

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra pedologie a ochrany půd



**Fakulta agrobiologie,
potravinových a přírodních zdrojů**

**Využití iontové výměnných membrán pro sledování změn
obsahu prvků a látek v lesních půdách**

Diplomová práce

Bc. Petra Daridová

Ochrana a využívání přírodních zdrojů

RNDr. Václav Tejnecký, Ph.D.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci „Využití iontově výměnných membrán pro sledování změn obsahu prvků a látek v lesních půdách“ jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne 14. dubna 2023

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala RNDr. Václavovi Tejneckému, Ph. D za odborné vedení, pomoc a podporu během psaní této diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat své rodině a přátelům za podporu nejen při psaní, ale také za psychickou podporu po celou dobu studia. Velké poděkování patří i partnerovi, který pro mě byl velkou oporou po celou dobu studia, a hlavně při dokončování této práce.

Využití iontově výměnných membrán pro sledování změn obsahů prvků a látek v lesních půdách

Souhrn

Diplomová práce se zaměřuje na extrakci půdních iontů. Porovnává metodu extrakce deionizovanou vodou a extrakce odebraných iontoměničových membrán z půdy. Lesní půda je místem s proměnlivým půdním složením a skrývá rozmanitá mikrobiální společenstva, jež mají rozhodující roli v ekosystémových procesech. V půdě probíhají neustále degradační procesy a koloběhy prvků či látek, čímž se mění zastoupení prvků. Toto látkové složení se měří několika způsoby: používá se buď extrakce deionizovanou vodou, která signalizuje obsah iontů v půdě, metoda extrakce půdy prováděná přímo z odebraného půdního vzorku, anebo metoda iontoměničových membrán, kterou byly sledovány obsahy prvků a sloučenin v rámci experimentu se změnou půdního prostředí v lese CHKO Český kras. Membrány byly do půdy vloženy po dobu deseti dnů na rozhraní horizontu FH a A. Srovnávané bylo množství K, Ca, NO_3^- a PO_4^{3-} extrahované z půdy a z iontoměničových membrán.

Na základě měření vyextrahovaných iontů ze vzorků půdy a z membrán (AEM, CEM) bylo zjištěno, že výsledné koncentrace iontů membrány CEM v grafu nevykazují podobný trend se zjištěnou koncentrací vodou extrahovaných iontů z půdy, nicméně u stanoveného vápníku metodou CAM byla naměřena vyšší koncentrace u půdy ošetřené přídatkem superfosfátu, jenž vápník obsahuje. Iontoměničová kationtová membrána je schopna reagovat na vyšší koncentraci vápníku v půdě navázáním většího množství iontů. Výsledky fosforečnanů navázané na membránu AEM měly v porovnání s půdou podobný trend. Membrány AEM skvěle reagovaly na přídatkem superfosfátu ve skružích, kde probíhal experiment. Použití membrán tak představuje jednu z možností studia koloběhu prvků v lesních půdách.

Klíčová slova: dusík, bazické kationty, živiny, anionty, iontová chromatografie

Utilization of ion exchange membranes for monitoring changes of the content of elements and substances in forest soils

Summary

This thesis focuses on the extraction of soil ions. It compares the methods of extraction with deionized water and extraction of collected ion exchange membranes from soil. Forest soil is a place with variable soil composition and harbours diverse microbial communities that play critical role in ecosystem processes. Soil undergoes continuous degradation processes and cycling of elements or substances, thereby changing the elemental abundance. This nutrient composition was measured in several ways: we can use either deionized water extraction to indicate the ion content of the soil, the soil extraction method carried out directly from the collected soil sample, or ion-exchange membranes used to monitor element and compound contents in a soil amendment experiment in the forest of the CHKO Český kras. They were inserted into the soil for ten days at the interface of the FH and A horizons. The amounts of K, Ca, NO_3^- and PO_4^{3-} extracted from the soil and from the ion exchange membranes were compared.

Based on the measurements of the extracted ions from the soil samples and from the membranes (AEM, CEM), it was found that the resulting CEM membrane ion concentrations in the graph did not show a similar trend to the observed water-extracted ion concentrations from the soil. However, for the calcium determined by CAM, a higher concentration was measured for the soil treatment with the addition of superphosphate that contains calcium. The ion-exchange cation exchange membrane is able to respond to higher calcium concentration in the soil by binding more ions. The results of phosphate bound to the AEM membrane had a similar trend compared to soil. The AEM membranes responded well to the addition of superphosphate to the slurry where the experiment was conducted. In conclusion, the use of membranes represents one of the possibilities to study elements cycling in forest soils.

Keywords: nitrogen, basic cations, nutrients, anions, ion chromatography

Obsah

1 Úvod	7
2 Vědecká hypotéza a cíle práce.....	8
3 Lesní ekosystém	9
3.1 Koloběh vody v lesním ekosystému.....	10
3.2 Charakteristika půdy	12
3.2.1 Půdotvorné procesy	12
3.2.2 Půdní profil	13
3.2.3 Složení půdy	14
4 Minerální prvky v lesním ekosystému	16
4.1 Draslík.....	17
4.2 Vápník	17
4.3 Fosfor.....	19
4.4 Dusík.....	21
5 Stanovení minerálních látek v půdě	23
5.1 Odběr vzorků	23
5.2 Zpracování půdních vzorků.....	24
6 Materiál a metody	25
6.1 Charakteristika lokality, příprava a odběr vzorků	25
6.2 Příprava vzorků ke stanovení	28
6.3 Stanovení kationtů pomocí ICP – OES.....	29
6.4 Stanovení aniontů pomocí IC.....	29
6.5 Zpracování výsledků.....	30
7 Výsledky	31
7.1 pH extrahované půdy	31
7.2 Kationty	31
7.2.1 Draslík.....	31
7.2.2 Vápník.....	33
7.3 Anionty	35
7.3.1 Fosfor P- PO_4^{3-}	35
7.3.2 Dusík N- NO_3^-	36
8 Diskuze	38
9 Závěr.....	41
10 Literatura	42

1 Úvod

Les je biocenóza, ve které probíhá největší směna energií na pevninách Země, a díky tomu má obrovský význam pro zachování biodiverzity a tím i existenci člověka (Hrabák & Poruba 2005). Lesní ekosystém poskytuje základy pro život na Zemi prostřednictvím regulace klimatu a vodních zdrojů. Současně poskytují širokou škálu produktů jako je dřevo, krmivo, jídlo, léky a další (Winter et al 2010).

Lesnatost Země byla v dřívějších dobách mnohem vyšší, a tudíž se dá říct, že lesy byly jedním z činitelů lidské kultury na všech kontinentech světa, protože žádná civilizace se nemůže rozvíjet bez lesů (Winter et al 2010).

Veškeré zmíněné produkty jsou závislé na půdě (Winter et al 2010). Půda je dynamická vrstva neuzpevněných materiálů, jenž pokrývá povrch Země (Perkins et al. 2013). Z pohledu lesních ekosystémů představuje půda substrát umožňující zakořenění vyšších rostlin (Vavříček & Kučera 2017). Vytvořený půdní typ a rychlost tvorby půdy závisí na materiálu, který se účastní vzniku (kameny, naplaveniny atd.) a je závislý na poloze, na krajině (topografii), délce zvětrávání a působením klimatu a organismů. Růst a produkce rostlin je závislá na mnoha vlastnostech půdy (např. pH, obsahu organických látek). Půda je podstatnou částí životního prostředí rostlin (Perkins et al. 2013).

Pro výživu rostlin je nejdůležitějších těchto osm základních makrobiogenních prvků, konkrétně uhlík, kyslík, dusík, vápník, hořčík, draslík, fosfor a síra, které se v půdě nachází jak v rozpustných, tak v nerozpustných formách. Z mikrobiogenních prvků je pro výživu rostlin nejdůležitější železo, bor, molybden, mangan, zinek, měď a chlór (Rejšek & Vácha 2019). Přesto, že je každý koloběh prvků v půdě specifický, vzájemně se propojují a jsou řízené jinými zásadními procesy (Šarapatka et al. 2021). Pohyblivost nebo také proměnlivost minerálních látek v půdě je pro jednotlivé prvky specifická. Celková pohyblivost je dána zejména chemismem matečné horniny, skladnou lesního porostu, klimatem, mikroedafonem a vodním režimem. Primární vstup minerálů do oběhu představuje matečná hornina (Vavříček & Kučera 2017).

Z metodologického hlediska se dnes standartně v praxi stanovují minerální živiny v půdě nejrůznějšími extrakčními metodami (např. extrakcí s H_2O , $solemi-BaCl_2$, $CaCl_2$ nebo komplexnějšími činidly jako je metoda Mehlich III, která může být časově náročnější (Rejšek & Vácha 2019). Použití iontoměničových membrán k posouzení dostupnosti/koloběhu živin v půdě je alternativním přístupem k tradičním chemickým extrakcím. Jelikož poskytují míru toku živinových iontů, což je užitečné při napodobování a sledování dynamického chování dodávky iontů do kořenů rostlin. Lze je považovat za jedinečné pro více prvkové hodnocení, které je univerzální při aplikaci do půdy z různých oblastí a různých vlastností (Carter & Gregorich 2008).

2 Vědecká hypotéza a cíle práce

Cílem práce bylo zjistit obsah kationtů a aniontů v lesních půdách pomocí iontově výměnných membrán.

Hypotéza

Klasické metody stanovení přístupných prvků v půdě používají extrakci deionizovanou vodou nebo extrakčním činidlem. Další z možností je získávat půdní roztok přímo z půdy pomocí např. rhizonů. Uvedené metody mají svá pozitiva a negativa. Iontově výměnné membrány umožňují sledovat koloběh či přístupnost kationtů a aniontů v půdním prostředí.

3 Lesní ekosystém

Existuje mnoho definic lesa, které nevystihují jeho vnitřní podstatu. V roce 1935 definoval les asi nejlépe anglický biolog Tansley, který les pojmul jako lesní ekosystém. Do té doby byl les vnímán jako organismus. Les vzniká dlouhodobým vývojem, při němž se uplatňují různé přírodní a kulturní faktory (Poleno et al. 2007). I když se globální pokrytí lesů během posledních dvě stě až tři sta let rapidně snížilo (Uotila et al. 2002), podíl lesních ploch v Evropě roste od poloviny 19. století. V naprosté většině se ale jedná o kulturní lesy, pouze ve Východní a Severní Evropě nalezneme větší plochy původních lesů (Schnitzler 2014; Winter et al. 2010).

Lesní ekosystémy jsou otevřené systémy v tom smyslu, že vyměňují energii a materiály s jinými ekosystémy, včetně přilehlých lesů, vodních biocenóz a atmosféry. Výměna je nezbytná pro pokračující přetrvávání ekosystému, přičemž lesní nejsou nikdy v rovnováze (Waring & Running 2007). Biogeochemické cykly jsou životně důležité pro jejich udržení. Tok vody a veškerých látek v lesním ekosystému řídí obrovské množství proměnných, včetně biologické struktury a diverzity, geologické heterogenity, klimatu a ročního období (Likens & Bormann 1995).

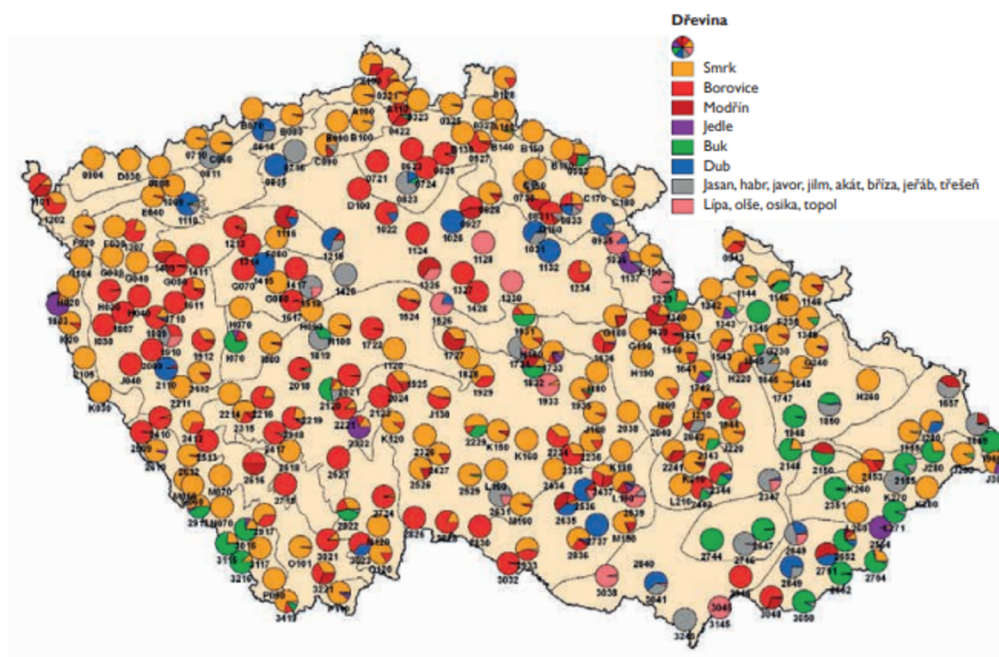
Ekosystém lesa zahrnuje živé organismy lesa a rozprostírá se vertikálně nahoru do atmosférické vrstvy obklopující lesní koruny a směrem dolů do nejnižších půdních vrstev ovlivněných kořeny a biotickými procesy (Waring & Running 2007). Stromy se dělí na stromy, jejichž kmeny vytvářejí v určité výšce nad zemí korunu, keře větvcí se od země a polokeře, které mají dřevnatou pouze dolní část, zatímco horní část je bylinná, a ta na zimu odumírá (Poleno et al. 2007).

Lesy v mírném pásmu poskytují rozmanité ekosystémové služby (Winkel et al. 2022), mezi které se řadí například zásobování dřevem, léčivých přípravků, biomasy, uhlíku, ale také rozklad odpadů, regulace vody, dusíku atd. a také regulaci, což je zmírňování klimatu a biologickou rozmanitost (Rawat et al. 2022; Winkel et al. 2022; Lindquist et al. 2012). Lesní ekosystémy jsou stále více postiženy klimatickými změnami a s tím související vyšší intenzitou a četností narušení, což je např. sucho, požáry, vichřice, škůdci a choroby, což zpochybňuje odolnost lesních ekosystémů (Winkel et al. 2022). Z oblasti přírodních činitelů ovlivňuje les vítr, voda a sníh, tím že vyvolávají vodní, větrnou a sněhovou erozi nebo chemické látky, které způsobují intoxikaci půdy. Eroze způsobuje výrazné nežádoucí poškozování půdy (Poleno et al. 2007). Zmíněné události nepříznivě ovlivňují ekosystémové funkce a služby, jako je kontrola klimatu a koloběh živin v lesích (Rawat et al. 2022).

Lesy se člení na celou řadu lesních formací a typů, základní rozdělení je na listnaté a jehličnaté. Přičemž listnaté lesy jsou stále zelené (zelené lesy v létě) a periodicky zelené (zelené lesy v období dešťů). V současné době chybí většině lesů, zejména ve střední Evropě přirozená skladba, jejíž degradace vzniká v důsledku lesnických hospodářských zásahů. „Přirozené lesy byly co do druhové, věkové a prostorové skladby značně diferencované.“ (Poleno et al. 2007). Nepřirozené struktury vznikají v důsledku již zmíněných ekosystémových služeb (Poleno et al. 2007).

V České republice plocha lesních pozemků trvale roste. V roce 2021 se zvýšila plocha lesa o 1 475 ha oproti předešlému roku a v porovnání od roku 2000 do 2021 je výměr lesních pozemků o 41 514 ha vyšší. Snižuje se celková plocha jehličnatých dřevin a naproti tomu se zvyšuje podíl listnatých dřevin. Jehličnaté lesy zaobírají 69,6 % z celkové lesní plochy z nichž nejvíce se vyskytuje Smrk ztepilý a to s 48,1 % zastoupením. Listnaté lesy jsou zastoupeny v lesích České republiky z 28,7 %, nejvyšší zastoupení činí Buk s 9,3 %. Konkrétní skladbu lze vidět na Obrázku 1. Vedle celkového zastoupení jednotlivých druhů dřevin je významným ukazatelem z hlediska posuzování biodiverzity našich lesů také výskyt porostních směsí v rámci jednotek prostorového rozdělení lesů. Trvale narůstá poměr smíšených jednotek jednotlivých druhů dřevin, což je výsledek trvalého úsilí lesníků o docílení optimální druhové skladby lesů, jenž je dlouhodobě podporováno (MŽP 2021).

V minulosti docházelo k výraznějšímu ovlivňování lesů mírného pásma s lidským vývojem a také rozvojem v hutnictví, hornictví a sklářské výrobě, při čemž se hojně využíval zejména buk, jehož zastoupení se v lese důsledkem těžby rapidně snížilo (Poleno et al. 2007).



Obrázek 1: Druhová skladba v ČR (MŽP 2021)

3.1 Koloběh vody v lesním ekosystému

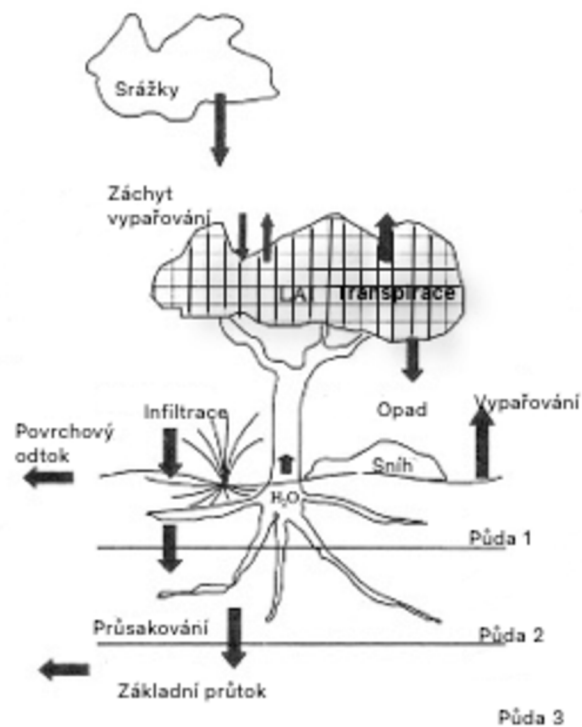
Hydrologický cyklus je důležitým rysem všech ekosystémů, zejména lesů, kde srážky poskytují více vody, než může vegetace využít nebo půda zadržet. Přebytečná voda pak odtéká do potoka (Waring & Running 2007).

Klíčovým faktorem ovlivňujícím oběh živin a růst rostlin v lesních ekosystémech je voda (Robertson et al. 2022; Liu et al. 2021). Rostliny absorbují vodu z půdy svými kořeny a transportují ji pomocí xylému do nadzemní části (Liu et al. 2021). Zadržování vody, její příjem a pohyb v půdě je spojený s fenoménem energie. Tudíž půdní voda mění stav z vyšší volné

energie na nižší, např. se voda v půdě pohybuje z oblasti s vysokou energií (vlhká půda) do oblasti nízké volné energie (suchá půda). Na vodu v půdě působí síly matriční (dané adsorpcí a kapilaritou), osmotické (vyvolané vzájemnou vazbou molekul vody, iontů a dalších látek) a gravitační, které působí ve směru zemské gravitace (Šimek et al. 2019).

Rostliny vodu využívají během fotosyntézy nebo ji ztrácejí díky odpařování přes průduchy v listech (Liu et al. 2021). Hydrologický model řídí několik meteorologických proměnných, konkrétně sluneční záření, teplota, deficity tlaku par, srážky a rychlost větru (Waring & Running 2007).

Vegetace je hlavním faktorem v hydrobiologickém cyklu (viz Obrázek 2). Než se srážky dostanou do půdy, voda se odpařuje z povrchu vegetace a vrstvy opadu. Voda může být dočasně uložena ve stonku, větvích a listech vegetace. Když jsou povrchy listů suché, dochází ke ztrátě vody transpirací průduchy, otevírání průduchů mohou rostliny řídit (Waring & Running 2007).



Obrázek 2: Hydrobiologický cyklus v lesním ekosystému (Waring & Running 2007)

Rychlost, kterou proudí voda kmenem stromu, větvemi a průduchy ovlivňuje, jak mohou vysoké stromy růst, a to především v prostředí, které je dobře zásobené vodou (Waring & Running 2007). Lesní hydrologové se zajímají zejména o podíl srážek, které se dostávají do toků během bouřek, což je složka, která se může pohybovat od <10 do >50 % ročního průtoku a způsobuje většinu záplav, erozi a přenos znečišťujících látek do oblastí po proudu (Johnson & Lindberg 1992).

3.2 Charakteristika půdy

Půda je rozhraní mezi geologickým povrchem Země a atmosférou, dosahuje hloubky přibližně jednoho metru. Vzniká působením vegetace, klimatu a půdních organismů na mateční substrát, kterým je buď hornina nebo její zvětralina, která je přenesena vodou nebo větrem (Kutílek 2012). Lesní půda skrývá rozmanitá mikrobiální společenstva, která mají rozhodující roli v ekosystémových procesech (Lee et al. 2022). Zákon č. 289/1995 o lesích, je lesní půda určená k plnění funkcí lesa, půdou zajišťující plnění funkcí lesa. Existuje mnoho definic o půdě, vytváření definic závisí na pozorovateli, pro každého je důležitá jiná podstata a vnímá půdu jiným způsobem (Rejšek & Vácha 2018).

„Z fyzikálně-chemického hlediska jsou půdy otevřené heterogenní biochemické systémy sestávající z pevné, kapalné a plynné fáze.“ (Šimek et al. 2019). Jehož polydisperzní systém je tvořen půdními částicemi různé velikosti, tvaru a vlastností. Mezi základní fyzikální vlastnosti řadíme barvu, konzistenci, zrnitost, pórovitost a strukturu. Půda obsahuje pevné půdní částice, které jsou buď organického nebo anorganického původu (Šimek et al. 2019; Šarapatka 2014).

Organické látky jsou produktem rozkladu živočišné, rostlinné a mikrobiální odumřelé hmoty, přičemž anorganické pevné látky jsou produktem zvětrávání půdotvorných substrátů. Redukce pevných organických látek způsobuje úbytek diverzity půdní bioty (rostlinný a živočišný život) a zmenšuje schopnost půdy zadržovat vodu (Rejšek & Vácha 2018; Vavříček & Kučera 2017).

Půdní organická hmota je soubor všech neživých organických látek obsažených na povrchu půdy a v půdě (Miko et al. 2019). Odumřelé buňky mikroorganismů, rostlin a živočichů jsou v různém stádiu rozkladu a přeměny na nové látky. Rychlost rozkladu je závislá na chemickém složení, například na poměru C:N (molární poměr uhlíku k dusíku), čím více dusíku, tím je rozklad snadnější a rychlejší (Šimek et al. 2019; Vavříček & Kučera 2017). Část organické hmoty, která podstoupila proces rozkladu i syntézy je humus. Humusové látky jsou specifické konečné půdní produkty humifikačních pochodů (Šimek et al. 2019).

Z výše zmíněné definice půdy vyplývá, že se jedná o přírodní útvar, vznikající z povrchových zvětralin zemské kůry a organické hmoty, na které působí půdotvorné faktory v pedogenetickém procesu a zajišťuje životní podmínky organismů. Půdotvorné procesy, půdní profil a složení půdy bude stručně představeno v této kapitole (Šarapatka et al. 2021).

3.2.1 Půdotvorné procesy

Průběh půdotvorných procesů, jejich intenzita a vůbec přítomnost v půdě je podmíněna půdotvornými faktory a mírou jejich účinku na morfogenezi-utváření půdních horizontů v zákonitém sledu. Tyto procesy vedou ke složitější formaci půdního tělesa, utváření půdních horizontů a celého půdního profilu. Mohou v půdě probíhat individuálně nebo souběžně (Vavříček & Kučera 2017). Mezi základní půdotvorné procesy v mírném podnebním pásu se

řadí například humifikace, braunifikace, eluviace (vyplavování, ochuzování), iluviace (obohacování), oglejení a glejový proces (Tomášek 2003).

Během procesu zvětrávání dochází k destrukci půdotvorného procesu, během kterého dochází k rozkladu hornin, což způsobuje zmenšování jejich částic nebo změnu horniny, čímž vzniká nový materiál (Tan 2010; Bridge & Demico 2008). Zvětrávání je řízeno hlavně vlhkostí a teplotou (Bridge & Demico 2008; Jenny 1994). V podmínkách mírně vlhkého klimatu s mírně kyselým pH dochází nejdříve k fyzikálnímu rozpadu matečné horniny a zároveň se začínají brzy uplatňovat chemické procesy zvětrávání (Šimek et al. 2019).

Odlišujeme několik typů zvětrávání:

- a) Chemické zvětrávání, jenž způsobují chemické reakce jako je rozklad, oxidace, hydratace nebo rozpouštění v případě roztoku (Šimek et al. 2019). Vznikající horniny či minerály mají rozdílné chemické vlastnosti (Tan 2010).
- b) Fyzikální zvětrávání čili rozpad hornin (Šimek et al. 2019), který způsobuje výhradně mechanické změny, při kterých se chemické vlastnosti nemění (Tan 2010). K fyzikálnímu zvětrávání dochází například prorůstáním kořenů rostlin (Fisher & Binkley 2020).
- c) Biologické zvětrávání, do kterého se řadí biologické procesy, konkrétně respirace či rozklad pomocí mikroorganismů. Díky symbióze hub v zóně kořenů stromů může docházet ke zvýšenému rozkladu (Gařazka et al. 2022, Tan 2010).

Působením zvětrávání se do půdy uvolňuje řada prvků, např. hliník (Al), křemík (Si), železo (Fe) a mangan (Mn), které ovlivňují barvu půdy. Současně dochází k uvolnění bazických kationtů, což je sodík (Na), draslík (K), hořčík (Mg) a vápník (Ca) (Fisher & Binkley 2020; Jenny 1994). Kationty těchto prvků (K, Mg, Na, Ca) mohou být vyplavovány v důsledku vysokých srážek a nízkého pH, pokud je srážkový úhrn nižší než evapotranspirace (aridní oblasti), rozpustné kationty se akumulují v půdě ve formě chloridů, uhličitanů a síranů (Perry et al. 2008; Krug & Fink 1983).

Půdy v České republice mají velmi pestrý horninový půdotvorný substrát a značnou členitost. Kvalita půdy je závislá na rozmanitosti půdotvorných substrátů. Mezi hlavní půdotvorné substráty řadíme např.: spraše; sprašové hlíny, nivní sedimenty, svahové hlíny, vápnité jíly, slínovce, opuky; zvětralinu žul, dioritů, syenitů, amfibolitů, fonolitů a trachytů; štěrkopísky říčních teras, dolomity, vápence, jílové břidlice; pískovce, křemence, křemenné slepence a další (Šarapatka et al. 2021).

3.2.2 Půdní profil

Půdní profil je možné definovat jako svislý řez půdou (Rejšek & Vácha 2018; Osman 2013a), jenž je členěný pomocí horizontálních částí obecně nazývaných jako půdní horizonty. Do kterých se řadí organominerální povrchový horizont A, podpovrchový minerální horizont B a horizont C, což je půdotvorný substrát (Němeček et al. 2011). Do dalších půdních horizontů mohou být řazené také horizonty E (eluvialní), O (nadložní organické), G (glejový) či R (pevná matečná hornina) (Plaster 2013; Němeček et al. 2011).

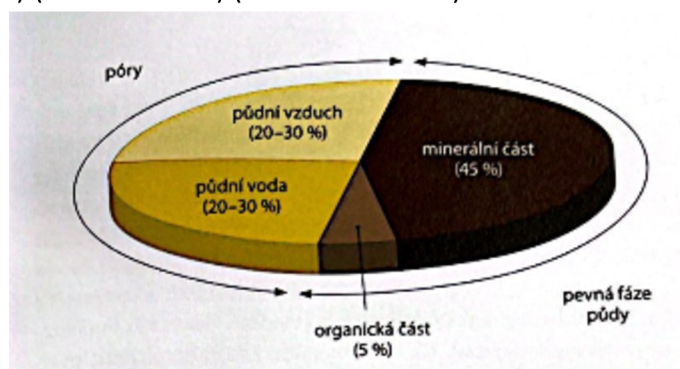
Lesní půdy se od těch zemědělsky využívaných liší zejména přítomností povrchového organického horizontu (O), který je ovlivňován druhem vegetačního pokryvu (Fisher & Binkley 2020). Horizont může být tvořen odumřelými částmi rostlin (např. větvemi stromů, kůrou a květy), avšak složení povrchového organického horizontu představuje opad stromů (Breemen & Buurman 2002). Organický horizont se rozlišuje podle stádia rozkladu odumřelé rostlinné hmoty na další tři dílčí horizonty označované jako horizont opadanky L („litter“), fermentační F („fermented“) tvořený rozpadlými organickými zbytky a humifikační H („humified“), jež obsahuje humifikovanou organickou hmotu (Fisher & Binkley 2020; Němeček et al. 2011).

Některé organismy (např. členovci, kroužkovci) transportují humifikovanou organickou hmotu z povrchu do půdních horizontů, kde vzniká organominerální horizont A. Tento jev se nazývá pedoturbace. Všechny lesní půdy neobsahují horizont A, jež může chybět u půd jehličnatých lesů nebo je velmi málo mocný (Plaster 2013).

Povrchové horizonty (O, A) jsou citlivé na vnější vlivy, což je kyselá depozice či vápnění, zranitelné i při managementu půdy (pojezd lesnické techniky a těžba). Na rozdíl od podpovrchového minerálního horizontu (B), jehož složení ovlivňuje typ a věk lesa či půdní typ (Borůvka et al. 2007). Horizont B akumuluje ve vlhkých oblastech materiály vyluhované z vyšších vrstev, např. humus, železo nebo jílové minerály. V minerálním horizontu C, který je tvořený zejména mechanicky zvětralými minerály, může docházet k částečné akumulaci bazických kationtů (Hart et al. 2008).

3.2.3 Složení půdy

Půda zajišťuje podmínky pro život na zemi, je jedinečnou hmotou, která se skládá z půdních složek (Záhora 2018). Půdotvorné faktory a podmínky určují vlastnosti jednotlivých půdních složek a jejich podíl v půdě (Šimek et al. 2019; Rejšek & Vácha 2018). I když je půda vnímána jako „pevná“ substance, jedná se o třífázový systém. Kromě pevné fáze (minerální a organické částice) obsahuje i fázi plynnou (půdní vzduch) a kapalnou (půdní voda, půdní roztok) (viz Obrázek 3) (Miko et al. 2019).



Obrázek 3: Zastoupení jednotlivých složek v půdě (Šarapatka et al. 2021)

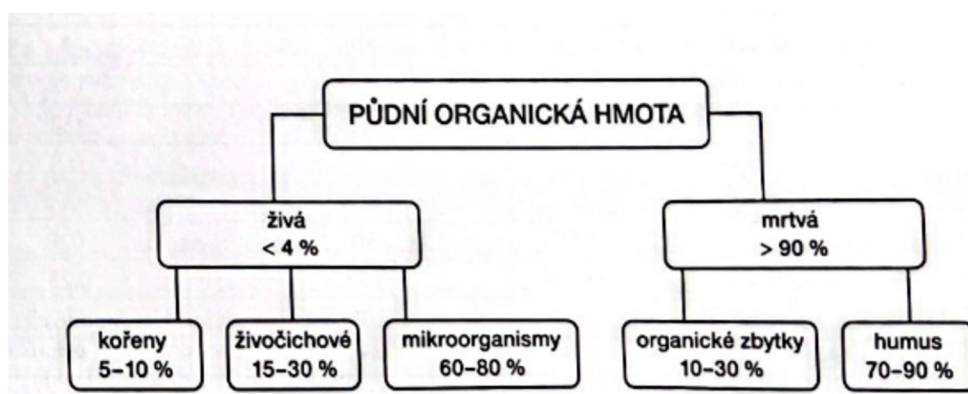
Přibližně polovina objemu půdy je tvořená pevnou frakcí (Šarapatka 2014). Minerální podíl zahrnuje minerální částice různé velikosti, formy i různého uspořádání. „Dělí se na jíl,

prach, písek a skelet-částice o velikosti zpravidla nad 2 mm (hrubý písek, štěrk, kameny, balvany)“ (Vavříček & Kučera 2017).

Minerální složka vzniká zvětráváním matečných hornin a půdotvorných substrátů, kde zastoupení jednotlivých velikostních skupin (minerálních částic) definuje zrnitostní složení půdy (Šimek et al. 2019). Půda s jemnějšími zrny a tím i jemnějšími póry je schopna vázat větší množství živin. U písčitých půd s velkými póry snadno a rychle dochází k vysychání a jsou chudé na živiny, jenž se lehce vymývají. Naopak jílové půdy snadno absorbují vodu a současně jsou schopné vázat velké množství živin (Miko et al. 2019).

Součástí organického podílu jsou živé organismy (rostliny, živočichové, houby, mikroorganismy atd.) (Vavříček & Kučera 2017) a také organické látky, jež jsou odumřelé části rostlin a živočichů, které jsou v různém stupni rozkladu včetně humifikovaných a karbonizovaných látek (viz Obrázek 4) (Šarapatka 2014).

Poměrně větší význam z hlediska funkcí má ovšem organická složka, respektive drtivou většinu z ní (cca 84 %) tvoří humus a mrtvá organická hmota. Její význam je zcela zásadní pro život v půdě, kde je velmi omezená možnost využití sluneční energie. Jelikož je hlavním zdrojem energie a stavebních látek pro všechny organismy, jenž v půdě produkují složité potravní (tzv. dekompoziční) trofické sítě (Miko et al. 2019).



Obrázek 4: Rozdělení organické hmoty v půdě (Šimek et al. 2019)

Voda do půdy vstupuje hlavně ve formě atmosférických srážek, a kromě toho také ve formě podzemní vody nebo laterální vody (má průtok v bočním vsaku) (Vavříček & Kučera 2017). Její dostupnost, zadržení i funkce závisí na tom, jak velké póry zaplňuje. Gravitační voda se nachází ve větších půdních prostorech a pórech. V důsledku gravitace pohybuje směrem dolů a přenáší rozpuštěné látky do nižších horizontů (Miko et al. 2019). Kapilární voda se může pohybovat všemi směry a nepodléhá gravitaci (Vavříček & Kučera 2017), transportuje rozpuštěné látky z hloubky půdy nahoru do půdního profilu. Důsledkem kapilárních pohybů může docházet až k degradačním procesům, jež se projevují jako zasolování půd (Miko et al. 2019). Poslední typ vody vyskytující se v půdě je voda sorpční, jež je vázaná na koloidy, kdy ztrácí vlastnosti rozpouštědla. V půdě je přítomna ve formě půdního roztoku. Rozpuštěné minerální látky pramení ze zvětrávacích procesů, kdy se uvolňují do půdního roztoku (Vavříček & Kučera 2017).

Půdní vzduch reprezentuje plynnou fázi půdy, jenž je zásadní pro dýchání půdních organismů a pro proces chemických reakcí v půdě (Šimek et al. 2019). Kyslík (O_2) proniká do půdy z atmosféry. Pokud je dobrá půdní pórovitost, složení půdního vzduchu se dramaticky neodlišuje od atmosféry v povrchových vrstvách (Miko et al. 2019). „Obsah kyslíku se liší v závislosti na konkrétních půdních typech“ (Vavříček & Kučera 2017). Součástí půdního vzduchu je i oxid uhličitý (CO_2), jenž plyne z intenzivní biologické aktivity (Vavříček & Kučera 2017). V půdním vzduchu jsou za anoxických podmínek charakteristické vysoké koncentrace oxidu uhličitého (CO_2) a methanu (CH_4), nízký obsah dusíku, avšak bývají přítomné i další plyny např. sulfan (H_2S), oxid dusný (N_2O), ethen (C_2H_4) nebo vodík (H_2) (Šimek et al. 2019).

4 Minerální prvky v lesním ekosystému

Všechny živé systémy, ať již na úrovni buňky, organismu nebo společenstva organismů, s výjimkami nebuněčných organismů, vyžadují ke svému životu energii a zdroj živin. Živiny jsou zabudovávány do biomasy. Jednosměrný tok energie systémem je tak propojen s koloběhem látek, nejen prvků, ale i jejich sloučenin (Šimek et al. 2019).

Koloběh minerálních prvků je úzce spjat s koloběhem vody a uhlíku. Během srážek se vyplavují z atmosféry a ukládají na listech a na další povrchy. Voda přenáší rozpuštěné minerální živiny do půdy, kde jsou přijímány přes kořeny (Waring & Running 2007).

Lesní půdy se značně odlišují v závislosti na druhu porostu. Půda v jehličnatých lesích je díky opadu jehličí kyselejší a současně má tendenci být chudší na organickou hmotu oproti listnatým stromům (tvrdých dřevin) (Šarapatka 2014).

Základní biogenní prvky v půdě jsou pro rostliny uhlík (C), kyslík (O) a vodík (H) (Sposito 2008). V lesních půdách se rozděluje obsah prvků na mikrobiogenní (N, P, K, Ca, Mg), stopové oligobiogenní (Fe, Cu, Cr, Mn, Zn) a ostatní vybrané prvky (Cd, Pb a Al). Průzkum prvků se provádí do hloubky přibližně 50 cm v organickém, organo-minerálním a minerálním horizontu (Boháčová et al. 2011). Většina chemických prvků se v přírodě nevyskytují v elementárním stavu, nýbrž ve stavu vázaném (minerály), což jsou např. illit, kaolinit, montmorillonit, živce, křemen, slídy a karbonáty (Vavříček & Kučera 2017; Kleber et al. 2015).

Mykorrhizní houby poskytují rostlinám zvláštní výhody v přístupu některých forem anorganických živin. Mohou zlepšit fyzikální a chemické vlastnosti půdy. Mají své vlastní extracelulární enzymy stejně jako jiné houby, tudíž jsou schopny pomocí sacharidů poskytnutých rostlinami extrahovat alespoň část nedostupného dusíku a fosforu (Zhu et al. 2022; Waring & Running 2007).

V rámci druhu se koncentrace živin liší v závislosti na rychlosti růstu a dostupnosti živin. Pokud se živiny přidávají do půd s nedostatkem minerálů, rychlost růstu stromů se obvykle zvyšuje, často bez vyvolání změny koncentrace živin v listech. Rostlina přijímá i živiny, které mají negativní vliv na jejich růst. I přes to, že je prvek nebo živina v rostlině v nadbytku, rostlina ho přijímá dále a ukládá v listech, což může způsobovat pomalý růst (Waring & Running 2007).

4.1 Draslík

Draslík je základní minerální makrobioelement a současně nejběžnější prvek svrchní části zemské kůry (Rejšek & Vácha 2018). Na zemském povrchu se uvolňuje do hydrosféry zvětráváním a mikrobiálním působením chemických činidel na organické hmoty (Li et al. 2022). Zhruba 2,4 hmot. % draslíku je obsaženo v zemské kůře, jejichž primárním zdrojem jsou vyvěřelé horniny. V nich se nachází především jako součást draselných živců a dalších pravděpodobně padesáti nerostů (Šimek et al. 2019).

Hraje velkou roli v růstu a metabolismu rostlin. Jeho nedostatek v půdě může podstatně omezovat nejen růst, ale i produktivitu rostlin (Jain et al. 2022; Šimek et al. 2019) a má zásadní roli v toleranci rostlin vůči vodnímu stresu (Bader et al. 2021). Vodní stres je hlavní limitní faktor ovlivňující růst a produkci rostlin (Bader et al. 2021). Obsah draslíku v půdě je obecně velký, ale značná část se vyskytuje ve formě těžko rozpustných minerálů (Jain et al. 2022). Tudíž je obsah draslíku v půdě různý a závisí na mineralogickém složení a na stupni zvětrání matečné horniny (Šimek et al. 2019). Biotická dostupnost pro draslík může být ovlivněna disturbancemi jako je těžba dřeva, požár, ukládání N a současné a historické změny ve využití půdy (Tripler et al. 2006).

Malá část draslíku je přístupná rostlinám ve své dostupné formě, která se absorbuje přímo kořeny (Jain et al. 2022). V mnoha studiích bylo zdůrazněno, že dostupnost draslíku se zvyšuje se zvyšujícími se biologickými aktivitami v půdách (Taiwo et al. 2018; Boateng et al. 2006). Přehled studií hnojení lesních ekosystémů draslíkem naznačuje, že stromy v mnoha lesích reagují pozitivně na zvýšení dostupnosti draslíku, což naznačuje potenciální nedostatek relativního nebo absolutního množství draslíku v půdě pro optimální růst (Tripler et al. 2006). V lesních ekosystémech je značná část draslíku přijatého rostlinami vynášena ze systému ve sklizené biomase, což je např. dřevo stromů. Půdy jsou tudíž soustavně ochuzovány o draslík (Šimek et al. 2019).

4.2 Vápník

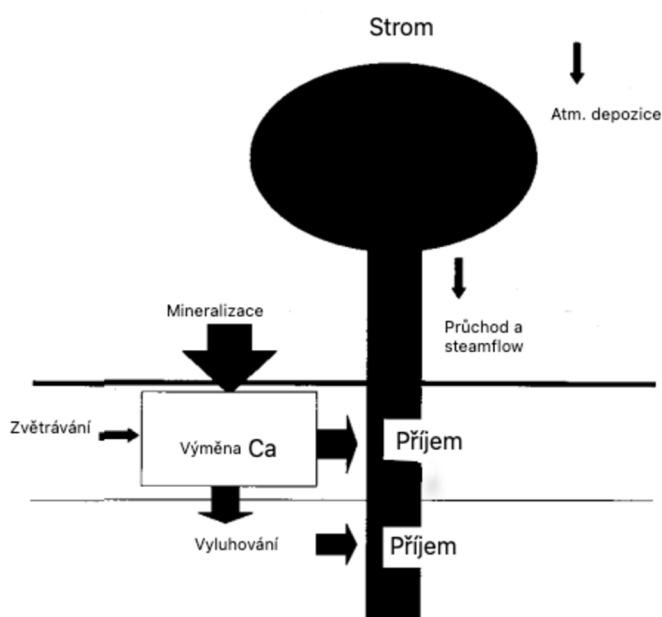
Vápník se společně se stronciem, baryem a radioaktivním radiem řadí mezi s^2 prvky, což jsou kovy alkalických zemin (Vacík et al. 1996). Jedná se o pátý nejrozšířenější prvek zemské kůry a je také nedílnou součástí biogenních prvků (Mareček & Honza 2002). V přírodě se vyskytuje ve formě sloučenin, což je zapříčiněné jeho vysokou reaktivitou, a to především v horninách a minerálech (Vacík et al. 1996).

Vyskytuje se zhruba ve 195 minerálech, především v křemičitanové pevné vazbě a ve snadno uvolnitelných uhličitanových a síranových solí. Kalcit, aragonit a dolomit jsou hlavními vápenatými minerály v sedimentech, které tvoří ložiska vápenců, dolomitů a slínovců. Mezi další významnější minerály se řadí sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), apatit (fosforečnan vápenatý), živec vápenatý ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) a fluorit (CaF_2) (Šimek et al. 2019).

Vápník je vysoce mobilní prvek, proto je pro rostliny často problémový (Rejšek & Vácha 2018). Je obsažen v buněčných stěnách a membránách a má důležitou úlohu v předávání

signálů. Vápník je také obsažen v mnoha enzymech. Rostliny ho přijímají ve formě dvoumocného kationtu (Ca^{2+}) (Šimek et al. 2019). Jedná se o nejdůležitější bazický kationt, jehož množství v půdě ovlivňuje schopnost vod a půd neutralizovat kyselé prostředí. Z čehož vyplývá, že půdy vznikající na horninách s vyšším obsahem vápníku (např. vápenec) jsou odolnější vůči kyselému prostředí na rozdíl od půd, které vznikají na horninách s nízkým obsahem vápníku (např. žuly) (Hruška et al. 2006).

Jeho cesta vstupu do ekosystémů je mokrou a suchou depozicí. Depozice se tvoří v biologických materiálech (Jorgensen 2010). Cyklus vápníku je vyobrazen na Obrázku 5., kdy téměř 87 % z celkového množství přijatelného rostlinami je vráceno zpět do lesní půdy (Likens & Bormann 1995).



Obrázek 5: Cyklus vápníku (Dijkstra & Smits 2002)

Dlouhodobý nedostatek vápníku a bazických kationtů v půdě může ohrozit lesní ekosystémy (Johnson et al. 2000). Velké lesní plochy jsou porostlé monokulturami stejného věku, čímž se mění složení vstupních látek lesního ekosystému (Hotopp 2002). Lesní porost s vyšším věkem čerpá vápník z hlubších vrstev půdy, díky hlubším kořenům, což hraje roli ve změnách koloběhu vápníku (Finzi et al. 1998).

Acidifikace je nepřetržitý proces, který probíhá v půdách, kterými prosakuje voda (Bache 1980). Proces okyselování je daný vzrůstem koncentrace vodíkových kationtů (Hruška & Cenciala 2005). Čím větší obsah bazických kationtů je obsažen v půdě na výměnných místech sorpčního komplexu, tím jsou půdy odolnější, jelikož jsou schopny déle neutralizovat přísun kyselin. Půdy obsahující málo bazických kationtů jsou nejméně odolné, což jsou např. horské půdy na kyselých horninách (žuly, křemence), tyto horniny pomalu zvětrávají. Acidifikace je dlouhodobým kumulativním procesem, jenž se neustále vyvíjí a jeho projev se ukáže po určité době (Hruška et al. 2020).

Je obecně známo, že jednotlivé stromy ovlivňují kyselost půdy a obsah dostupného vápníku v povrchových půdách. Proto se mohou ve smíšením lese vyvinout časové a

prostorové změny kyselosti půdy a obsahu dostupného vápníku a následně ovlivnit rozložení lesní vegetace (Dijkstra & Smits 2002). Acidifikace neboli okyselování půd je spojená zejména s dlouhodobými účinky kyselých dešťů v druhé polovině 20. století. Ve střední Evropě byla hlavní příčinou okyselení půd emise síry, hlavně oxidu siřičitého (SO₂) a následná tvorba kyseliny sírové v atmosféře (Hruška et al. 2020).

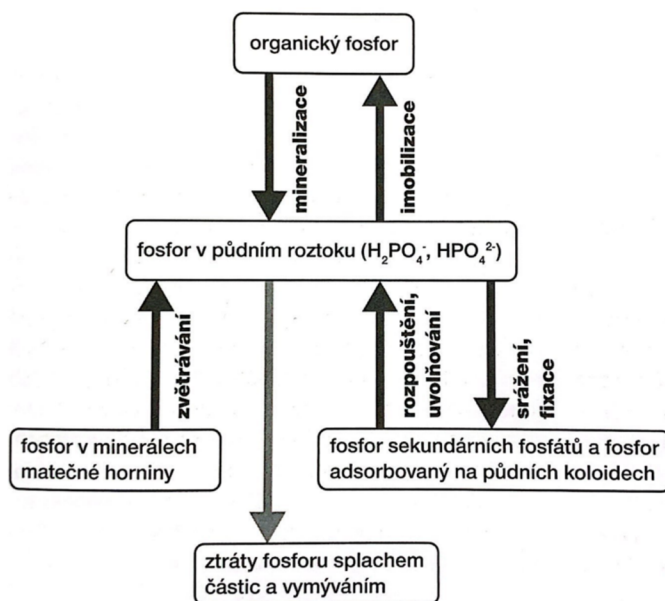
Mnoho lidí vnímá lesní půdu jako stabilní a neměnnou, avšak mezinárodní program monitoringu zdravotního stavu lesů ICP Forest naopak zaznamenal poměrně výrazné ztráty olistění (defoliace) u jehličnatých dřevin v průběhu posledního desetiletí dvacátého století. Uspokojivý zdravotní stav lesů není možné považovat ani v současné době. Tento zdravotní stav není způsoben působením škodlivin na lesní porosty, ale výše zmíněnou dlouhodobou acidifikací lesních půd, okyselení půdních horizontů (Šrámek a kol 2014).

První doporučení aplikace vápenatých látek do půdy zatížených imisemi bylo zřejmě již v roce 1843, reálně se vápnění lesních půd začalo používat až začátkem 20. století. Cíl lokálního vápnění byl zaměřen na doplnění vápníku, případně hořčíku, ale obzvláště na snížení kyselosti lesních půd a oživení biologické činnosti v půdě v humusovém horizontu (Šrámek a kol 2014). V lesních půdách není dostatečná zásoba vápníku, spád kyselých látek stále přesahuje kritické hodnoty zátěže (Šrámek & Novotný 2013). Vápnění je pouze jeden z nástrojů chemické meliorace (zlepšení stavu) lesních půd (Podrázský 2003).

4.3 Fosfor

Fosfor se řadí mezi makrobioelementy a je po dusíku druhou hlavní živinou, na jehož množství a dostupnosti v půdě podstatně závisí růst rostlin a jejich produktivita (Šimek et al. 2019; Rejšek & Vácha 2018). Je nezbytný pro funkci a růst buněk všech organismů, jelikož je složkou důležitých biomolekul včetně adenosindifosfátu (ADP) a adenosintrifosfátu (ATP), ribonukleových (RNA) a deoxyribonukleových (DNA) kyselin a mnoha dalších látek (Šimek et al. 2019; Smatanová et al. 2012). Obsah fosforu v půdě je nižší ve srovnání s draslíkem nebo dusíkem a většinou se v půdě vyskytuje ve formách (např. minerál apatit) nedostupných pro organismy (Šimek et al. 2019).

Přestože celkové množství fosforu v půdě může být vysoké (Moonrungssee et al. 2015), biologická dostupnost fosforu v suchozemských ekosystémech závisí na jeho zásobách v půdě a jeho speciaci. Může ovlivňovat produktivitu a vývoj nebo změny ve složení ekosystémů (viz Obrázek 6) (Prietz et al. 2013). Schéma biologických procesů probíhající v půdě v buňkách mikroorganismů i rostlin je znázorněn na Obrázku 7. Dochází k imobilizaci nebo mineralizaci a zvětrávání fosforu vlivem působení biologických procesů a k rozpouštění působením reakcí uskutečňovaných vlivem extracelulárních enzymů. Fixaci na koloidech a tvorbu nerozpustných sloučenin způsobují fyzikálně-chemické procesy, jež napomáhají zvětrávání minerálů. Mineralizace organických fosforečných látek je ovlivňována teplotou a půdní reakcí, přičemž v mírně alkalickém prostředí se mineralizace zvyšuje, tudíž alkalické půdy obsahují velmi málo fosforu vázaného v organických sloučeninách. Fosfor musí být uvolněn mineralizací a rozkladem, aby mohl být využit rostlinami a mikroorganismy (Šimek et al. 2019).



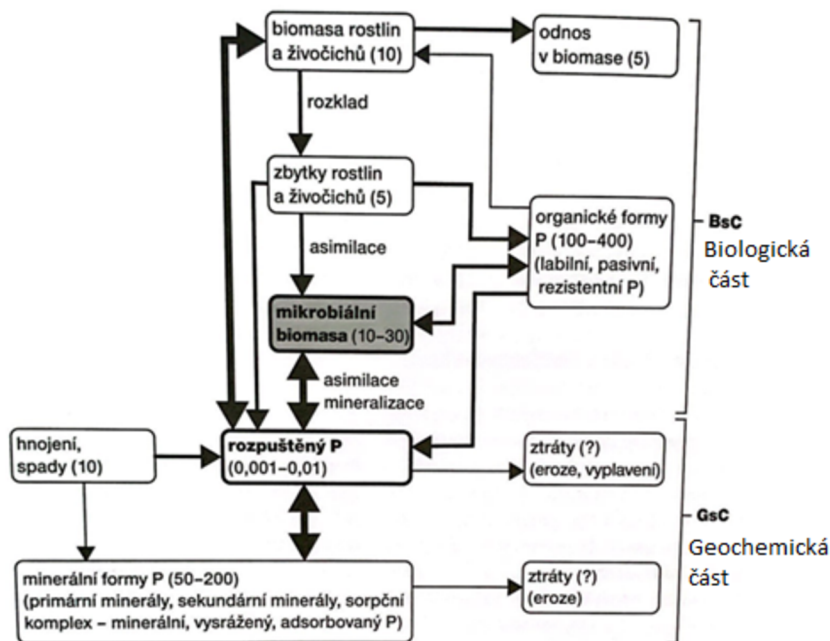
Obrázek 6: Hlavní procesy přeměn fosforu v půdě (Šimek et al. 2019)

Obecné studie naznačují, že fosfor může být limitujícím prvkem v některých horských ekosystémech a ekosystémech s vlhkým klimatem a s vysokou zeměpisnou šířkou (Prietz et al. 2013). K náhradě odčerpaného fosforu biomasou a udržení vyšší hladiny fosforu v lesních i zemědělských půdách se používá hnojení fosforečnými hnojivy. Fosforečná hnojiva se obvykle dávkuje ve velkých dávkách, které převyšují potřeby rostlin. Což zvyšuje obsah rozpustného přijatelného fosforu a způsobuje velmi negativní eutrofizaci vod (Šimek et al. 2019).

Množství fosforu dostupného pro rostliny do sebe vnáší mikrobiální biomasa. Mikrobiálně uložený fosfor do rostliny mohou přenášet houbová vlákna v symbiotickém soužití s kořeny vyšších rostlin (soužití se nazývá mykorrhiza). Rostliny s ektomykorrhizou mají výhodu oproti ostatním, protože mohou tímto způsobem ovlivňovat průběh a rychlost koloběhu fosforu (Hryniewicz et al. 2009).

Mezi velmi důležité půdní minerály se řadí fosforečnany, jež jsou zdrojem fosforu pro výživu rostlin a mikroorganismů. Fosforečnany se dělí na primární a sekundární, kdy mezi primární se řadí apatit ($\text{Ca}_5(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3$), jež se vyskytuje spíše v mladých půdách a je poměrně odolný vůči zvětrávání. Sekundární fosforečnany vytvářejí ložiska biogenních fosfátů, z nichž se vyrábějí fosforečná hnojiva. Vznikají sedimentací i zvětráváním primárních sedimentů (Šimek et al. 2019).

Mezi nejvýznamnější sloučeniny anorganického fosforu v kyselých a mírně kyselých půdách se řadí fosforečnan hlinitý a železitý, u neutrálních a zásaditých půd se vyskytují soli fosforu s vápníkem (Brady & Weil 2002). Fosforečnany jsou v životním prostředí všudypřítomné a mohou ovlivnit transport rizikových prvků podpovrchových systémech (Wu et al. 2022).



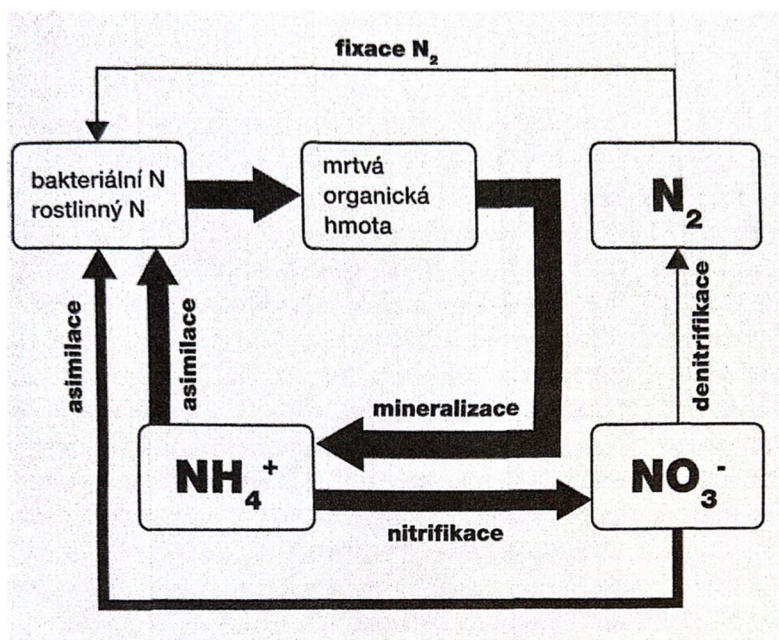
Obrázek 7: Cyklus fosforu v půdě a suchozemském ekosystému (Šimek et al. 2019)

4.4 Dusík

Dusík jako součást hlavních živin, a tudíž jeden z nejdůležitějších prvků (Šimek et al. 2019), je nezbytný pro tvorbu biomasy (Joly et al. 2022) a životní funkce všech organismů (Šimek et al. 2019). Význam dusíku je obrovský, jelikož je základním stavebním prvkem aminokyselin, jež jsou základním stavebním prvkem bílkovin, které jsou základním stavebním prvkem živé hmoty (Rejšek & Vácha 2018). V lesním ekosystému je nezbytný nejen pro růst stromů, je i důležitou složkou fotosyntézy v listech rostlin (Ohyama 2010; Raciti et al. 2008). Více než polovina rostlin, využívá dusík pro růst, jenž je přijat kořeny. Dusík může být absorbován i listy (při hnojení postřikem) (Kang et al. 2022; Ohyama 2010). Lesní půdy jsou hlavními zásobárnami dusíku a hrají zásadní roli při udržování cyklů dusíku a uhlíku v lesních ekosystémech a udržování jejich stability. Listnaté lesy přispívají k celkové akumulaci dusíku více než lesy jehličnaté. Nejdůležitější zastoupení dusíku je v půdě do hloubky 0–30 cm, jenž je ovlivňován půdními faktory a rostlinami, jenž ho odebírají (Kang et al. 2022).

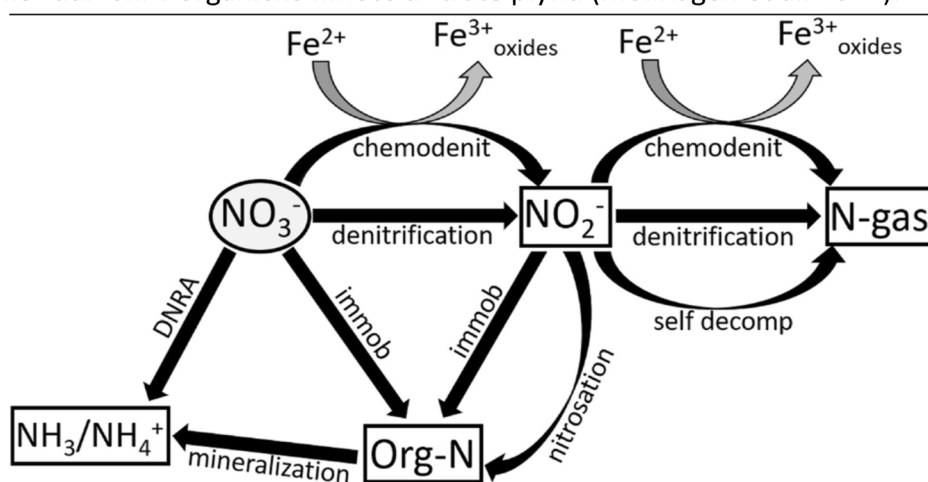
Rostliny i mikroorganismy přijímají dusík ve formě jednoduchých iontů, což jsou dusičnany (NO_3^-), dusitany (NO_2^-) a amonné ionty (NH_4^+) (Šimek et al. 2019). Dusičnany jsou hlavním anorganickým dusíkem v přírodních ekosystémech včetně horských polí a pastvin (Ohyama 2010).

Globální cyklus dusíku zahrnuje přenosy dusíku mezi litosférou, pedosférou, atmosférou a hydrosférou, přičemž je 98 % veškerého dusíku na Zemi je obsaženo v litosféře. Půdním zdrojem většiny půdního dusíku je atmosféra. V atmosféře je obsažen hlavně ve formě molekulárního dusíku, a i ve formě oxidů (NO , N_2O , NO_x). Pouze část dusíku se mineralizuje činností půdních mikroorganismů za vzniku jednoduchých forem, které zahrnují zejména NH_4^+ , NO_2^- a NO_3^- . Hlavní proces přeměny dusíku je zvýrazněn na Obrázku 8. (Šimek et al. 2019).



Obrázek 8: Přeměny dusíku v suchozemském ekosystému (Šimek et al. 2019)

Přeměny dusíku v prostředí, tj. jeho transformace do jiné formy souvisí zejména s metabolismem organismů (Šimek et al. 2019). Dusík je v půdě obsažen v několika formách (viz Obrázek 9), ovlivňuje ho krátkodobá retence v mikrobiální biomase (tj. imobilizace), retence pro zabudování do půdní organické hmoty, retence v prostřednictvím iontové výměny (především jako NH_4^+ po biologické přeměně), příjem kořeny rostlin nebo mykorhiz a ztráty plynů dusíku během denitrifikace nebo vyluhováním KNO_3^- mohou přispívat jak biotické, tak abiotické zadržení v organické hmotě a ztrátě plynů (Mollhagen et al. 2021).



Obrázek 9: Transformační cesty pro dusičnany, biotické procesy znázorněny přímými šipkami a abiotické procesy zobrazené zakřivenými šipkami (Mollhagen et al. 2021)

Zvyšující se atmosférická depozice dusíku z antropogenních zdrojů vedla v posledních desetiletích k silně zvýšenému zatížení lesních půd mírného pásma depozicí dusíku (Zhu et al. 2015; Reay et al. 2008; Borken & Matzner 2004). Tyto vstupy ovlivňují koloběh dusíku a

podporují nitrifikaci půdy zvýšenou dostupností amonných iontů (NH_4^+), což zvyšuje riziko vyplavování sloučenin dusíku v případě překročení požadavků na dusík pro půdní mikroby a stromy (Gundersen et al. 2006; Hermann et al. 2005; Core et al. 2003; Neff et al. 2003). Dusičnanový aniont vzniká v půdě hlavně nitrifikací řízenou nitrifikačními prokaryoty (Krüger et al. 2021).

Problematika nastává zejména s dusičnany, které se mohou rychle vylouhovat z půdy a hromadit se v podpovrchových oblastech v podzemní vodě, což má negativní dopad při jejím použití jako zdroj pitné vody (Schlesinger 2009; Gruber & Galloway 2008). Kromě toho vyluhování dusičnanů také přispívá k okyselení půdy, což způsobuje uvolňování potenciálně rizikových kovů do půdy a povrchových vod (Hellsten et al. 2015).

5 Stanovení minerálních látek v půdě

5.1 Odběr vzorků

Odběr vzorků zahrnuje výběr z celkové populace podmnožiny jedinců, na kterých se budou provádět měření, jejichž měření provedená na této skupině vzorků se následně použijí k odhadu vlastností nebo parametrů. Odběr vzorků je nedílnou součástí každého terénního výzkumného programu v pedologii, protože měření celkového složení je nemožné pro jakoukoli realistickou studii (Carter & Gregorich 2008). Celkový odběr může představovat problém kvůli prostorové a časové heterogenitě půdních vlastností. Půdní složení se mění jak horizontálně (přes pozemek/plochu) tak vertikálně (s hloubkou). Horizontálně ovlivňují půdu biologické procesy, mezi které se řadí distribuce rostlin a fyzikální procesy (např. eroze). Fyzikální procesy ovlivňují distribuci půdních částic a živin. Mezi biologické procesy ovlivňující půdu vertikálně se řadí distribuce kořenů (s doprovodnou sekrecí organických kyselin a chelátů) a fyzikální procesy. Fyzikálním procesem je vyluhování půdních minerálů v čase z nižších vrstev do vrstev vyšších (hlubších) (Perkins et al. 2013).

Vypracování schématu vzorkování, která představuje skutečnou variabilitu a hodnotu průměru chemismu lesní půdy může vyžadovat mnoho vzorkovacích míst. Důležitá je i velikost vzorku, protože příliš velký vzorek vede ke ztrátě času, lidských zdrojů a peněz, zatímco příliš malý vzorek vede k chybnému statistickému zpracování (Carter & Gregorich 2008).

Mnoho půdních vlastností v čase kolísá, zejména biologicky citlivé vlastnosti (např. půdní NH_4^+ a NO_3^-). Každý vzorek půdy představuje obraz, jenž je pouze reprezentativní pro půdní podmínky v době odběru vzorků. Důležitá je časová změna v krátkodobém horizontu pro vysoce dynamické vlastnosti jako je půdní NH_4^+ a NO_3^- . Dostupnost živin se může lišit v průběhu roku. Vegetační klid rostlin může zvýšit dostupnost půdních živin v důsledku nedostatečného příjmu rostlinami (Perkins et al. 2013).

Pro stanovení půdních vlastností a živin v půdě se odebírají vzorky v pevném nebo kapalném skupenství. Vzorek se odebírá z různých horizontů, podle cílů pokusů (Abdu et al. 2023; Wang et al. 2021). Odběr pevného vzorku probíhá např. pomocí půdního vrtáku lopat, trubice, závisí na hloubce a typu odběru (Tan et al. 1995). Složení půdního vzorku ovlivňuje i

skladování a přeprava, jelikož se půdní vlastnosti mění v čase, jak je zmíněné výše. Půda se při špatné přepravě může vysušovat. Transport se provádí několika způsoby, vzorky se mrazí nebo chladí v případě, že nechceme, aby při přepravě došlo k vlhkostní změně (Wang et al. 2021; Mimmo 2008; Baker 1976).

5.2 Zpracování půdních vzorků

Odebraný vzorek, buď suchý nebo čerstvý či zmražený (chlazený) se následně zpracovává v laboratoři přidáním extrakčního činidla. V praxi se využívá několik extrakčních činidel, konkrétně např. deionizovaná voda, chlorid barnatý, lučavka královská, kyselina dusičná nebo metoda Mehlich III (Čechmánková et al. 2021; Fuhman et al. 2005; Mehlich 1984). Čas extrakce se může lišit. Fuhrman et al. (2005) měřili různé časy extrakce deionizované vody a různé poměry ředění u vodorozpustného fosforu. Nezjistili žádnou významnou interakci mezi poměrem ředění a dobou třepání vzorků (Fuhrman et al. 2005).

Extrakční metoda Mehlich III byla vyvinuta v USA a používá se v řadě zemí jako „univerzální“ půdní test extraktant (Carter & Gregorich 2008; Mehlich 1984). Extrakce lučavkou královskou se používá ke zjištění pseudototálních obsahů prvků (Čechmánková et al. 2021). Lučavka královská je směs kyseliny dusičné (HNO_3) a kyseliny chlorovodíkové (HCl) v objemovém poměru 1:3 (Issaro et al. 2009). Extrakce chloridem barnatým je stanovena mezinárodními normami ISO 11260 a ISO 14254. Využívá se i pro průzkum půdních vlastností v rámci programu mezinárodního monitoringu zdravotního stavu lesů ICP Forest (Šrámek & Fadrhonsová 2022; Čechmánková et al. 2021).

Alternativa k těmto extrakcím, při kterých je nutné odebrat vzorek půdy je stanovení minerálních látek pomocí iontoměničových pryskyřic (Perkins et al. 2013; Carter & Gregorich 2008). Syntetické iontoměničové pryskyřice jsou pevné organické polymery s elektrostatickým nábojem (Carter & Gregorich 2008), jejichž chemické vlastnosti závisí na typu iontoměničových funkčních skupin, které jsou připojeny k matici pryskyřice (Schönbächler & Fehr 2014). Elektrostatický náboj je neutralizován vybraným proti iontem opačného náboje, a proto fungují analogickým způsobem k nabitým půdním koloidům (Carter & Gregorich 2008).

Na trhu existují komerční formy iontoměničových pryskyřic, které jsou běžně dostupné. Konkrétně ve formě kuliček nebo ve formě membrány, kdy kuličky jsou standartně uchovány v uzavřeném nylonovém sáčku. Zatímco pryskyřice ve formě membrány se musí před použitím nařezat na požadovanou velikost (Carter & Gregorich 2008). Membrány se vkládají do půdy obvykle v pryskyřičných sáčcích a jejich velkou výhodou je, že pryskyřici lze snadno extrahovat v laboratoři (Fenn & Poth 2004).

6 Materiál a metody

V praktické části diplomové práce byl studován obsah kationtů a aniontů ve vzorcích iontoměničových membrán, které byly vloženy do lesní půdy a současně byl odebrán vzorek půdy. Membrány byly zapraveny do lesní půdy horizontu na rozhraní FH a A horizontů (horizonty drti a měli a organominerálního humózního lesního Ah horizontu) v CHKO Českém krasu.

6.1 Charakteristika lokality, příprava a odběr vzorků

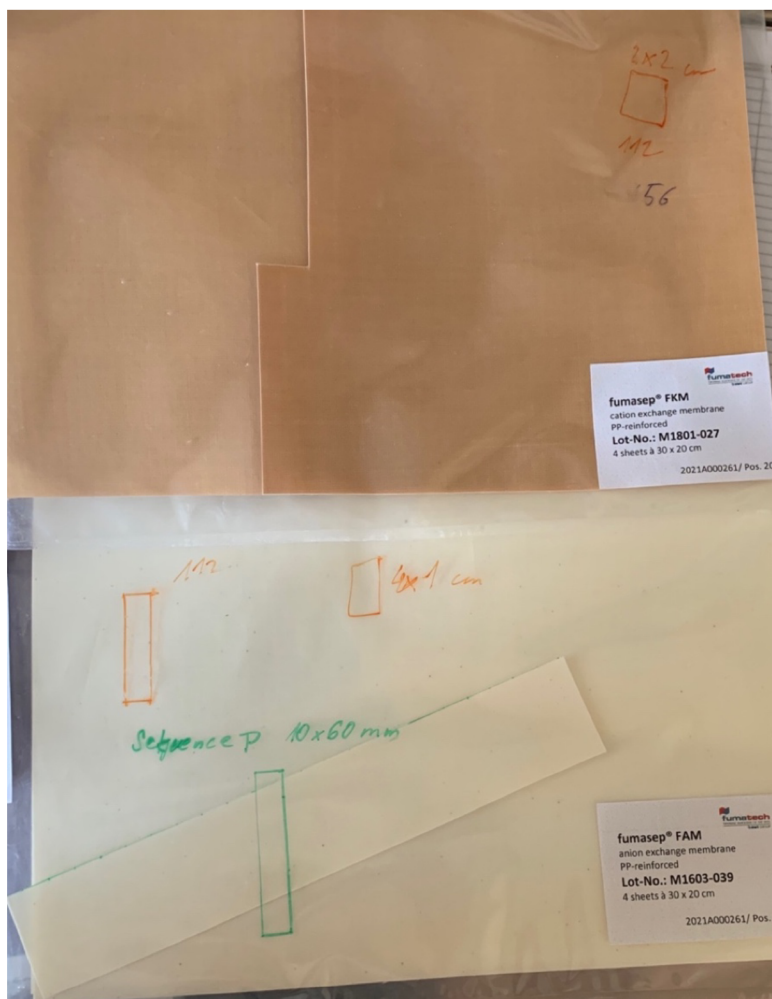
CHKO Český kras zaujímá krajinu v Hořovické pahorkatině, která se nachází ve Středočeském kraji. Český kras je budován především devonskými a silurskými vápenci, doplněnými diabasovými vyvělinami. Z pedologického hlediska převažují rendziny, místy se vyskytují hnědozemě, terra fusca a kambizemě (Vacek et al. 2012; Hrib et al. 2009).

Podrobné místo odběru se nachází se v nadmořské výšce cca 450 m (49,9°N, 14,1°E) a je znázorněné na Obrázku 10. Lokalita se vyznačuje nehlubokými rendzinami modálními s formou mul nebo moder. Půdotvorný substrát je zde vápenec.



Obrázek 10: Místo odběru půdních vzorků a membrán. (www.mapy.cz)

Membrány se nejdříve připravily v laboratorních podmínkách nařezáním na požadovanou velikost, konkrétně na čtverečky o velikosti 2x2 cm v případě kationtové membrány a na obdélníky o velikosti 4x1 cm v případě aniontové. Pro diplomovou práci byly použity kationtové (CEM) i aniontové (AEM) iontoměničové membrány vyobrazené na Obrázku 11., které jsou vyrobené firmou Fumatech. Před zapravením do půdy byly aktivovány.



Obrázek 11: Kationtové a aniontové membrány před nařezáním na požadovanou velikost (autor fotografie: Daridová Petra)

Celý proces aktivace (regenerace) probíhal v laboratoři. Nejdříve se nařezané iontové proužky vložily do plastických lahvíček s víkem a s roztokem 0,5M HCl. Plastické láhve se vložily do třepačky na hodinu při 40 kmitech za minutu, roztok HCl byl minimálně šestkrát vyměněn. Po posledním přidavku byla HCl slita a byl přidán roztok 0,5M NaHCO₃ k neutralizaci. Iontové proužky byly následně namočený do roztoku 0,5M NaHCO₃ a ve stejných plastických lahvíčkách třepány při 40 kmitech za minutu po dobu alespoň pěti hodin. Během třepání se roztok měnil každou hodinu. Aktivované proužky se opláchly deionizovanou vodou a vložily do čistých sáčků, kde se přidala i část deionizované vody, aby zůstaly vlhké, před vložením do půdy.

Následně byly aktivované vzorky vloženy do půdy v CHKO Českém krasu dne 15.6. 2021 konkrétně do skruží (průměru 40 cm) zakrytých sítkou, která byla přichycená elektrickou páskou (viz Obrázek 12 a 13). Do jedné skruže byly vloženy iontoměničové membrány vždy vedle sebe, do tří kvadrantů, vždy v páru AEM a CEM. V rámci měření byly membrány vloženy do 7 různých ošetření, kde každé ošetření obsahovalo 8 vzorků, tedy 8 opakování. První ošetření vzorků je zahrnuté kontrolními vzorky (K), druhá samotnými membránami (C). Třetí byla obohacena o fosfor ve formě superfosfátu (CN), ke čtvrté byla přidána žížala (*Lumbricus terrestris*) (CE). K páté byla přidána stonožka (*Lithobius forficatus*) (CS). Šestá sada vzorků ve

skruži byla obohacena o fosfor a dusík a současně tam byla přidána žížala (CEN). Posledních osm vzorků bylo obohaceno o fosfor, dusík, a navíc byla přidána stonožka (CSN). Do půdy se vkládaly membrány dvojího typu, velikosti (stejná plocha), konkrétně pro kationty a anionty. Na povrch půdy byla aplikována celulóza (22 g) ve formě buničiny (vyrobené z velmi čisté celulózy). Pro zdroj fosforu a dusíku bylo použité hnojivo AGRO, konkrétně 6,49 g superfosfátu (CAS 8011-76-5), jenž obsahuje fosfor P_2O_5 17 %. Dusík byl přidán ve formě močoviny (CAS 57-13-6), konkrétně 1,7g s obsahem dusíku (CH_4N_2O) 46 %. Jednotlivé označení je vyobrazené v Tabulce 1. pro lepší orientaci v dalších částech metodiky.

Tabulka 1: Přehled jednotlivých ošetření

K	Kontrola
C	Celulóza
CN	Celulóza + P (superfosfát)
CE	Celulóza + žížala (<i>Lumbricus terrestris</i>)
CS	Celulóza + stonožka (<i>Lithobius forficatus</i>)
CEN	Celulóza + žížala + P (superfosfát) a N (močovina)
CSN	Celulóza + stonožka + P (superfosfát) a N (močovina)



Obrázek 12: Skruže se vzorky v CHKO Český kras
(autor fotografie: Václav Tejnecký)



Obrázek 13: Skruže se vzorky v CHKO Český kras
(autor fotografie: Václav Tejnecký)



Obrázek 14: Znárodnění označení skruží a příprava odběru dne 25.6. 2021 (autor fotografie: Václav Tejnecký)

Iontové membrány byly uloženy do půdy na dobu 10, 28 a 115 dnů. Do diplomové práce byly použity vzorky z odběru po deseti dnech, s termínem odběru 25.6. 2021 (viz Obrázek 14 a 15). Současně s odběrem vzorků bylo z každého ošetření odebrán i vzorek půdy daného horizontu, kde byly membrány uloženy. Odebrané vzorky byly transportovány v cestovním mrazáku a poté ihned uloženy do laboratorního mrazáku (-21°C).



Obrázek 15: Odebrané vzorky kontrolních membrán (kationtová i aniontová) (autor fotografie: Daridová Petra)

6.2 Příprava vzorků ke stanovení

Po rozmražení jednotlivých vzorků došlo nejprve k jejich mechanickému očištění pomocí jemného štětečku a následnému opláchnutí stříčkou od zbytku nečistot deionizovanou vodou (konduktivita $<0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$ Adrona, Lotyšsko). Membrána byla vložena do centrifugační zkumavky o objemu 15 ml se 7 ml roztoku 2M NaCl (p.a., Lach-ner). Následně se centrifugační zkumavky se vzorkem v roztoku NaCl o objemu 7 ml třepali po dobu jedné hodiny v třepačce.

Po jedné hodině byly vzorky vyjmuty pinzetou ze zkumavek a vloženy do označených plastických lahvíček a připraveny na následnou aktivaci a znovupoužití. Vyextrahovaný roztok byl zředěn 201x tím, že byl pipetován objem 0,1 ml vzorku do předem označené kádinky s přidáním 20 ml deionizované vody.

Z nařaděného vzorku bylo odebráno 10 ml do zkumavky s pomocí injekční stříkačky s nasazeným filtrem (PURELAND Nylon 0,45 μm). Následně byl roztok okyselen pár kapkami koncentrované HNO_3 . Po okyselení byl vzorek změřen pomocí optického emisního spektrometru (ICP-OES) ke stanovení kationtů. Druhá část vzorku byla filtrovaná stejným postupem do vialek pro iontoměničovou chromatografii (IC) ke stanovení aniontů, kdy vzorek nebyl okyselen.

Při odběru vzorků membrán byl současně odebrán vzorek půdy FH horizontu, jak je zmíněno výše. U vzorku půdy byla zjištěna vlhkost vážkově a současně byl navážen 1 g, který byl extrahován v 40 ml deionizované vodě po dobu jedné hodiny na horizontální třepačce při 125 $\text{kmitů}\cdot\text{min}^{-1}$. Následně byly vzorky vloženy do centrifugy na 10 minut při 4000 $\text{kmitech}\cdot\text{min}^{-1}$. Ve vzorcích bylo změřené pH a odebrán čirý roztok pomocí injekční stříkačky přes filtr (PURELAND Nylon 0,45 μm). Vzorky půdních extraktů byly změřené na přístroji ICP-OES a IC pro stanovení obsahu vápníku, draslíku, dusíku a fosforu. Byly dodržovány veškeré zásady kvality měření.

U odebrané vyextrahované půdy byla změřená hodnota pH pomocí pH metru Multi 3620 IDS, WTW, Germany.

6.3 Stanovení kationtů pomocí ICP – OES

Výše připravený roztok, byl následně analyzován pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Pro analýzu vzorků byl použit ICP-OES iCap 7000 Duo (Thermo Scientific) z modelové řady iCAP.

Vložený vzorek je nasáván do křemenného zmlžovače peristaltickou pumpou. Proudem Argonu je roztok převeden na aerosol, který je následně veden do plazmatu, jehož teplota dosahuje až 10 000 K, čímž je vzorek rychle vypařen. Energie plazmatu způsobí excitaci elektronů v atomech do vyšších energetických hladin. Tento stav je však nestabilní a elektrony se vrací zpět do původního stavu a současně u toho emitují foton v určité vlnové délce, která se následně využívá pro identifikaci stanovovaných prvků. Na monochromátor je vedeno emitované světlo. Záření následně dopadá na detektor, jenž převádí intenzitu dopadajícího záření na elektrický signál (Hou & Jones 2000).

6.4 Stanovení aniontů pomocí IC

Anionty byly stanoveny pomocí kapilární iontoměničové chromatografie s potlačenou vodivostí (kapilární vysokotlaká iontová chromatografie-HPIC) Dionex ICS-4000 (Thermo Scientific Dionex™, USA). Chromatografie je vybavená ochrannými a analytickými kolonami Dionex IonPac AS11-HC 4 μm (Thermo Scientific, USA). Složení eluentu bylo následující: 0-10 min isokraticky: 1 mM KOH; 10-20 min konkávní gradient: 1-10 mM KOH; 20-30 min konkávní gradient: 10-20 mM KOH; 30-40 min konkávní gradient: 20-40 mM KOH; a 40-60 min lineární gradient: 40-70 mM KOH. Průtok byl nastaven na 0,012 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Byl použit supresor ACES 300 (Thermo Scientific, USA) k potlačení vodivosti eluentu. K potlačení posunu základní linie dusičnanů byla implementována Carbonate Removal Device 200 (Thermo Scientific, USA).

Chromatogramy byly zpracovány a vyhodnoceny pomocí softwaru Chromeleon 7.20 (Dionex, USA). Standardy byly připraveny z 1 g L⁻¹ aniontových koncentrátů (Analytika, CZ a Anorganic Ventures, USA) a deionizované vody (vodivost <0,055 μS cm⁻¹; Adrona, Lotyšsko) v rozmezí 0,1-40 mg L⁻¹.

6.5 Zpracování výsledků

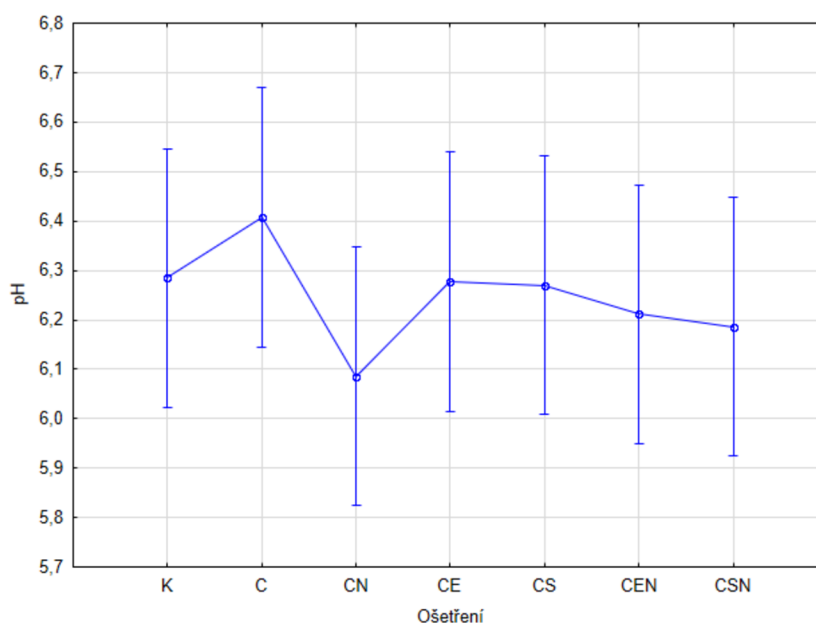
Výsledná data byla získána z 201krát naředěného vyextrahovaného vzorku z iontoměničových membrán a vyextrahované půdy. Hodnoty koncentrací iontů v půdě v následujících grafech a tabulkách jsou přepočteny pomocí MS Excel a následně zpracované statistickým programem Statistika 12 (StafSoft). Statistické šetření bylo provedeno pomocí analýzy rozptylu a testování dat probíhalo analýzou ANOVA jednovýběrový test s intervalem spolehlivosti 95 %. Počet opakování pro každou variantu bylo 8, počet variant 7, celkem 56 vzorků.

7 Výsledky

Iontoměničové výměnné membrány AEM a CEM byly testovány v rámci manipulačního experimentu půdního prostředí v lesním ekosystému. Společně s membránami byly odebírány i půdy FH horizontů. Byly získány údaje o koncentracích draslíku, vápníku, dusičnanů a fosforečnanů v půdě a v iontoměničové výměnné membráně. Současně byly stanoveny hodnoty pH odebrané půdy.

7.1 pH extrahované půdy

Průměr naměřených hodnot pH je 6,3 (viz Obrázek 16). Mezi vzorky nebyl zjištěn statisticky významný rozdíl na hladině významnosti ($\alpha = 0,05$), protože hodnota p je větší než α . Rozmezí naměřených hodnot je 5,3–6,8.

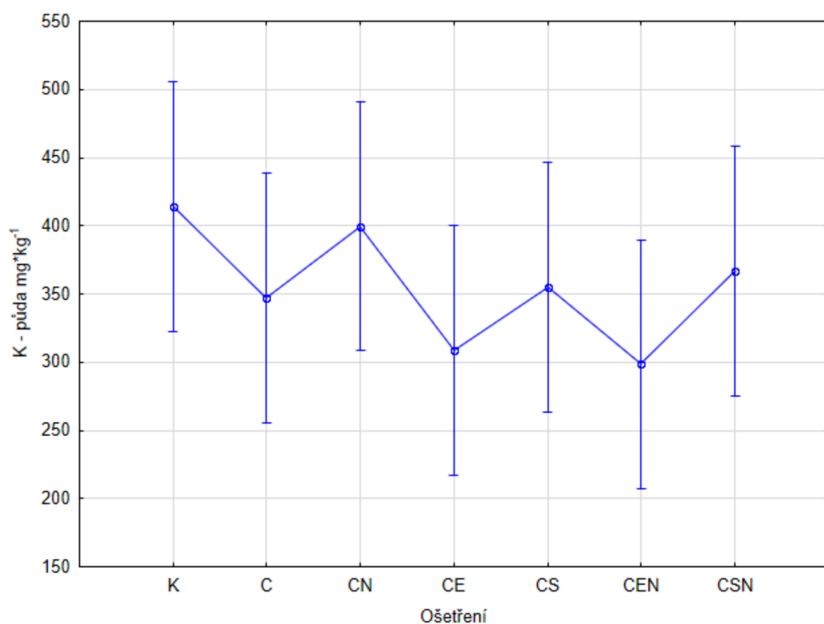


Obrázek 16: Hodnoty pH ve vodou extrahované půdě FH horizontu experimentu (průměr a odchylka od průměru 95 %, n = 56).

7.2 Kationty

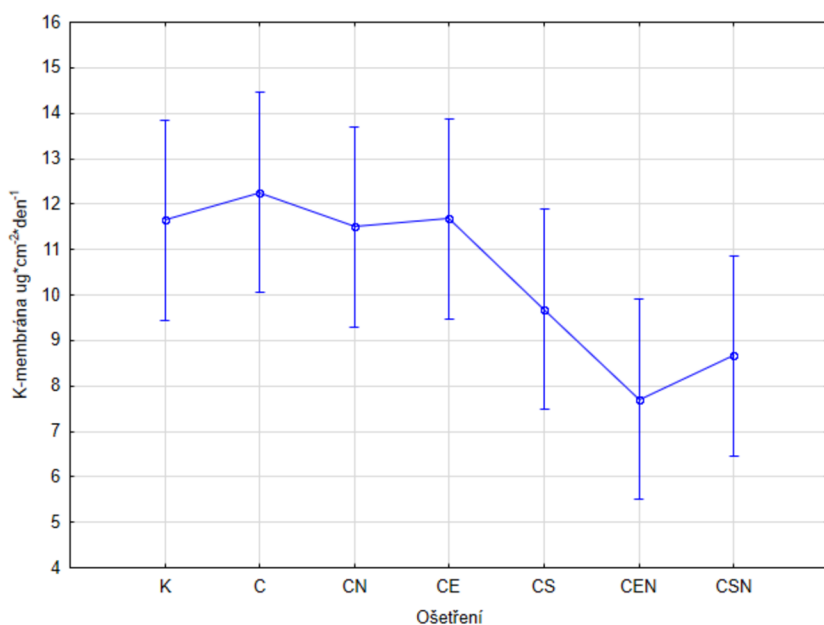
7.2.1 Draslík

Průměr naměřených hodnot obsahu draslíku v půdě je $356 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (viz Obrázek 17). Mezi vzorky nebyl zjištěn statisticky významný rozdíl na hladině významnosti ($\alpha = 0,05$), protože hodnota p je větší než α . Rozmezí naměřených hodnot je $139\text{--}651 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.



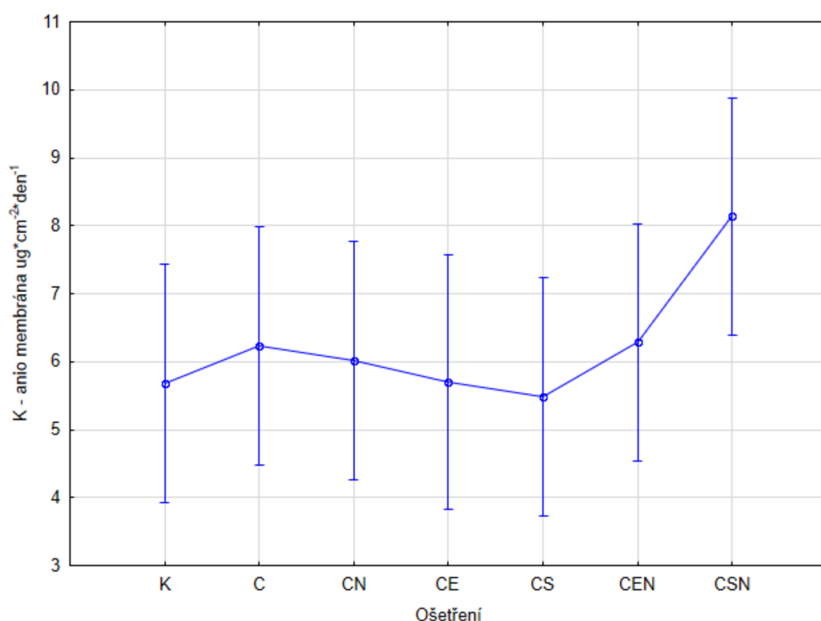
Obrázek 17: Množství vodou extrahovaného K v FH horizontu experimentu (průměr a odchylka od průměru 95 %, n = 56).

Průměr naměřených hodnot obsahu draslíku v CEM je $10,4 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$ (viz Obrázek 18). Mezi vzorky byl zjištěn statisticky významný rozdíl na hladině významnosti ($\alpha = 0,05$), protože hodnota $p = 0,0295 < \alpha$. Rozmezí naměřených hodnot je $5,07\text{--}19,8 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$. Mezi jednotlivými ošetřeními byl zjištěn statisticky významný rozdíl, konkrétně mezi C a CSN, kdy průměrná koncentrace C je $12,3 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$ a CSN je $8,7 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$. Také mezi K, C, CN a CE s CEN, kdy průměrná koncentrace K je $11,7 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$, C je $12,3 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$, CN je $11,5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$, CE je $11,7 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$ a CEN je $7,7 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$.



Obrázek 18: Množství extrahovaného K roztokem NaCl v CEM na rozhraní FH a A horizontu experimentu (průměr a odchylka od průměru 95 %, n = 56).

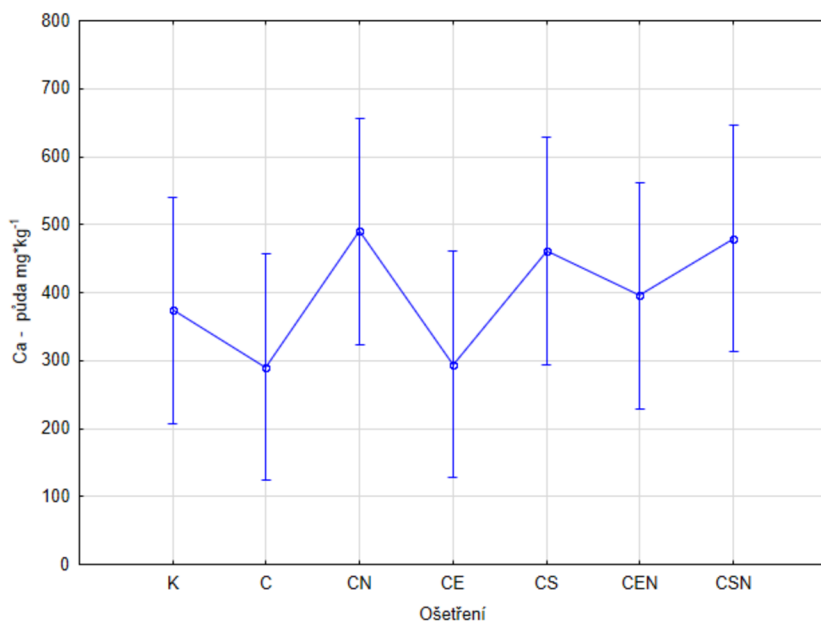
Průměr naměřených hodnot obsahu draslíku v AEM je $6,23 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$ (viz Obrázek 19). Mezi vzorky nebyl zjištěn statisticky významný rozdíl na hladině významnosti ($\alpha = 0,05$), protože hodnota p je větší než α . Rozmezí naměřených hodnot je $3,51\text{--}21,1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$.



Obrázek 19: Množství extrahovaného K roztokem NaCl v AEM na rozhraní FH a A horizontu experimentu (průměr a odchylka od průměru 95 %, $n = 56$).

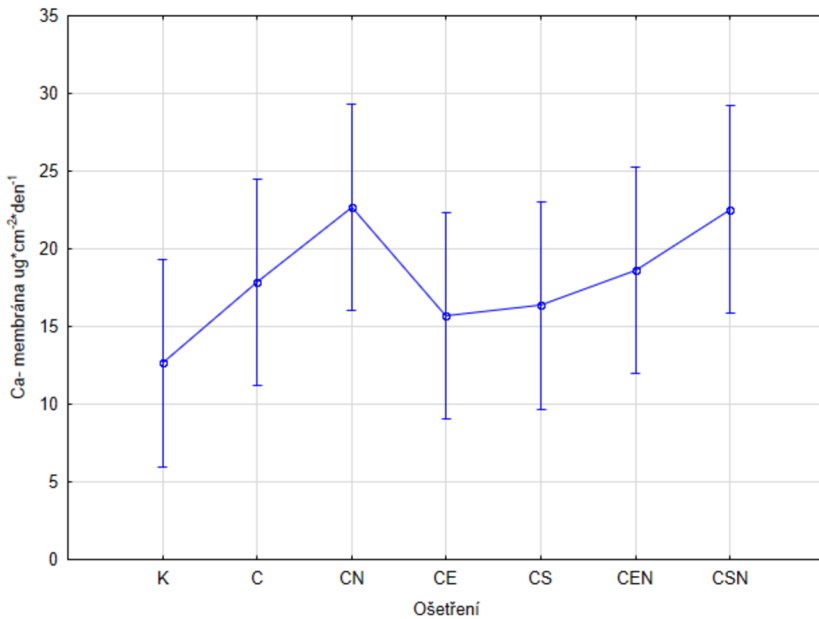
7.2.2 Vápník

Průměr naměřených hodnot obsahu vápníku v půdě je $398 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (viz Obrázek 20). Mezi vzorky nebyl zjištěn statisticky významný rozdíl na hladině významnosti ($\alpha = 0,05$), protože hodnota p je větší než α . Rozmezí naměřených hodnot je $108\text{--}1181 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.



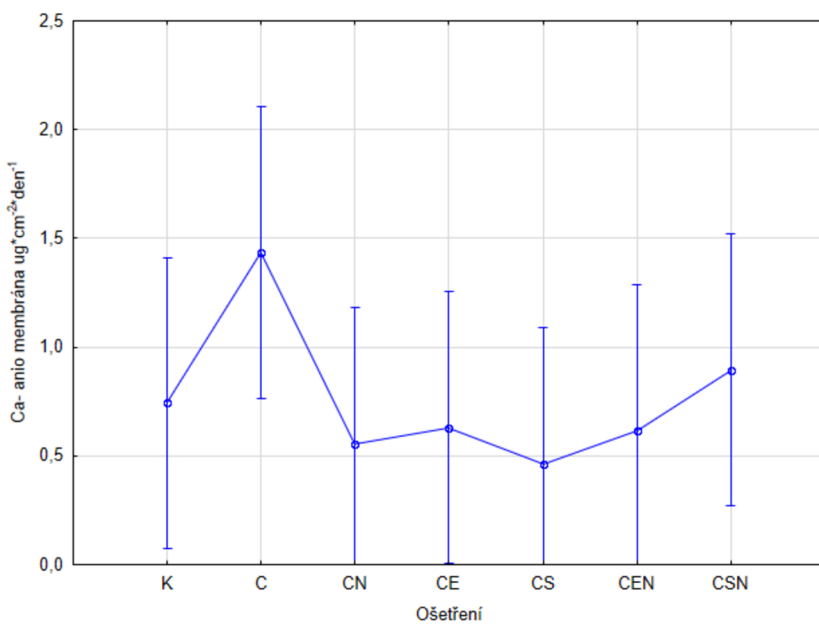
Obrázek 20: Množství vodou extrahovaného Ca v FH horizontu experimentu (průměr a odchylka od průměru 95 %, $n = 56$).

Průměr naměřených hodnot obsahu vápníku v CEM je $18,1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$ (viz Obrázek 21). Mezi vzorky nebyl zjištěn statisticky významný rozdíl na hladině významnosti ($\alpha = 0,05$), protože hodnota p je větší než α . Rozmezí naměřených hodnot je $4,10\text{--}48,8 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$.



Obrázek 21: Množství extrahovaného Ca roztokem NaCl v CEM na rozhraní FH a A horizontu experimentu (průměr a odchylka od průměru 95 %, n = 56).

Průměr naměřených hodnot obsahu vápníku v AEM je $0,75 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$ (viz Obrázek 22). Mezi vzorky nebyl zjištěn statisticky významný rozdíl na hladině významnosti ($\alpha = 0,05$), protože hodnota p je větší než α . Rozmezí naměřených hodnot je $0,29\text{--}6,08 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$.

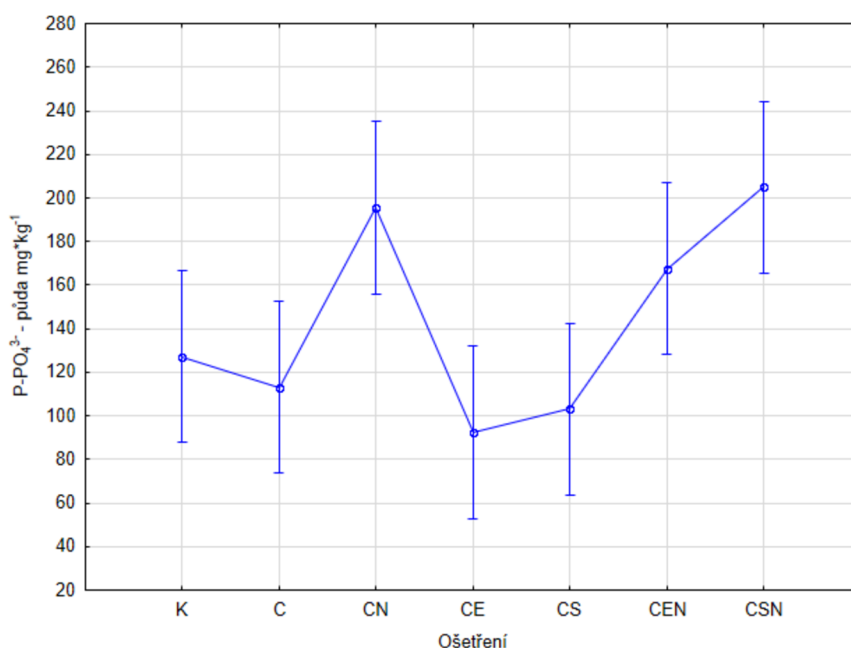


Obrázek 22: Množství extrahovaného Ca roztokem NaCl v AEM na rozhraní FH a A horizontu experimentu (průměr a odchylka od průměru 95 %, n = 56).

7.3 Anionty

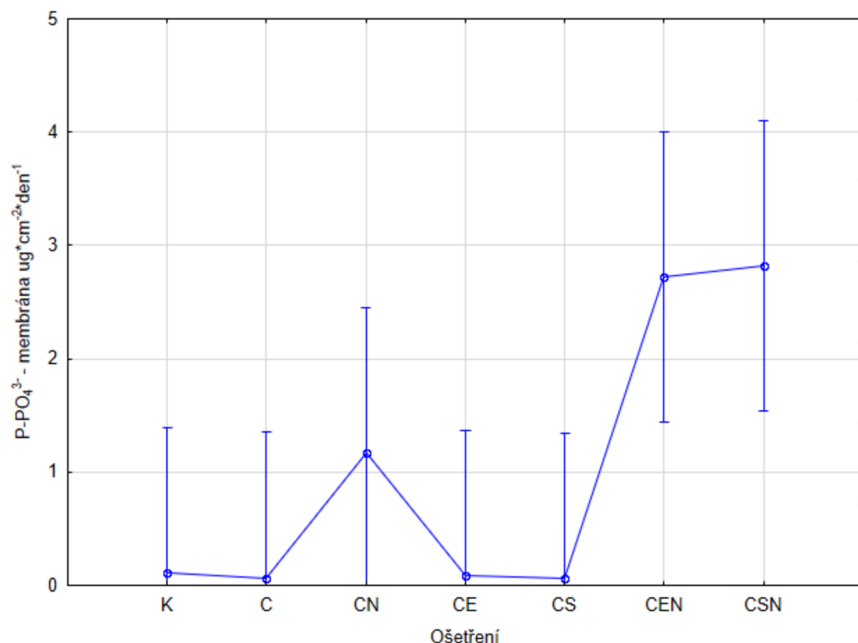
7.3.1 Fosfor P-PO₄³⁻

Průměr naměřených hodnot obsahu draslíku v půdě je 143 mg·kg⁻¹(viz Obrázek 23). Mezi vzorky byl zjištěn statisticky významný rozdíl na hladině významnosti ($\alpha = 0,05$), protože hodnota $p < 0,0025$. Rozmezí naměřených hodnot je 22,1–375 mg·kg⁻¹. Mezi jednotlivými ošetřeními byl zjištěn statisticky významný rozdíl konkrétně mezi CE a CN, kdy průměrná koncentrace CE je 92,5 mg·kg⁻¹ a CN je 196 mg·kg⁻¹. Také u CN a CSN s CE, kdy průměrná koncentrace CN je 195 mg·kg⁻¹, CSN je 204 mg·kg⁻¹ a CE je 92,5 mg·kg⁻¹. Také u CE a CSN, kdy průměrná koncentrace CE je 92,5 mg·kg⁻¹ a CSN je 204 mg·kg⁻¹.



Obrázek 23: Množství vodou extrahovaného P-PO₄³⁻ v FH horizontu experimentu (průměr a 95% odchylka od průměru, n = 56).

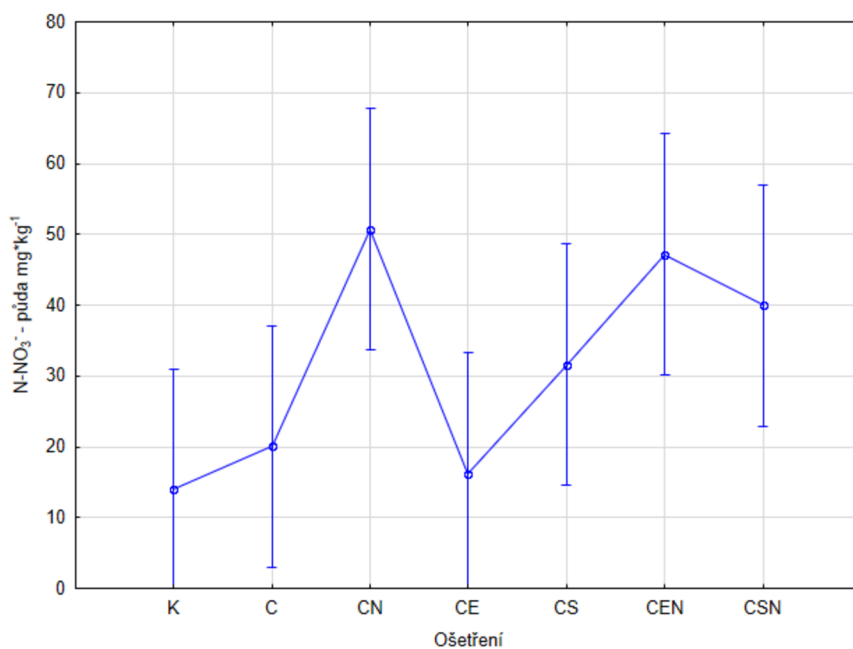
Průměr naměřených hodnot obsahu dusíku v AEM je 1,01 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$ (viz Obrázek 24). Mezi vzorky byl zjištěn statisticky významný rozdíl na hladině významnosti ($\alpha = 0,05$), protože hodnota $p = 0,0027 < \alpha$. Rozmezí naměřených hodnot je 0,06–10,6 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$. Mezi jednotlivými ošetřeními byl zjištěn statisticky významný rozdíl, konkrétně mezi K, C, CE a CS s CEN, kdy průměrná koncentrace K je 0,11 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$, C je 0,07 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$, CE je 0,09 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$, CS je 0,06 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$ a CEN je 2,7 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$. Také mezi K, C, CE a CS s CSN, kdy průměrné koncentrace K, C, CE a CS jsou zmíněné v textu výše a průměrná koncentrace CSN je 2,8 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$.



Obrázek 24: Množství extrahovaného P-PO₄³⁻ roztokem NaCl v AEM na rozhraní FH a A horizontu experimentu (průměr 1,01 μg·cm⁻²·den⁻¹., odchylka od průměru 95 %, n = 56).

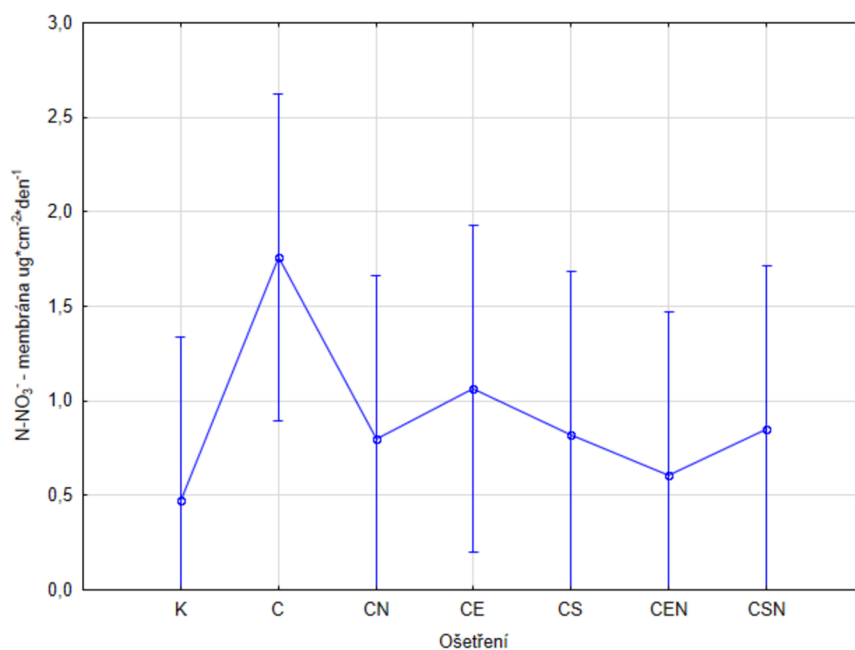
7.3.2 Dusík N-NO³⁻

Průměr naměřených hodnot obsahu dusíku v půdě je 31,4 mg·kg⁻¹ (viz Obrázek 25). Mezi vzorky byl zjištěn statisticky významný rozdíl na hladině významnosti ($\alpha = 0,05$), protože hodnota $p = 0,0109 < \alpha$. Rozmezí naměřených hodnot je 0,43–98,0 mg·kg⁻¹. Mezi jednotlivými ošetřeními byl zjištěn statisticky významný rozdíl, konkrétně mezi K a C s CN, kdy průměrná koncentrace K je 14,0 mg·kg⁻¹, C je 20,1 mg·kg⁻¹ a CN je 50,7 mg·kg⁻¹. Také mezi CN a CE, kdy průměrná koncentrace CN je 50,7 mg·kg⁻¹ a CE je 16,2 mg·kg⁻¹. Také mezi K, C a CE s CEN. Kdy průměrná koncentrace K je 14,0 mg·kg⁻¹, C je 20,1 mg·kg⁻¹, CE je 16,2 mg·kg⁻¹ a CEN je 47,2 mg·kg⁻¹. Také u K a CSN, kdy průměrná koncentrace K je 14,0 mg·kg⁻¹ a CSN je 40,0 mg·kg⁻¹.



Obrázek 25: Množství vodou extrahovaného N-NO₃⁻ v FH horizontu experimentu (průměr a odchylka od průměru 95 %, n = 56).

Průměr naměřených hodnot obsahu dusíku v AEM je 0,91 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$ (viz Obrázek 26). Mezi vzorky nebyl zjištěn statisticky významný rozdíl na hladině významnosti ($\alpha = 0,05$), protože hodnota p je větší než α . Rozmezí naměřených hodnot je 0,03-8,84 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$.



Obrázek 26: Množství extrahovaného N-NO₃⁻ roztokem NaCl v AEM na rozhraní FH a A horizontu experimentu (průměr a odchylka od průměru 95 %, n = 56).

8 Diskuze

Práce si klade za cíl stanovit obsah kationtů a aniontů v lesních půdách pomocí iontově výměnných membrán. Důraz byl kladen na stanovení vápníku, draslíku, fosforu a dusíku. Hlavní hypotézou je: Klasické metody stanovení přístupných prvků v půdě používají extrakci deionizovanou vodou nebo extrakčním činidlem. Další z možností je získávat půdní roztok přímo z půdy pomocí např. rhizonů (Monsant et al. 2008). Uvedené metody mají svá pozitiva a negativa. Iontově výměnné membrány umožňují sledovat koloběh či přístupnost kationtů a aniontů v půdním prostředí (Qian et al. 1992).

Ze zpracovaných dat je potřeba posoudit, zda jsou iontoměničové výměnné membrány AEM a CEM vhodné pro použití sledování koloběhu prvků v půdách. Qian et al. (1992) studovali AEM a CEM pro simultánní extrakci rostlinám dostupného fosforu, dusíku a draslíku. Studii zjistili, že je metoda vhodná pro rutinní stanovení půdy díky své jednoduchosti, rychlosti a přesnosti.

Xu (2005) uvádí, že AEM membrány obsahují kladně nabitě skupiny, např. amonné ionty, ionty síry a další. V práci, konkrétně v Obrázku 19. a 22. je znázorněné, že aniontové membrány jsou schopny vázat i jednomocné kationty v malém množství. Membrána AEM navázala o 41 % méně draslíku než membrána CEM, u vápníku je toho množství menší o 96 %.

Je nutné podotknout, že naměřené hodnoty v půdě jsou aktuálním stavem, který se vyluhoval do vodného extraktu. Přičemž naměřený obsah v CEM a AEM byl poután po dobu deseti dnů a byl přepočítán na množství za den.

Množství draslíku v půdě je obecně velké, avšak značná část je ve formě nerozpustných minerálů (Jain et al. 2022). Obsah draslíku v půdě je ovlivňován zejména hodnotou pH. Nízký stav vyměnitelného K je obvykle zhoršený vysokou kyselostí půdy, jenže způsobuje ztráty vyplavováním (Nyholm & Tyler 2000). V lokalitě prováděného experimentu je hodnota pH 6,3, která je blízká neutrální oblasti. Tudíž by měl být draslík přístupný. V lesní půdě horizontu FH byl obsah vodou extrahovatelného draslíku v průměru $355 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, přičemž v CEM membráně vložené na rozhraní FH a A horizontu je naměřené množství $10,4 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{den}^{-1}$. Jednotlivé ošetření v porovnání Obrázku 17. a 18. nevykazují podobný trend. U ošetření CEM s přísadkou fosforu a dusíku je výsledná koncentrace nižší. Množství vodou extrahovaného draslíku v AEM vykazoval opačnou tendenci, ale aniontové membrány nejsou určeny k poutání kationtů, tudíž není tento trend adekvátní. Vyšší koncentrace draslíku v půdním roztoku mohou omezovat přísun vápníku rostlinami. Množství, které se navázalo na CEM může být vyšší při vyšších srážkách. Doporučuji porovnat data z experimentu, kdy byly membrány v půdě po dobu 28 a 115 dnů, zda bude koncentrace denního přírůstku obdobná.

Ve výsledcích studie Qian et al. (1992) upozorňují na dobu extrakce, která pro draslík nemusí být dostatečná. Extrakce byla prováděna po dobu 15 minut a 1 hodiny, kdy v jejich výsledném grafu se zdá, že působením membrány je při hodinové extrakci odstraněna pouze část výměnného draslíku. Což může vysvětlovat rozdílný trend u půdy a membrán CEM. Pro stanovení draslíku by mohla být vhodnější studie s rozdílnou dobou extrakce.

Obsah vodou extrahovaného vápníku v půdě horizontu FH byl v průměru $398 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, přičemž obsah vodou extrahovaného vápníku v membráně CAM byl v průměru $18,1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$. Výsledné Obrázky 20. a 21. nevykazují podobný trend. Společně mají pouze zvýšení naměřených koncentrací v případě ošetření CN a CSN, kdy byl do ošetření přidán vápník ve formě superfosfátu. Membrána CAM skvěle reagovala na přidavek fosforečného hnojiva, jenž je zobrazené na Obrázku 21. ve vyšších naměřených hodnotách, tudíž se navázalo více Ca^{2+} iontů. Jak je zmíněné výše a znázorněné na Obrázku 22. i AEM membrána dokáže navázat menší množství jednomocných kationtů. Průměrný obsah vápenatých iontů v AEM je $0,75 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$, což je oproti naměřené hodnotě v půdě $18,1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$ velmi malé množství.

Vzhledem k dost odlišnému trendu grafů nelze posoudit, zda je tato metoda vhodná pro měření vápníku v půdním roztoku. Iontoměničové membrány byly odebrány i po 28 a 115 dnech, což by bylo dobré porovnat a vyhodnotit na základě více dat. Je dost možné, že bude nutné pro stanovení vápníku ponechat CEM membrány v půdě delší dobu. Po vyhodnocení všech dat může být závěrem, že metoda CEM není vhodná pro stanovení vápenatých iontů v půdě. Obsah vápníku v půdě je ovlivňován hodnotou pH, kdy při acidifikaci, což je snižování pH jeho obsah klesá. Hofmeister et al. (2002) provedli studii v Českém krasu, kde je naměřená hodnota pH v průměru 6,3, kde identifikovali podmínky půdních živin a jejichž vedlejším výsledkem bylo, že v této lokalitě nebyla pozorována acidifikace. Vyloučenou acidifikaci vysvětluje půdotvorný substrát CHKO, vápenec.

Množství fosforečnanů v půdě, které byly měřené v práci jsou ovlivňovány mnoha faktory. Mezi nejdůležitější faktor, jenž ovlivňuje dostupnost fosforu je pH půdy. Obsah fosforu v půdě je podle Stevenson (1986) závislý na pH, kdy je P v půdě obsažen v různých sloučeninách. Nejvíce dostupného fosforu je v půdách s neutrálním pH. Průměrné pH naměřené v extrahované půdě FH horizontu je 6,3, což se velmi blíží k neutrální hodnotě. Množství fosforečnanů ovlivňují také další vlastnosti, což je například pufrční kapacita (Brady & Weil, 2002).

U stanovení fosforu v půdě ve formě $\text{P}\cdot\text{PO}_4^{3-}$, byl zjištěn významný statistický rozdíl. Ošetření CN, CSN mají společný přidavek fosforu ve formě superfosfátu (P_2O_5), což vysvětluje vyšší stanovený obsah. Jak lze vidět na Obrázku 23. a 24, AEM membrána kopíruje trend půdy, dokáže reagovat na přidavek fosforu. Výsledky této práce ohledně obsahu fosforu v půdě korelují s prací Qian et al. (1992). Kteří vyhodnotili použití AEM membrán pro stanovení fosforu z půdy jako vhodné pro rutinní testování.

Dusík je v půdě obsažen v několika formách, kdy v práci je sledována forma $\text{N}\cdot\text{NO}_3^-$. Podle Šimek et al. (2019) souvisí jeho přeměny hlavně s metabolismem organismů. Obsah dusíku v půdě ovlivňuje imobilizace. Důležitá je schopnost retence pro zabudování do půdní organické hmoty. Jaké probíhají retence v prostřednictvím iontové výměny, množství přijatého kořeny rostlin nebo mykorhiz. Současně dochází ke ztrátám dusičnanů procesem denitrifikace (Mollhagen et al. 2021). U naměřených hodnot $\text{N}\cdot\text{NO}_3^-$ v půdě byl statisticky významný rozdíl. Koncentrace dusíku byla vyšší v extrahované půdě u ošetření CEN a CSN, kde byl přidán přidavek močoviny ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$). Podle Cheng et al. (2023) se močovina v půdě dobře rozpouští, transformuje a pohybuje. Močovina se nepohybuje tak rychle jak dusičnany.

Rychlost je ovlivněna např. rychlou hydrolyzou při vzniku amoniaku (Broadbent et al. 1958). Oproti tomu stanovení v AEM nevykazovaly vyšší koncentrace. Obsah dusíku byl vyšší u ošetření AEM, které obsahovalo celulózu. Na obsah dusíku má vliv rozklad organické hmoty, která je součástí koloběhu. Na rychlost dekompozice celulózy má vliv půdní vlhkost, půdní typ, teplota, činnost bakterií, obsah kyslíku a další. (Shen & Gu 2009; Drewnik 2006). Což může vysvětlovat vyšší koncentraci u ošetření C v AEM.

Carter & Gregorich (2007) ve své práci upozorňují na důležité podmínky experimentu měřeného pomocí iontově výměnných membrán. Uvádějí, že membrána musí být v úplném kontaktu s půdou během prováděného experimentu. Experiment ovlivňují podmínky vlhkosti a teploty. Jelikož vlhkost a teplota mají významný vliv na difuzi iontů a mineralizaci.

Qian et al. (1992) studovali použití iontoměničových pryskyřic o velikosti různé velikosti. Jejich AEM měla rozměr 4,6x1 cm a CEM 4x1,4 cm. Membrány studovali v laboratoři, kdy k 3 cm² půdy přidali do erlenmyerovy baňky membránu AEM a CEM. Půdu s membránami extrahovali v deionizované vodě. Následně membrány extrahovali v roztoku NaCl. Obsahem jejich metody nebyla posouzena dostupnost živin v půdě, konkrétně pak dodávky iontů do kořenů rostlin, jak je pozorováno v této studii. Proběhlo zde pouze vyhodnocení schopnosti extrakce iontů na iontoměničové výměnné membrány. Proto se výsledky studie obsažené v této práci se mohou s jejich studií lišit, jelikož testování v prostředí laboratoře za ideálních podmínek je mnohdy odlišné.

9 Závěr

Cílem práce bylo stanovit obsah kationtů a aniontů v lesních půdách pomocí iontově výměnných membrán. Cíl této diplomové práce byl splněn. Byly zjištěny statisticky významné rozdíly u stanovení fosforu, jak u extrakce z půdy horizontu FH, tak u extrakce AEM membrán. Současně byly zjištěny u stanovení draslíku v CEM membránách a u stanovení dusíku v půdě horizontu FH.

Naměřené hodnoty pH odpovídají půdotvornému substrátu vápenci. Membrány AEM poutají i malé množství kationtů, ale nejsou vhodné pro jejich stanovení v půdě. Shoduje se zvýšený stanovený obsah fosforu v půdě i v iontoměničové membráně u ošetření s přidaným superfosfátem. AEM membrány skvěle reagovaly na přidavek fosforu, což odpovídá vhodnosti využití těchto membrán pro stanovení fosforu v půdě. Tudíž je testovaná metoda pomocí iontoměničových membrán vhodná k použití v praxi. U fosforu nemusí být velký rozdíl s membránami, které byly v půdě zapraveny delší dobu, čímž by byla vhodnější a rychlejší metodou pro měření obsahu v půdě.

Studované membrány CEM během experimentu nemusely mít vhodné podmínky pro poutání všech kationtů z půdy, aby korelovaly s obsahem prvků v extrahované půdě. Počasí v době experimentu mohlo podstatně ovlivnit množství navázaných iontů CEM membrány.

Vzhledem k výsledkům experimentu lze potvrdit hypotézu, která zní: Klasické metody stanovení přístupných prvků v půdě používají extrakci deionizovanou vodou nebo extrakčním činidlem. Další z možností je získávat půdní roztok přímo z půdy pomocí např. rhizonů. Uvedené metody mají svá pozitiva a negativa. Iontově výměnné membrány umožňují sledovat koloběh či přístupnost kationtů a aniontů v půdním prostředí.

10 Literatura

- Abdu A., Laekemariam F., Gidago G., Kebede A. & Getaneh L., 2023. Variability analysis of soil properties, mapping, and crop test responses in Southern Ethiopia. *Heliyon* 9.
- Bader B. R., Taban S. K., Fahmi A. H., Abood M. A., Hamdi, G. J., 2021. Potassium availability in soil amended with organic matter and phosphorous fertiliser under water stress during maize (*Zea mays* L) growth. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 20(6): 390-394.
- Bache B. W., 1980. *The Acidification of Soils*. Plenum Press, New York.
- Baker T. H. W., 1976. Transportation, preparation and storage of frozen soil samples for laboratory testing. National Research Council of Canada, Division of Building Research.
- Boateng S. A., Zickermann J., Kornahrens M., 2006. Poultry manure effect on growth and yield of maize. *West African Journal of Applied Ecology* 9(1).
- Boháčová L., Buriánek V., Čapek M., Fabiánek P., Fadrhonosová V., Hellebrandová K., Lochmanová Z., Lomský B., Novotný R., Šrámek V., Vortelová L., 2011. Rozvoj monitoringu zdravotního stavu lesa. Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti v.v.i, Praha.
- Borken W. & Matzner E., 2004. Nitrate leaching in forest soils: an analysis of long-term monitoring sites in Germany. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 167(3): 277-283.
- Borůvka L., Mládková L., Penížek V., Drábek O., Vašá R., 2007. Forest soil acidification assessment using principal component analysis and geostatistics. *Geoderma*, 140(4): 374–382.
- Brady N.C. & Weil R.R., 2002. *The Nature and Properties of Soils*, 13th Edition. Agriculture, Ecosystems & Environment, 95(1): 393–394.
- Breemen van N. & Buurman P., 2002. *Soil Formation*. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
- Bridge J., Demicco R., 2008. *Earth Surface Processes, Landforms and Sediment Deposits*. Cambridge University Press, New York.
- Broadbent F. E., Hill G. N., Tyler, K. B., 1958. Transformations and movement of urea in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 22(4): 303-307.
- Carter M. R. & Gregorich E. G. (Eds.), 2007. *Soil sampling and methods of analysis*. CRC press.
- Corre M. D., Beese F. O., Brumme R., 2003. Soil nitrogen cycle in high nitrogen deposition forest: changes under nitrogen saturation and liming. *Ecological applications*, 13(2): 287–298.
- Čechmánková J., Šrámek V., Sánka M., Drábek O., Fadrhonosová V., Skála J., 2021. Porovnání metod pro stanovení přístupných a pseudototálních forem živin a prvků v lesních půdách. *Zprávy lesnického výzkumu*, 66(2): 115–125.

- Dijkstra F. A. & Smits M. M., 2002. Tree Species Effects on Calcium Cycling: The Role of Calcium Uptake in Deep Soils. *Ecosystems*, 5(4): 385–398.
- Drewnik M., 2006. The effect of environmental conditions on the decomposition rate of cellulose in mountain soils. *Geoderma*, 132(1-2): 116-130.
- Fenn M. E. & Poth M. A., 2004. Monitoring nitrogen deposition in throughfall using ion exchange resin columns: a field test in the San Bernardino Mountains. *Journal of Environmental Quality*, 33(6).
- Finzi A. C., Canham C. D., Van Breemen N., 1998. Canopy tree–soil interactions within temperate forests: species effects on pH and cations. *Ecological applications*, 8(2): 447–454.
- Fisher R. F. & Binkley D., 2020. *Ecology and management of forest soils*. John Wiley and Sons Ltd, New Jersey.
- 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(7-8): 925–935.
- Gałązka A., Marzec-Grządziel A., Grządziel J., Varsadiya M., Pawlik Ł., 2022. Fungal genetic biodiversity and metabolic activity as an indicator of potential biological weathering and soil formation—Case study of towards a better understanding of Earth system dynamics. *Ecological Indicators*: 141, 109136.
- Gérard F., 2016. Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils – A myth revisited. *Geoderma*, 262: 213–226.
- Giddings J. C., 2017. *Dynamics of Chromatography: Principles and Theory*. Marcel Dekker Inc., New York.
- Gruber N. & Galloway J. N., 2008. An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle. *Nature*, 451(7176): 293-296.
- Gundersen P., Schmidt I. K., Raulund-Rasmussen K., 2006. Leaching of nitrate from temperate forests effects of air pollution and forest management. *Environmental reviews*, 14(1): 1-57.
- Hard S.C., Oren R., Perry D.A., 2008. *Forest Ecosystems 2nd*. The Johns Hopkins University Press.
- Hellsten S., Stadmark J., Karlsson G. P., Karlsson P. E., Akselsson C., 2015. Increased concentrations of nitrate in forest soil water after windthrow in southern Sweden. *Forest Ecology and management*, 356: 234-242.
- Herrmann M., Pust J., Pott R., 2005. Leaching of nitrate and ammonium in heathland and forest ecosystems in Northwest Germany under the influence of enhanced nitrogen deposition. *Plant and Soil*, 273: 129-137.

- Hofmeister J., Mihaljevič M., Hošek J., Sádlo J., 2002. Eutrophication of deciduous forests in the Bohemian Karst (Czech Republic): the role of nitrogen and phosphorus. *Forest Ecology and Management*, 169(3): 213-230.
- Hotopp K. P., 2002. Land snails and soil calcium in central Appalachian Mountain forest. *Southeastern Naturalist* 1: 27–44.
- Hrabák R. & Poruba M., 2005. Les. Aventinum s.r.o., Praha.
- Hruška J. & Cienciala E., 2005. Dlouhodobá acidifikace a nutriční degradace lesních půd – limitující faktor současného lesnictví. Česká geologická služba. 2. vydání, Praha.
- Hruška J., Majer V., Fottová D., 2006. Vliv kyselé depozice na chemismus povrchových vod v Krkonoších. *Opera Corcontica* 43: 95–110.
- Hruška J., Oulehle F., Chuman T., 2020. Acidifikace lesních půd jako přetrvávající dědictví „špinavého“ 20. století. *Fórum ochrany přírody* 03/2020.
- Hrib M., Němec J., 2009. Lesy v České republice. Consult Praha.
- Hryniewicz K., Baum C., Leinweber P., 2009. Mycorrhizal community structure, microbial biomass P and phosphatase activities under *Salix polaris* as influenced by nutrient availability. *European Journal of Soil Biology*, 45(2): 168-175.
- Cheng L., Chen X., Lu D., Wang H., 2023. Long-acting mechanisms of concentrated urea application—High urea concentrations are biological inhibitors. *Applied Soil Ecology*, 182, 104723.
- Issaro N., Abi-Ghanem C., Bermond A., 2009. Fractionation studies of mercury in soils and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction. *Analytica chimica acta*, 631(1): 1-12.
- Jain D., Saheewala H., Sanadhaya S., Joshi A., Bhojiya A. A., Verma A. K., Mohanty S. R., 2022. Potassium solubilizing microorganisms as soil health engineers: An insight into molecular mechanism. *Rhizosphere Engineering*: 199-214.
- Jenny H., 1994. Factors of soil formation. A system of quantitative pedology. Courier Corporation, New York.
- Johnson C., Driscoll C., Siccama T., Likens G., 2000. Element fluxes and landscape position in a northern hardwood forest watershed ekosystém. *Ecosystems* 3.
- Johnson D.W. & Lindberg S.E., 1992. Atmospheric Deposition and Forest Nutrient Cycling: A synthesis of the Integrated Forest Study. Springer-Verlag, New York.
- Joly M., Marlet M., Durieu C., Bene C., Launay J., Temple-Boyer P., 2022. Study of chemical field effect transistors for the detection of ammonium and nitrate ions in liquid and soil phases. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 351, 130949.
- Jørgensen S. E. (Ed.), 2010. Global ecology. Academic Press.

- Kang J., Deng Z., Zhang Z., Chen S., Huang J., Ding X., 2023. Relative importance of soil properties and functional diversity to the spatial pattern of the forest soil nitrogen. *Ecological Indicators*: 146, 109806.
- Kleber M., Eusterhues K., Keiluweit M., Mikutta C., Mikutta R., Nico P. S., 2015. Mineral–organic associations: formation, properties, and relevance in soil environments. *Advances in agronomy*, 130: 1-140.
- Krug, E. C., Frink, C. R., 1983. Acid rain on acid soil: a new perspective. *Science*, 221(4610): 520–525.
- Krüger M., Potthast K., Michalzik B., Tischer A., Küsel K., Deckner F. F., Herrmann, M., 2021. Drought and rewetting events enhance nitrate leaching and seepage-mediated translocation of microbes from beech forest soils. *Soil Biology and Biochemistry*: 154, 108153.
- Kutílek M., 2012. Půda planety Země. Dokořán, Praha.
- Lee J., Zhou X., Seo O.Y., Lee S.T., Yun J., Yang Y., Kim J., Kang H., 2022. Effects of vegetation shift from needleleaf to broadleaf species on forest soil CO₂ emission. *Science of The Total Environment*, 856, 158907.
- Li W., Liu X. M., Wang K., Takahashi Y., Hu Y., Chadwick O. A., 2022. Soil potassium isotope composition during four million years of ecosystem development in Hawai'i. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 332: 57-77.
- Likens G.E., Bormann F.H., 1995. Biogeochemistry of a forested ekosystém. Springer, Verlag New york
- Likens G.E, 2010. River ekosystem ekology: a global perspective Academic press, Milbrook New york.
- Lindquist E. J., D'Annunzio R., Gerrand A., MacDicken K., Achard F., Beuchle R., Brink A., Eva H.D., Mayaux P., Ayanz S. M. J., Stibig, H. J., 2012. Global forest land-use change 1990–2005. Food and agriculture organization of the United nations (FAO), Řím.
- Liu Z. et al., 2021. Partitioning tree water usage into storage and transpiration in a mixed forest. *Forest Ecosystems*, 8: 1-13.
- Lundström U.S., Breemen van N., Bain D., 2000. The podzolization process. A review. *Geoderma*, 94(2-4): 91–107.
- Mareček A. a Honza J., 2002. Chemie: pro čtyřletá gymnázia. 3. vyd. Nakladatelství Olomouc.
- Marschner P., Rengel Z., 2012. Nutrient Availability in Soils. Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants (Third Edition), 12: 315–330.
- Matějka K., Vacek S., Podrázský V., 2010. Development of forest soils in the Krkonoše Mts. in the period 1980-2009. *Journal of Forest Science*, 56 (11): 485–504.

- Mehlich A., 1984. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 15(12): 1409–1416.
- Miko L., Máchal A., Šantrůčková H., 2019. Život v půdě. Příručka pro začínající půdní biology. Lipka, Brno.
- Mimmo T., Ghizzi M., Marzadori C., Gessa C. E., 2008. Organic acid extraction from rhizosphere soil: effect of field-moist, dried and frozen samples. *Plant and soil* 312: 175-184.
- Monsant A. C., Tang C., Baker A. J. M., 2008. The effect of nitrogen form on rhizosphere soil pH and zinc phytoextraction by *Thlaspi caerulescens*. *Chemosphere*, 73(5): 635-642.
- MŽP, 2021. Zpráva o stavu lesa a lesního hospodářství České republiky v roce 2021. Ministerstvo životního prostředí.
- Moonrungssee N., Pancharee S., Jakmunee J., 2015. Colorimetric analyzer based on mobile phone camera for determination of available phosphorus in soil. *Talanta*, 136: 204-209.
- Mollhagen A. C., Goodale C. L., Martínez C. E., 2021. Contrasting fates of nitrate between organic and iron oxide-rich horizons of an acidic forest soil under oxic and suboxic conditions. *Soil Biology and Biochemistry*, 157, 108237.
- Neff J. C., Chapin III F. S., Vitousek P. M., 2003. Breaks in the cycle: dissolved organic nitrogen in terrestrial ecosystems. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 1(4): 205-211.
- Němeček J., Muhlanselová M., Macků J., Vokoun J., Vavříček D., Novák P., 2011. Taxonomický klasifikační systém půd České republiky. Česká zemědělská univerzita, Praha.
- Němeček J., Podlešáková E., Vácha R. 1996. Geochemické a antropogenní zatížení půd. *Rostlinná výroba*, 42: 535–541.
- Nyholm N. E. I. & Tyler G., 2000. Rubidium content of plants, fungi and animals closely reflects potassium and acidity conditions of forest soils. *Forest Ecology and Management*, 134(1-3): 89-96.
- Ohyama T., 2010. Nitrogen as a major essential element of plants. *Nitrogen Assim. Plants* 37: 1-17.
- Osman K. T., 2013 a. *Forest Soils-Properties and Management*. Springer Cham Heidelberg New York Dordrecht London.
- Perkins L.B., Blank R.R., Ferguson D.F., Johnson D.W., Lindemann W.C, Rau B.M, 2013. Quick start guide to soil methods for ecologists. *Perspectives in Plant Ecology, Evolution and Systematics*, 15(4), 237-244.
- Perry D. A., Oren R., Hart S. C., 2008. *Forest ecosystems* 2nd ed. The Johns Hopkins University Press, Maryland.
- Podrazsky V., 2003. Chemická meliorace v komplexu lesnických opatření. Využití chemické meliorace v lesním hospodářství ČR: sborník ze semináře, Kostelec nad Černými lesy 18. února 2003. *Lesnická práce*, Kostelec nad Černými lesy.

- Plaster E., 2013. Soil science and management. Cengage learning.
- Poleno Z., Vacek S., Podrazsky V., 2007. Ekologické základy pěstování lesů. Lesnická práce, Kostelec nad Černými lesy.
- Prietzl J., Dümig A., Wu Y., Zhou J., Klysubun W., 2013. Synchrotron-based P K-edge XANES spectroscopy reveals rapid changes of phosphorus speciation in the topsoil of two glacier foreland chronosequences. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 108: 154-171.
- Qian P., Schoenau J. J., Huang W. Z., 1992. Use of ion exchange membranes in routine soil testing. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 23(15-16): 1791-1804.
- Raciti S. M., Groffman P. M., Fahey T. J., 2008. Nitrogen retention in urban lawns and forests. *Ecological Applications*, 18(7): 1615-1626.
- Rawat M., Singh R., Sharma J., Saklani H., Chand T., Bhatt I. D., Pandey R., 2022. An Overview of the Functioning of Temperate Forest Ecosystems with Particular Reference To Himalayan Temperate Forest. *Trees, Forests and People*, 100230
- Reay D. S., Dentener F., Smith P., Grace J., Feely R. A., 2008. Global nitrogen deposition and carbon sinks. *Nature geoscience* 1(7): 430-437.
- Rejšek K., Vácha R., 2018. Nauka o půdě. Baštan, Olomouc.
- Robertson, D. M., Perlman, H. A., Narisimhan, T. N., 2022. Hydrological cycle and water budgets, *Encyclopedia of Inland Waters (Second Edition)*: 19-27.
- Shen D. K. & Gu S., 2009. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresource technology*, 100(24): 6496-6504.
- Schlesinger W. H., 2009. On the fate of anthropogenic nitrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(1): 203-208.
- Schnitzler A., 2014. Towards a new European wilderness: Embracing unmanaged forest growth and the decolonisation of nature. *Landscape and Urban Planning* 126: 74-80.
- Schönbächler M. & Fehr, M., 2013. Basics of ion exchange chromatography for selected geological applications. In *Treatise on geochemistry*. Elsevier, Vol. 15: Analytical geochemistry/inorganic instrument analysis: 124-146.
- Smatanová M., Trávník K, Klement V, 2012. Padesát let agrochemického zkoušení zemědělských půd v České republice. Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Brno.
- Smolíková L., 1988. Pedologie 2. SPN-pedagogické nakladatelství, Praha.
- Soltanpour P. N., 1985. Use of ammonium bicarbonate DTPA soil test to evaluate elemental availability and toxicity. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 16(3): 323-338.
- Sposito G., 2008. The chemistry of soil 2nd ed. Oxford University Press.

- Stevenson, F. J., 1986. The internal cycle of nitrogen of soil: carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur, micronutrients. John Wiley & Sons, New York.
- Šarapatka B., 2014. Pedologie a ochrana půdy. Univerzita palackého v Olomouci, Olomouc.
- Šarapatka B., Konečná J., Podhrázská J., Pospíšilová L., Sáňka M., Šantrůčková H., Vácha R., Žigová A., 2021. Půda-přehlížené bohatství. Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc.
- Šimek M. et al., 2019. Ekologie využívání a degradace půdy. Academia, Praha.
- Šrámek V. & Fadrhonsová V., 2022. Odběr vzorků lesních půd podle fixních hloubek-odchylky hodnot chemických vlastností při přepočtu z různých půdních vrstev. Zprávy lesnického výzkumu, 67(2): 139-150.
- Šrámek V. & Novotný R., 2013. Stav lesních půd a chřadnutí smrku. Lesnická práce, 92: 370–371
- Šrámek V., Novotný R., Neudertová-Hellebrandová K., Čihák T., Fadrhonsová V., 2014. Vápnění lesů v České republice. Ministerstvo zemědělství ve spolupráci s Výzkumným ústavem lesního hospodářství, v. v. i., Praha.
- Taiwo A. A., Adetunji M. T., Azeez J. O., Elemo, K. O., 2018. Kinetics of potassium release and fixation in some soils of Ogun State, Southwestern, Nigeria as influenced by organic manure. International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture, 7: 251-259.
- Tan K. H., 2010. Principles of Soil Chemistry. CRC press.
- Tan K. H., 1995. Soil sampling, preparation, and analysis. CRC press.
- Tomášek M., 1995. Atlas půd České republiky. Český geologický ústav, Praha.
- Tomášek M., 2003. Půdy České republiky. Česká geologická služba, Praha.
- Tripler C. E., Kaushal S. S., Likens G. E., Todd Walter M., 2006. Patterns in potassium dynamics in forest ecosystems. Ecology Letters, 9(4): 451-466.
- Uotila A., Kouko J., Kontkanen H., Pulkkinen P., 2002. Assessing the naturalness of boreal forests in easter Fennoscandia. Forrest Ecology and Managment 161: 257-277.
- Vacek S., Moucha P., Bílek L., Mikeska M., Remeš J, Simon J., Hynek V., Šrůtka P., Schwarz O., Mánek J., Baláš M., Dort M., Podrázský V., Hejcman M., Hejcmanová P., Málková J., Stonawski J., Bednařík J., Vacek Z., Malík K., Štícha V., Bulušek D., 2012. Péče o lesní ekosystémy v chráněných územích ČR. MŽP Praha.
- Vacík J., Barthová J., Pacák J., Strauch B., Svobodová M., Zemánek F., 1996. Přehled středoškolské chemie. SPN-pedagogické nakladatelství a.s., Praha.
- Vavříček D. & Kučera A., 2017. Základy lesnického půdoznalství a výživy lesních dřevin. Lesnická práce.

- Wang Y., Luo D., Xiong Z., Wang Z., Gao M., 2023. Changes in rhizosphere phosphorus fractions and phosphate-mineralizing microbial populations in acid soil as influenced by organic acid exudation. *Soil and Tillage Research*, 225, 105543.
- Wang Q., Zhang H., Li F., Gu C., Qiao Y., Huang S., 2021. Assessment of calibration methods for nitrogen estimation in wet and dry soil samples with different wavelength ranges using near-infrared spectroscopy. *Computers and Electronics in Agriculture*, 186, 106181.
- Waring R.H & Running S.W., 2007. *Forest Ecosystems* 3rd ed, Academic Press.
- Winkel, G., Lovrić, M., Muys, B., Katila, P., Lundhede, T., Pecurul, M., Wunder, S., 2022. Governing Europe's forests for multiple ecosystem services: Opportunities, challenges, and policy options. *Forest Policy and Economics*, 145, 102849.
- Winter S., Fisher H. S., Fischer A., 2010. Relative Quantitative Reference Approach for Naturalness Assessments of forests. *Forest Ecology and Management* 259: 1624-1632.
- Wu X., Gao B., Lyu X., Zeng X., Wu J., Sun Y., 2022. Insight into the mechanism of phosphate and cadmium co-transport in natural soils. *Journal of Hazardous Materials*, 435, 129095.
- Xu, T., 2005. Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *Journal of membrane science*, 263(1-2): 1-29.
- Záhora J., 2018. Interakce rostlin, mikroorganismů a půdy. *Veronica časopis pro ochranu přírody a krajiny* 1: 6.
- Zhu B., Gao T., Zhang D., Ding K., Li C., Ma F., 2022. Functions of arbuscular mycorrhizal fungi in horticultural crops. *Scientia Horticulturae*, 303, 111219.
- Zhu X., Zhang W., Chen H., Mo, J., 2015. Impacts of nitrogen deposition on soil nitrogen cycle in forest ecosystems: A review. *Acta Ecologica Sinica*, 35(3): 35-43.