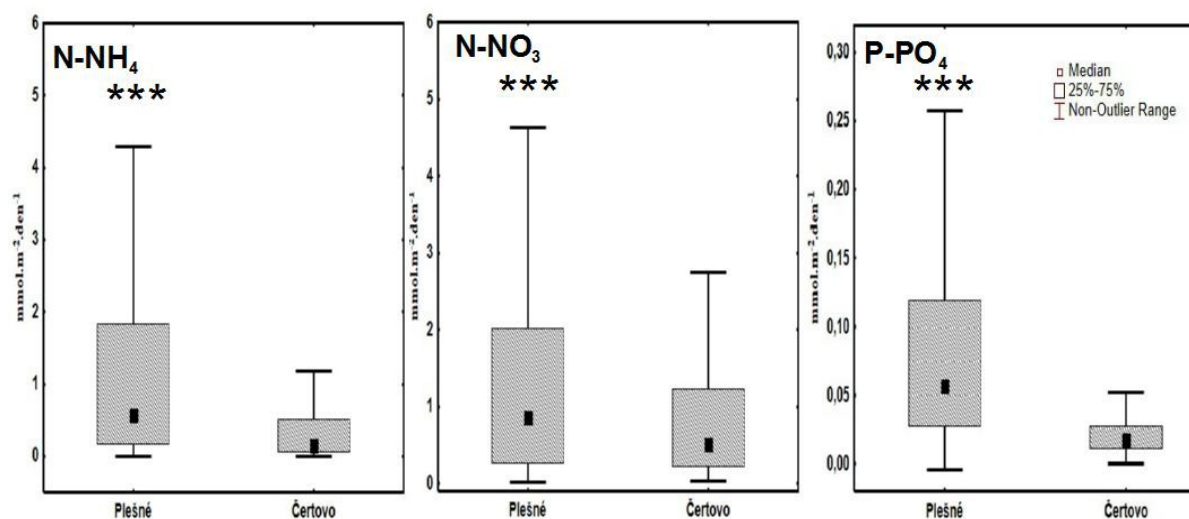
Dostupnost mezi plochami v rámci povodí jsem hodnotila zároveň pro opadový a humusový horizont. Dostupnost všech iontů $N-NH_4$, $N-NO_3$, $P-PO_4$ byla prokazatelně vyšší v půdách horních ploch než spodních ploch s výjimkou $N-NH_4$ v půdách PL, kde tomu bylo naopak (Obrázek 10). Při porovnávání dostupnosti v rámci horních ploch v jednotlivých horizontech vyšla vždy prokazatelně vyšší dostupnost iontů v půdách PL než v půdách CT (Tabulka 3). V rámci spodních ploch v jednotlivých horizontech byla dostupnost také vyšší na PL s výjimkou $P-PO_4$ v humusovém horizontu, kde nebyl zjištěn průkazný rozdíl mezi jezery.



Obrázek 10: Množství dostupného $N-NH_4$, $N-NO_3$ a $P-PO_4$ v povodí Plešného (PL) v období 2003-2012 a Čertova jezera (CT) na horních a dolních plochách současně pro opadový a humusový horizont. * značí hladinu významnosti (* $p < 0,05$, ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$)

4.2.3. Porovnání mezi povodími

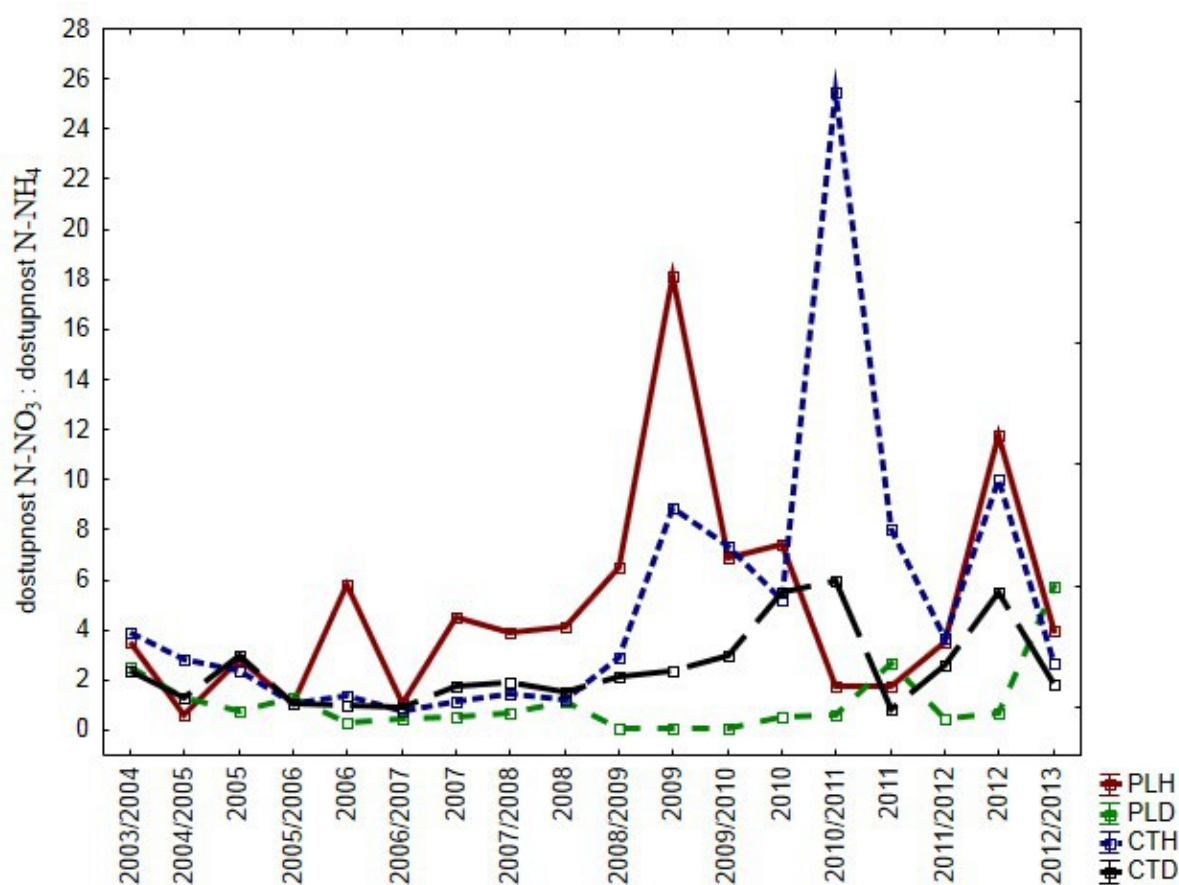
Dostupnost mezi povodími jsem hodnotila zároveň pro opadový a humusový horizont a horní a dolní plochu. Dostupnost všech iontů N-NH_4 , N-NO_3 , P-PO_4 byla prokazatelně vyšší v půdách v povodí Plešného jezera pro oba horizonty (Obrázek 11). Největší rozdíl byl zjištěn pro amonný iont, zejména v horizontu A (Tabulka 3), kde byly řádově 6-10x vyšší hodnoty dostupného NH_4 . Zjištěné maximální hodnoty zde dosahovaly až $13 \text{ mmol m}^{-2} \text{ den}^{-1}$. Na rozdíl od průměrných hodnot mediány pro dostupný P-PO_4 ukazují, že rozdíly v dostupnosti mezi půdami PL a CT nemusí být až tak značné a že jsou dány zejména zjištěnými maximálními hodnotami v půdách PL až $1,1 \text{ mmol m}^{-2} \text{ den}^{-1}$. Dostupnost P-PO_4 v půdách CT byla stabilní na obou plochách i v obou horizontech ($0,02 \text{ mmol m}^{-2} \text{ den}^{-1}$ medián) (Tabulka 3). Podobně jako u fosforu je tomu i pro N-NO_3 . Dostupnost nitrátu je zvýšená na dolní PL ($1,92 \text{ mmol m}^{-2} \text{ den}^{-1}$ medián) a maximum zde dosáhlo dokonce hodnoty $29 \text{ mmol m}^{-2} \text{ den}^{-1}$ (Tabulka 3).



Obrázek 11: Množství dostupného N-NH_4 , N-NO_3 a P-PO_4 v období od 2003-2012 v povodí Plešného a Čertova jezera současně pro opad a humus a horní a dolní plochy. * značí hladinu významnosti. (* $p < 0,05$, ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$)

4.3. Poměr mezi ionty N

Poměr byl stanoven pro součet opadového a humusového horizontu. Poměr obou dostupných forem N ($N-NO_3 : N-NH_4$) byl stanoven od zimy 2003/2004 do zimy 2012/2013. Poměr byl na počátku studie srovnatelný v půdách povodí obou jezer. Postupně došlo k výraznému zvýšení poměru v půdách horních ploch v povodí obou jezer. Od letního období 2006 byl zvýšen pro PLH a o dva roky později (léto 2008) i pro CTH. Poměr v půdách spodních ploch obou jezer byl zvýšen jen mírně a až ke konci sledovaného období (Obrázek 12).



Obrázek 12: Poměr mezi nitrátem a amoniakem ($N-NO_3/N-NH_4$) v povodí Plešného (PL) a Čertova (CT) jezera na horních (H) a dolních (D) plochách v součtu hodnot opadu a humusu v letním (např. 2012) a zimním (např. 2012/2013) období.

5. Diskuze

5.1. Metoda stanovení dostupnosti N a P *in situ*

Pro stanovení dostupného dusíku a fosforu jsem použila metodu iontoměničových půdních sond, pomocí které lze měřit dostupnost iontů přímo v terénu. Tato metoda je vhodná zejména proto, že odráží různorodost podmínek půdního prostředí např: vývoj a morfologii, ale i teplotu a vlhkost (Binkely a Matson, 1983). Proto jsou však výsledky charakteristické svojí velkou variabilitou. Uváděné variační koeficienty (podíl směrodatné odchylky a průměru) se pohybují od 0,8 do 1,5 (Binkley a Hart, 1989) v mojí práci se variační koeficient pohyboval mezi 0,6-1,9. Zjistila jsem, že rozdělení dat dostupnosti N a P nesleduje Gaussovu křivku. Statistické hodnocení bylo tedy omezeno na použití neparametrických metod.

Pokud je mi známo, dlouhodobé studie, které by se současně zabývaly měřením dostupnosti N a P iontů v terénu s v literatuře nevyskytují. Například Mueller a kol, (2012) nebo Griffin a kol. (2012) měřili dostupnost N v půdě ale pouze po dobu max. jednoho roku, což se s naší studií nedá srovnávat.

5.2. Dostupnost N a P v půdách v povodí Plešného a Čertova jezera

Dostupnost iontů N-NH₄ byla většinou vyšší v opadovém horizontu (Obrázek 8). V opadu probíhá rychleji mineralizace organické hmoty, protože je zde více dostupného substrátu a proto i aktivita mikroorganismů je vyšší. S postupující hloubkou půdního profilu rychlost mineralizace klesá (Persson a Wirén, 1995). Výjimkou byla vyšší dostupnost amonného iontu v humusovém horizontu na dolní ploše PL. Na této výzkumné ploše převažují nevyvinuté organozemě s mocnou opadovou vrstvou, (průměrná mocnost opadové vrstvy 14 cm; humusové 8 cm) (Kopáček a kol. 2002a). Opad je polorozložený a často zde chybí charakteristická humusová vrstva, takže zapravení iontoměničových sond do 10 cm v humusovém horizontu nebylo někdy proveditelné.

Dostupnost N-NO₃ byla naopak vyšší v humusovém horizontu (Obrázek 9). Nitrát má záporný náboj a na rozdíl od amonného iontu, který má náboj kladný, se neváže na půdní koloidy. Je proto mobilnější a vyplavuje se do spodních vrstev půdy (Brady a Weil, 2002).

Dostupnost P-PO₄ byla srovnatelná v obou horizontech (Obrázek 7). Dostupnost fosforu souvisí jednak s aktivitou mikroorganismů a jejich enzymů (fosfatáz) (Mc Gill a

Cole, 1981), ale také s množstvím Al a Fe v půdě, se kterými tvoří nerozpustné komplexy (Yuan a Lavkulich, 1994). Aktivita fosfatázových enzymů bývá nejvyšší v opadovém horizontu (Šantrůčková a kol., 2004). Al a Fe se do půdy dostávají jednak rozkladem opadu, ale také zvětráváním matečné horniny (Geisler a kol., 2000). Kaňa a kol. (2012) uvádí vyšší zásobu Al v humusovém horizontu než v opadu v půdách PLD a CTD. Srovnatelná dostupnost P-PO₄ v obou horizontech je tedy pravděpodobně výsledkem součinnosti mnoha faktorů a není možné přesně určit, a je proto srovnatelně velká v obou horizontech.

Dostupnost N a P byla vyšší na horních plochách obou povodí. Pouze s výjimkou spodní plochy PL, kde bylo více dostupného N-NH₄ než v půdách plochy horní. Vyšší dostupnost N-NH₄, N-NO₃ a P-PO₄ na horních plochách by mohla souviset s jejich vyšší atmosférickou depozicí díky vyššímu úhrnu srážek. Podkorunové srážky byly na horních plochách 1550 μmol l⁻¹ na PL, 1601 μmol l⁻¹ na CT oproti dolním plochám 1170 μmol l⁻¹ PL, 1256 μmol l⁻¹ pro CT (Kopáček a kol., 2011). Dalším možným vysvětlením by mohl být rozdíl ve složení vegetace bylinného patra, z jehož opadu se rozkladem N a P uvolňuje. Na horních plochách se na rozdíl od spodních ploch vyskytují v hojném množství trávy, hlavně metlička křivolaká (*Avenella flexulosa*) (Matějka, 2011), která je bohatá na N a P, celkový extrahovatelný obsah živin je 1,41 mol N kg⁻¹ a 47,63 mmol P kg⁻¹ (Šantrůčková a kol., 2006). Množství N a P v brusnici borůvce (*Vaccinium myrtillus*), která dominuje na spodních plochách je 1,34 mol N kg⁻¹ a 44,30 mmol P kg⁻¹ (Šantrůčková a kol. 2006). Vyšší dostupnost N-NH₄ na PLD souvisí s organozeměmi s bohatou opadovou vrstvou,

Vyšší dostupnost prvků konkrétně na horní než na spodní ploše Čertova jezera souvisí také s větším poškozením lesa vlivem lýkožrouta smrkového. Spodní plocha, kde jsou více zastoupeny jedle a buky je téměř nepoškozená (Matějka, 2011). S odumřením lesa souvisí přísun velkého množství organické hmoty a zrychlení procesů mineralizace a tedy uvolnění NH₄⁺ do půdy (Kaňa a kol., 2012).

Na dostupnost N a P neměla statisticky vliv doba měření (zimní a letní expozice). Avšak z průběhových grafů je vyšší dostupnost NH₄⁺ patrná povětšinou v zimním období (Obrázek 5). Zimní období znamená období od listopadu do května a zvýšená dostupnost pravděpodobně souvisí s táním sněhové pokrývky, kdy se do půdy dostává velké množství iontů nahromaděných ve sněhu, protože mikrobiální procesy fungují po celý rok i při teplotě v blízkosti 0 °C (Šantrůčková a kol., 2009). V dostupnost nitrátu není ani z průběhových grafů patrný rozdíl mezi obdobími (Obrázek 6), což může souviset s úhynem lesa a změn procesů v půdě. Z průběhových grafů je patrné, že vyšší dostupnost P-PO₄ byla většinou

vyšší v letním období (Obrázek 7). Přestože to neplatí vždy, může to být spojeno s tím, že procesy rozkladu organické hmoty jsou závislé na teplotě a s vyšší teplotou roste mineralizace a tím i uvolňování P do půdy (Brady and Weil, 2001).

Dostupnost iontů všech sledovaných prvků (N-NH₄, N-NO₃, P-PO₄) byla prokazatelně vyšší v půdách v povodí Plešného jezera než v půdách v povodí Čertova jezera pro oba horizonty. Vyšší dostupnost N a P v půdách v povodí Plešného jezera souvisí zejména s napadením lesa lýkožroutem smrkovým (*Ips typographus*). V povodí Plešného jezera je 96% odumřelého lesa oproti povodí Čertova jezera, kde uschlo 15% porostu (Oulehle a kol., 2013). Jelikož byla v poškozených oblastech všechna dřevní hmota ponechána na místě, postupným rozkladem se z ní uvolňuje amoniak a fosforečnan do půdy (Kaňa a kol. 2012). Podle dostupné literatury (Kaňa a kol., 2012, Mikkelson a kol., 2013, Clow a kol., 2011) se NH₄⁺ uvolňuje do půdy bezprostředně po napadení porostu, tedy ještě před viditelnou „šedou“ fází napadení, kdy není ještě většina stromů viditelně uschlých a veškerý opad na povrchu půdy. To je pravděpodobně způsobeno jednak poklesem imobilizace N vegetací ale může to souviset i s rozkladem mrtvé biomasy kořenů a mykorhiz (Drigo a kol., 2012). Podobný trend je patrný i z našich dat (Obrázek 5), kdy dochází k prvnímu nárůstu NH₄⁺ přibližně půl roku až rok a půl před celkovým odumřením plochy. Tento nárůst může být pozvolný a trvat několik let. To souvisí s postupným rozkladem opadu, kdy poločas rozkladu jehlic smrku může být až 3 roky (Šantrůčková a kol., 2006) a postupné uvolňování živin může trvat i několik let (Kaňa a kol., 2012). Dostupnost NH₄⁺ může být zvýšená až deset let (Mikkelson a kol., 2013).

Dostupnost amoniaku v půdách PLH se zásadně zvýšila dvakrát (Obrázek 5) a to v zimě 2005/2006 a zima-léto 2010/2011 – 2011. Tyto zvýšení souvisí s prvním hromadným úhynem lesa mezi roky 2004-2005 a vichřicí, která porušila zbylé stromy na ploše v roce 2011 (Kopáček a kol., 2013). Na dolní ploše PLD je zřejmý postupný nárůst dostupnosti amoniaku od zimy 2003/2004, což souvisí s postupným odumíráním stromů od roku 2003. Dostupnost dosáhla maxima po 5 letech od odumření lesa a celkové zvýšení trvalo 7 let od úhynu lesa. Od léta 2010 se dostupnost začala snižovat, ale nápirem vichřice v roce 2011 a vyvrácením zbylých stromů došlo opět k navýšení. Zvýšené množství opadu tedy nesouvisí jenom s odumřelým lesem v souvislosti s napadením lýkožroutem, ale také s náhlými disturbancemi v prostředí (vichřice, sněh).

Činností mikroorganismů je nespotřebovaný NH₄⁺ přeměněn v procesu nitrifikace na nitrát. Huber 2005 zaznamenal zvýšení dostupnosti nitrátů v půdních vodách již v prvním

roce po úhynu lesa a nitráty zůstaly zvýšené více než 7 let po úhynu lesů. Mikkelson a kol. (2013) uvádí, že dusičnany mohou být zvýšeny až 10 let. Z našich výsledků je vidět, že dusičnany nenarostly vždy bezprostředně po odumření porostu (Obrázek 6). V případě PLD byl výraznější nárůst zaznamenán dokonce až 4 roky po odumření porostu. Podobně i Kaňa a kol., (2012) zjistili prodlevu ve zvýšení nitrátu ve vodném extraktu půd PLD a uvažují o možné zvýšené imobilizaci N-NO₃ mikroorganismy díky vysoké dostupnosti C. Zvýšená dostupnost nitrátů na PLH byla 8 let a stále ještě neklesla na minimum.

Dostupnost nitrátu byla v půdách na horní ploše PL velmi proměnlivá, což pravděpodobně souvisí rozvojem nové vegetace. Při úhynu lesa dochází k jeho prosvětlení a spodní patro začnou osidlovat trávy, semenáče stromů a zrychluje se koloběh rozkladu a uvolnění dusíku do půd. Poměr C:N se začne zvyšovat a převládá imobilizace nad mineralizací. V půdě je pak málo nitrátu (Weis a kol., 2001). Ke dlouhodobějšímu poklesu nitrátů došlo z těchto příčin na ploše PLD (Obrázek 6) v období od zimy 2008/2009 do zimy 2009/2010 téměř až na nulové hodnoty nitrátu, přestože amoniak se postupně zvyšoval.

Plochy v povodí Čertova jezera byly ovlivněny přemnožením lýkožrouta mnohem méně, dolní plocha téměř vůbec. Oproti půdám v povodí Plešného jezera jsou zde dostupnosti všech iontů bez značných výkyvů.

Poměr nitrátu ku amonnému iontu byl na počátku studie srovnatelný, ale po rozpadu lesa se začal poměr zvyšovat, což značí převahu NO₃⁻ nad NH₄⁺. Hrozí tedy vyšší riziko vyplavování nitrátu z půdy ven (Aber a kol, 1989). Poměr byl vyšší v půdách na horních plochách PL i CT jezera, což může souviset s tím, že lesy na horních plochách jsou více poškozené v souvislosti s lýkožroutem. Došlo zde k vyššímu přísunu opadu do půdy (Kaňa a kol., 2012) a tak zde může docházet k rychlejší mineralizaci a nitrifikaci. Celkově nejzachovalejší je plocha CTD proto by zde měla být mineralizace a imobilizace v biomase mikroorganismů i rostlin vyrovnanější.

Zvýšená dostupnost P v půdách v povodí Plešného jezera souvisí pravděpodobně s typem podloží. Podloží v povodí PL jezera je tvořeno granity, zatímco podloží ČT jezera je tvořeno svory (Veselý, 1994). Z granitů se v kyselém pH uvolňuje větší množství fosforu než ze svory (Veselý, 1994). Současně dostupnost fosforu souvisí s obsahem hydroxyoxidů Fe a Al v půdě. Fosfor je v těchto sloučeninách pevně vázán a tím je snížena jeho dostupnost. Větší množství takto vázaného P je v půdách v povodí Čertova jezera (Kaňa a Kopáček, 2006), což by mohlo vysvětlit i jeho nízkou dostupnost v těchto půdách. Kaňa a kol. (2012) navíc uvádí, že mezi roky 2008 a 2011 vzrostla významně dostupnost P (rozpuštěný reaktivního fosfor ve vodním výluhu) v opadovém a humusovém horizontu půd PLD

v souvislosti s úhynem lesa, zatímco na počátku jimi sledovaného období byla dostupnost srovnatelná s CTD (rok 2007). Shodou okolností měření dostupnosti P-PO₄ pomocí iontoměničových sond začalo ve stejném roce (2007), ale dostupnost mezi PL a CT se již lišila. Není tedy možné určit, zda je vyšší dostupnost P v půdách PL způsobena pouze půdními vlastnostmi, nebo zda souvisí s úhynem lesa a zvýšeným přísunem P v opadu. Celkově však byla dostupnost P daleko nižší než N. Na ploše PL horní byla proměnlivá, ale pouze mezi 0,1 – 0,3 mmol m⁻² den⁻¹, výkyvy pravděpodobně souvisí s rozkladem opadu a uvolněním fosforu. Na ploše PL dolní se dostupnost začala zvyšovat tři roky po uhynutí lesa a maxima dosahuje po 5 letech (Obrázek 7). Vzhledem k faktu, že literatura na toto téma chybí, nemůžu určit jak dlouho má a bude zvýšená dostupnost P trvat.

Na základě objemové hmotnosti půdy (PL: 18,8 kg m⁻² a CT: 28 kg m⁻², Šantrůčková a kol., 2009) a průměrné dostupnosti N za sledované období je možné velmi hrubě odhadnout, kolik N a P je v metru čtverečním půdy, v povodí Plešného jezera to bylo 59 mmol N . m⁻² . den⁻¹ a 1,6 mmol P . m⁻² . den⁻¹ v půdách Čertova jezera 41 mmol N m⁻² den⁻¹ a 0,56 mmol P . m⁻² . den⁻¹. Atmosférická depozice dusíku byla v období 1998 – 2009 v průměru 0,31; 0,35 pro PL a CT (Kopáček a Hruška, 2010). Atmosférická depozice je tedy v současnosti 100-200 menší než je množství dostupných iontů v půdě. I přes větší objemové množství půdy na Čertově jezeře, je dostupnost N vyšší v půdách v povodí Plešného jezera, přestože dříve před úhynem lesa tomu bylo naopak (Kopáček a kol. 2002a,b).

6. Závěr

Cílem této práce bylo zjistit dostupnost amonného iontu, nitrátu a fosforečnanu pomocí iontoměničových půdních sond v letech 2003 až 2012 v půdách v povodí Plešného a Čertova jezera.

Dostupnosti iontů v půdách se lišily jednak mezi půdními horizonty, mezi horními a dolními plochami a též mezi jednotlivými povodími. Nebyl prokázán rozdíl mezi dostupností v letní a zimní sezoně. Dostupnost dusíku je tudíž pravděpodobně dána půdním horizontem, nadmořskou výškou a stavem lesního porostu. Dostupnost fosforu je dána nadmořskou výškou, a pravděpodobně stavem lesního porostu a typem podloží.

Zvýšená dostupnost N a P souvisí s úhynem lesa. Lesy v povodí PL jezera jsou poškozenější než v povodí CT jezera. Proto je zvýšená dostupnost všech prvků v půdách v povodí PL jezera. Úhynem lesa vstupuje do ekosystému více opadu, dochází k poklesu imobilizace a naopak ke zrychlení mineralizace. Dostupnost fosforu byla zvýšená již na začátku studie, proto nemůžeme určit, zda zvýšené hodnoty souvisí s typem podloží nebo s úhynem lesa, nebo součinností obou faktorů.

Dostupnost amoniaku se během studie zvýšila skokově v reakci na náhlý vstup opadu do půdy zapříčiněný ztrátou jehličí a pádem větví, ale také narůstal postupně, což pravděpodobně souvisí rychlostí rozkladu opadu. Dostupnost nitrátů se zvýšila několik let po úhynu lesa a byla zvýšená 8-9 let. Bylo by zapotřebí ve studii vývoje dostupnosti jednotlivých iontů pokračovat, protože hodnoty stále kolísají. Bylo by pak možné i určit, zda zvýšená dostupnost P na Plešném jezeře souvisí s typem podloží nebo úhynem lesa.

7. Použitá literatura

Aber, J. D., Nadelhoffer, K. J., Steudler, P., & Melillo, J. M. (1989). Nitrogen saturation in northern forest ecosystems. *BioScience*, 39(6), 378-286.

Bergametti, G., Remoudaki, E., Losno, R., Steiner, E., Chatenet, B., & Buat-Menard, P. (1992). Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the northwestern Mediterranean. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14(1-4), 501-513.

Bengtsson, G., Bengtson, P., & Månsson, K. F. (2003). Gross nitrogen mineralization-, immobilization-, and nitrification rates as a function of soil C/N ratio and microbial activity. *Soil Biology and Biochemistry*, 35(1), 143-154.

Binkley, D., Matson, P. (1983). Ion exchange resin bag method for assessing forest soil nitrogen availability. *Soil Science Society of America Journal*, 47(5), 1050-1052.

Binkley, D., & Hart, S. C. (1989). The components of nitrogen availability assessments in forest soils. In *Advances in soil science* (pp. 57-112). Springer New York.

Binkley, D. (1995). The influence of tree species on forest soils: processes and patterns. *Special Publication-Agronomy Society of New Zealand*, 1-34.

Bolan, N. S. (1991). A critical review on the role of mycorrhizal fungi in the uptake of phosphorus by plants. *Plant and soil*, 134(2), 189-207.

Boyd, G. E., Adamson, A. W., & Myers Jr, L. S. (1947). The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 69(11), 2836-2848.

Brady, N. R., Weil. (2001) The nature and properties of soils.(No. Ed. 13). Prentice-Hall Inc..

Cook, R. B. (1983). The impact of acid deposition on the cycles of C, N, P, and S. *The Major Biogeochemical Cycles and their Interactions*. Wiley, New York, 345-364.

Cosgrove, D. J. (1977). Microbial transformations in the phosphorus cycle [Soil organic matter, fertilizers]. *Advances in microbial ecology*, 1.

Curtin, D., Syers, J. K., Smillie, G. W. (1987). The importance of exchangeable cations and resin-sink characteristics in the release of soil phosphorus. *Journal of Soil Science*, 38(4), 711-716.

Čapek P., (2008): Fosfor v lesních půdách v povodí šumavských jezer dostupný in-situ [In-situ available phosphorus in forest soils of Bohemian forest lakes watersheds. Be. Thesis, in Czech.] - 38 pp., Faculty of Science, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic.

Clow, D. W., Rhoades, C., Briggs, J., Caldwell, M., & Lewis Jr, W. M. (2011). Responses of soil and water chemistry to mountain pine beetle induced tree mortality in Grand County, Colorado, USA. *Applied Geochemistry*, 26, S174-S178.

Dorfner, K. (1991). Introduction to ion exchange and ion exchangers. *Ion Exchangers*, 126.

Delwiche, C.C. 1981 in Jaffé, D. A. (2000). 12 The nitrogen cycle. *International Geophysics*, 72, 322-342.

Drigo, B., Anderson, I. C., Kannangara, G. S. K., Cairney, J. W. G., & Johnson, D. (2012). Rapid incorporation of carbon from

ectomycorrhizal mycelial necromass into soil fungal communities. *Soil Biology and Biochemistry*, 49, 4-10.

Emmett, B. A. (2007). Nitrogen saturation of terrestrial ecosystems: some recent findings and their implications for our conceptual framework. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, 7(1-3), 99-109.

Firestone, M. K., Firestone, R. B., & Tiedje, J. M. (1979). Nitric oxide as an intermediate in denitrification: evidence from nitrogen-13 isotope exchange. *Biochemical and biophysical research communications*, 91(1), 10-16.

Galloway, J. N., Schlesinger, W. H., Levy, H., Michaels, A., & Schnoor, J. L. (1995). Nitrogen fixation: Anthropogenic enhancement-environmental response. *Global Biogeochemical Cycles*, 9(2), 235-252.

Geisseler, D., Horwath, W. R., Joergensen, R. G., & Ludwig, B. (2010). Pathways of nitrogen utilization by soil microorganisms—a review. *Soil Biology and Biochemistry*, 42(12), 2058-2067.

Giesler, R., Ilvesniemi, H., Nyberg, L., Van Hees, P., Starr, M., Bishop, K., ... & Lundström, U. S. (2000). Distribution and mobilization of Al, Fe and Si in three podzolic soil profiles in relation to the humus layer. *Geoderma*, 94(2), 249-263.

Griffin, J. M. (2011). *Bark Beetle Disturbance and Nitrogen Cycling in Conifer Forests of Greater Yellowstone* (Doctoral dissertation, UNIVERSITY OF WISCONSIN).

Griffin, J. M., & Turner, M. G. (2012). Changes to the N cycle following bark beetle outbreaks in two contrasting conifer forest types. *Oecologia*, 170(2), 551-565.

Gundersen, P. (1991). Nitrogen deposition and the forest nitrogen cycle: role of denitrification. *Forest Ecology and Management*, 44(1), 15-28.

Haynes, R. J. (1982). Effects of liming on phosphate availability in acid soils. *Plant and soil*, 68(3), 289-308.

Hruška, J., & Kopáček, J. (2005). Kyselý déšť stále s námi-zdroje, mechanismy, účinky, minulost a budoucnost. Ministerstvo životního prostředí.

Huber, C. (2005). Long lasting nitrate leaching after bark beetle attack in the highlands of the Bavarian Forest National Park. *Journal of environmental quality*, 34(5), 1772-1779.

Jaffe, D. A. (2000). 12 The nitrogen cycle. *International Geophysics*, 72, 322-342.

Kaňa, J., & Kopáček, J. (2006). Impact of soil sorption characteristics and bedrock composition on phosphorus concentrations in two Bohemian Forest lakes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 173(1-4), 243-259.

Kaňa, J., Tahovská, K., & Kopáček, J. (2012). Response of soil chemistry to forest dieback after bark beetle infestation. *Biogeochemistry*, 1-15.

Kaštovská, E., & Šantrůčková, H. (2011). Comparison of uptake of different N forms by soil microorganisms and two wet-grassland plants: a pot study. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(6), 1285-1291.

Kopáček, J. & J.Hejzlar, (1991). *Semimikrostanovení rozpuštěného reaktivního a veškerého fosforu ve vodách*. Sborník Hydrochémia 91, ČSVTS Bratislava.

Kopáček, J., Veselý, J., & Hejzlar, J. (1998): Bedrock and soil composition: Crucial factors governing phosphorus input and trophic status of forest lakes in Bohemian Forest. *Acta Universitatis Carolina-Geologica*, 42, 55-59.

- Kopáček, J., Kaňa, J., Šantrůčková, H., Porcal, P., Hejzlar, J., Pícek, T., ... & Veselý, J. (2002).** Physical, chemical, and biochemical characteristics of soils in watersheds of the Bohemian Forest lakes: II. Čertovo and Černé Lakes. *Silva Gabreta*, 8, 63-93.
- Kopáček, J., Kaňa, J., Šantrůčková, H., Porcal, P., Hejzlar, J., Pícek, T., & Veselý, J. (2002).** Physical, chemical, and biochemical characteristics of soils in watersheds of the Bohemian Forest lakes: I. Plešné Lake. *Silva Gabreta*, 8, 43-62.
- Kopáček, J., & Hruška, J. (2010).** Reconstruction of acidic deposition in the catchments of Plešné and Čertovo lakes (the Bohemian Forest). *Silva Gabreta*, 16(3), 149-163.
- Kopacek, J., Turek, J., & Hejzlar, J. (2011).** Bulk deposition and throughfall fluxes of elements in the Bohemian Forest (Central Europe) from 1998 to 2009. *Boreal Environment Research*, 16(6), 495-508.
- Kopáček, J., Posch, M., Hejzlar, J., Oulehle, F., & Volková, A. (2012).** An elevation-based regional model for interpolating sulphur and nitrogen deposition. *Atmospheric Environment*, 50, 287-296.
- Kopáček, J., Fluksová, H., Kaňa, J., Porcal, P., Turek, J., & Žaloudík J., (2013)** Chemical composition of atmospheric deposition in the catchments of Plešné and Čertovo lakes in 1998–2012. *Silva Gabreta*, 19(1), 1-23.
- Marhol, M. (1982).** *Ion Exchangers in Analytical Chemistry: Their Properties and Use in Inorganic Chemistry* (Vol. 14). G. Svehla (Ed.). Amsterdam: Elsevier.
- Matějka, K. (2011)** Vegetace v povodí Plešného a Čertova jezera v letech 2007-2010
- McGill, W. B., & Cole, C. V. (1981).** Comparative aspects of cycling of organic C, N, S and P through soil organic matter. *Geoderma*, 26(4), 267-286.
- Mikkelsen, K. M., Bearup, L. A., Maxwell, R. M., Stednick, J. D., McCray, J. E., & Sharp, J. O. (2013).** Bark beetle infestation impacts on nutrient cycling, water quality and interdependent hydrological effects. *Biogeochemistry*, 1-21.
- Morehouse, K., Johns, T., Kaye, J., & Kaye, M. (2008).** Carbon and nitrogen cycling immediately following bark beetle outbreaks in southwestern ponderosa pine forests. *Forest Ecology and Management*, 255(7), 2698-2708.
- Mueller, K. E., Eissenstat, D. M., Hobbie, S. E., Oleksyn, J., Jagodzinski, A. M., Reich, P. B., ... & Chorover, J. (2012).** Tree species effects on coupled cycles of carbon, nitrogen, and acidity in mineral soils at a common garden experiment. *Biogeochemistry*, 111(1-3), 601-614.
- Newman, E. I. (1995).** Phosphorus inputs to terrestrial ecosystems. *Journal of Ecology*, 713-726.
- Oulehle, F., Chuman, T., Majer, V., & Hruška, J. (2013)** Chemical recovery of acidified Bohemian lakes between 1984 and 2012: the role of acid deposition and bark beetle induced forest disturbance. *Biogeochemistry*, 1-19.
- Parfitt, R. L., Baisden, W. T., & Elliott, A. H. (2008).** Phosphorus inputs and outputs for New Zealand in 2001 at national and regional scales. *Journal of the Royal Society of New Zealand*, 38(1), 37-50.
- Persson, T., & Wirén, A. (1995).** Nitrogen mineralization and potential nitrification at different depths in acid forest soils. *Plant and Soil*, 168(1), 55-65.
- Pierrou, U. (1976).** The global phosphorus cycle. *Ecological Bulletins*, 75-88.
- Qian P., Schoenau, J.J. (1996).** Ion exchange resin membrane a new approach for in situ measurement of nutrient availability in soil. *Plant. Nutr. Fert. Sci.* 2. 322 – 330

- Qian P., Schoenau J. J. (2002).** Practical applications of ion exchange resins in agricultural and environmental soil research. *Can. J. Soil Sci.* 82, 9-21
- Rosswall, T. (1981).** The biogeochemical nitrogen cycle. *Some perspectives of the major biogeochemical cycles*, 17, 25-49.
- Sawhney, B. (1972).** Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: a review. *Clays Clay Miner*, 20, 93-100.
- Schlenker, F.S. (1942).** Availability of absorbed ions to plant growing in quartz sand substrate. *Soil Sci.* 54, 247-251
- Skogley, E. O. & Dobermann, A. (1996).** Synthetic ion-exchange resin:soil and environmental studies. *J. Environ. Qual.* 25, 13-24
- Skopcová K. (2005)** Přeměny dusíku v lesních půdách v povodí šumavských jezer. (Nitrogen transformations in soils of Bohemian forest lake watersheds. Mgr thesis, in Czech) – 46p. Faculty of Biological Sciences, The University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic
- Sylvester, P., Westerhoff, P., Möller, T., Badruzzaman, M., & Boyd, O. (2007).** A hybrid sorbent utilizing nanoparticles of hydrous iron oxide for arsenic removal from drinking water. *Environmental Engineering Science*, 24(1), 104-112.
- Šantrůčková, H., Vrba, J., Pícek, T., & Kopáček, J. (2004).** Soil biochemical activity and phosphorus transformations and losses from acidified forest soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 36(10), 1569-1576.
- Šantrůčková, H., Křišťůfková, M., & Vaněk, D. (2006).** Decomposition rate and nutrient release from plant litter of Norway spruce forest in the Bohemian Forest. *Biologia*, 61(20), S499-S508.
- Šantrůčková, H., Tahovská, K., & Kopáček, J. (2009).** Nitrogen transformations and pools in N-saturated mountain spruce forest soils. *Biology and Fertility of Soils*, 45(4), 395-404.
- Švampera, V. (1939).** Jezera na České straně Šumavy [Lakes in the Czech part of the Bohemian Forest]. *Sborník české společnosti zeměpisné*, 45, 15-23.
- Tahovská, K., & Kopáček, J. (2010).** Nitrogen availability in mountain spruce forest floor after forest defoliation. In *EGU General Assembly Conference Abstracts* (Vol. 12, p. 9358).
- Veselý, J. (1991).** *Investigations of the Nature of the Šumava Lakes: A Review*. Český geologický ústav.
- Vitousek, P. M., Aber, J. D., Howarth, R. W., Likens, G. E., Matson, P. A., Schindler, D. W., ... & Tilman, D. G. (1997).** Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecological applications*, 7(3), 737-750.
- Vrba, J., Kopáček, J.´., Fott, J., Kohout, L., Nedbalova, L., Pražáková, M., ... & Schaumburg, J. (2003).** Long-term studies (1871–2000) on acidification and recovery of lakes in the Bohemian Forest (central Europe). *Science of the total environment*, 310(1), 73-85.
- Walbridge, M. R., Richardson, C. J., & Swank, W. T. (1991).** Vertical distribution of biological and geochemical phosphorus subcycles in two southern Appalachian forest soils. *Biogeochemistry*, 13(1), 61-85.
- Weis, W., Huber, C., & Gattlein, A. (2001).** Regeneration of mature Norway spruce stands: early effects of selective cutting and clear cutting on seepage water quality and soil fertility. *The Scientific World Journal*, 1, 493-499.
- Yang, J. E., Skogley, E. O., & Schaff, B. E. (1991).** Nutrient flux to mixed-bed ion-exchange resin: Temperature effects. *Soil Science Society of America Journal*, 55(3), 762-767.

Yuan, G., & Lavkulich, L. M. (1994). Phosphate sorption in relation to extractable iron and aluminum in Spodosols. *Soil Science Society of America Journal*, 58(2), 343-346.

Zimmermann, L., Moritz, K., Kennel, M., & Bittersohl, J. (2000). Influence of bark beetle infestation on water quantity and quality in the Grosse Ohe catchment(Bavarian Forest National Park). *Silva Gabreta*, (4), 51-62.