

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Přírodovědecká fakulta



Bakalářská práce

Mobilita fosforu v povodí a metody jeho stanovení

Jan Richtr

Vedoucí práce: doc. Ing. Josef Hejzlar, CSc.

České Budějovice, duben 2008

Richtr J. (2008): Mobilita fosforu v povodí a metody jeho stanovení.

[Phosphorus mobility in the catchment and methods of its determination. Bachelor thesis] 37 pp., Faculty of Science, The University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic.

Anotace:

Tato práce popisuje na základě literární rešerše současné znalosti o pohybu a chování fosforu v povodí a z tohoto pohledu zhodnocuje metody jeho stanovení.

Annotation:

Based on the literature review, this work describes recent knowledge about mobility and behaviour of phosphorus in the catchment and from this point of view evaluates methods of its determination.

Práce byla financována v rámci projektu GA AV ČR 32-KJB601410708.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně s použitím citované literatury.

V souladu s § 47b zákona č.111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené elektronické podobě ve veřejné části databáze STAG na internetových stránkách Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích.

V Českých Budějovicích dne 30. dubna 2008

Jan Richtr

Poděkování:

Rád bych poděkoval především mému vedoucímu práce panu Josefu Hejzlarovi za odbornou pomoc, ochotu a trpělivost. Dále také Evě Semančíkové, Veronice Holcové, Kateřině Zemanové a Marcele Cuhrové za jejich pomoc, rady a zázemí. Poděkování také patří mé rodině a přátelům pro jejich podporu a trpělivost při vypracovávání této práce.

OBSAH

1.	Úvod a cíle práce	1
2.	Fosfor v povodí - jeho původ, chování a mobilita	3
2.1.	Koloběh fosforu v životním prostředí.....	3
2.2.	Fosfor v půdním prostředí.....	4
2.2.1.	Sloučeniny fosforu v půdě a půdním roztoku	5
2.2.2.	Chemické a fyzikální procesy fosforu v půdě.....	6
2.2.3.	Obsah fosforu v půdě	8
2.3.	Fosfor ve vodách a sedimentech	11
2.4.	Transportní cesty fosforu v povodí.....	12
3.	Stanovení fosforu v povodí.....	16
3.1.	Terminologie forem fosforu.....	16
3.2.	Analytické metody stanovení fosforu	16
3.2.1.	Kolorimetrické stanovení orthofosforečnanu	18
3.2.2.	Extrakce fosforu vodou nebo roztokem CaCl_2	18
3.2.3.	Extrakce fosforu pomocí iontoměničů a oxidy železa.....	19
3.2.4.	Extrakce fosforu pomocí různých směsí činidel.....	19
3.2.5.	Adsorpčně-desorpční izoterma	21
3.2.6.	Fracionační metody.....	22
3.3.	Využití metod stanovení fosforu k odhadu jeho transportu z půd.....	24
4.	Diskuse.....	27
5.	Závěry	30
	Citovaná literatura	31

1. Úvod a cíle práce

Fosfor (P) je esenciálním makroprvkem pro všechny organismy. Je součástí důležitých organických molekul jako jsou ATP, DNA, RNA, fosfolipidy apod. (Richey 1983). Je obvykle limitujícím prvkem jak pro rostliny, řasy, sinice, tak i dále pro živočichy (Sharpley et al. 1995). Je důležitý zvláště pro základní procesy fotosyntézy, fixaci dusíku a produkci semen (Brady et Weil 2002). Nedostatek nebo přebytek P v ekosystému se projevuje především na růstu fototrofních organismů, a tak může ovlivňovat primární produkci (Richey 1983, Brady et Weil 2002). Pro člověka je významný především v produkci potravin (Ahl 1988).

Největším lidským vlivem na cyklus fosforu je tzv. kulturní eutrofizace, která je způsobena vstupem P antropogenního původu do ekosystémů (Brady et Weil 2002). Eutrofizace, čili obohacování prostředí živinami, je přirozený proces, nicméně může být zrychlen zvýšeným přísunem živin ze zemědělství, lidských sídel a průmyslu (Ahl 1988, Sharpley 1995, Carpenter et al. 1998, Bennett et al. 2001, Anderson et al. 2002). V dnešním celosvětovém měřítku se jedná zhruba o 18,5 mil. tun P za rok (Bennett et al. 2001). Tento P pochází většinou z hnojiv a akumuluje se tak v zemědělských půdách (Bennett et al. 2001). Obohacování povrchových vod o živiny často vede převážně v letních měsících k silnému přemnožení sinic a řas (tzv. vodní květ). S jejich následným odumíráním a rozkladem souvisí rychlý úbytek kyslíku ve vodě, úhyn ryb a případné snížení biodiverzity (Brady et Weil 2002). Tyto jevy mohou vést až k omezení využívání vod pro rybolov, rekreaci, průmysl a jako zdroje pitné vody (Sharpley 1995, Anderson et al. 2002, Sharpley et al. 2003).

Vstupy P do vodních ekosystémů se obecně rozdělují na bodové (point sources) a nebodové (nonpoint sources) (Carpenter et al. 1998). Mezi bodové zdroje P patří hlavně odpadní vody z lidských sídel, průmyslu, staveb a živočišné výroby. Tyto zdroje P je snadné identifikovat a regulovat. Nebodové zdroje P jsou spojeny především s povrchovým odtokem a erozí půdy při srážkovém odtoku ze zemědělských ploch (Sharpley et al. 1994). Jedná se o zdroje živin, které jsou rozprostřeny v prostoru a čase. Jejich kontrola a identifikace tedy není jednoduchá (Carpenter et al. 1998). Nebodové zdroje fosforu jsou v dnešní době hlavní příčinou eutrofizace v mnoha oblastech světa (Brady et Weil 2002). Například Bernot et al. (2006) uvádějí, že větší přísun živin ze zemědělských povodí může zvýšit biologický metabolismus v daných povrchových tocích, a tím ovlivňovat retenci a uvolňování živin ve vodních ekosystémech. Pro redukci nebodových zdrojů a zároveň udržení produkce potravin je potřeba především vyrovnat vstupy a výstupy P do zemědělských půd a redukovat nežádoucí transport P do vod (Sharpley et al. 2003). Toho lze dosáhnout vhodným zemědělským obhospodařováním, které bude

obsahovat opatření proti těmto negativním následkům (Sharpley et al. 2001). Důležitým nástrojem pro podporu vhodného zemědělského obhospodařování může být tzv. místní P index - nástroj pro odhad rizika ztrát P ze zemědělských ploch do povrchových vod (Buczko et Kuchenbuch 2007).

Role fosforu v prostředí a rizika eutrofizace jsou již dobře známa (např. Bennett et al. 2001, Anderson et al. 2002). Taktéž obecná rizika spojená s používáním fosforečných hnojiv v zemědělství (např. Carpenter et al. 1998, Sharpley et al. 2003). Mechanismům uvolňování a chování fosforu v obhospodařovaných půdách je věnován zvýšený zájem (např. Motavalli et Miles 2000). Totéž platí i o vodních sedimentech (např. Kopáček et al. 2005, Reitzel et al. 2007). Co je ovšem nepostradatelné pro efektivní redukování vstupů P do vod a jeho příspěvku k eutrofizaci, je monitoring transportu P mezi jednotlivými složkami prostředí a pochopení (identifikace) různých vlivů působících na tento transport. Chováním P a vlivy na jeho transport v povodích se zabývali například Haygarth et al. (1998), McDowell et al. (2001), Persson (2001), Preedy et al. (2001), Vadas et al. (2005) a Gelbrecht et al. (2005). Využití tohoto poznání v praxi v podobě P indexu pro zhodnocení transportu P v povodí prezentují například Heathwaite et al. (2003) nebo Buczko et Kuchenbuch (2007).

Tato práce se formou literárního přehledu zabývá problematikou chování a transportu fosforu v hlavních složkách povodí a rozebírá analytické metody, které k této problematice náleží. Cílem literárního přehledu je (i) prokázat hypotézu, že mezi nejdůležitější faktory ovlivňující transport P v povodí patří nejen jeho obsah v půdě, ale i sorpční vlastnosti půdy a hydrologické podmínky. Dále (ii) provést zhodnocení metod stanovení P a jeho forem v půdě, vodách a sedimentech a na základě tohoto zhodnocení (iii) navrhnout vhodný postup pro sledování transportu P v půdním a vodním prostředí v rámci celého povodí.

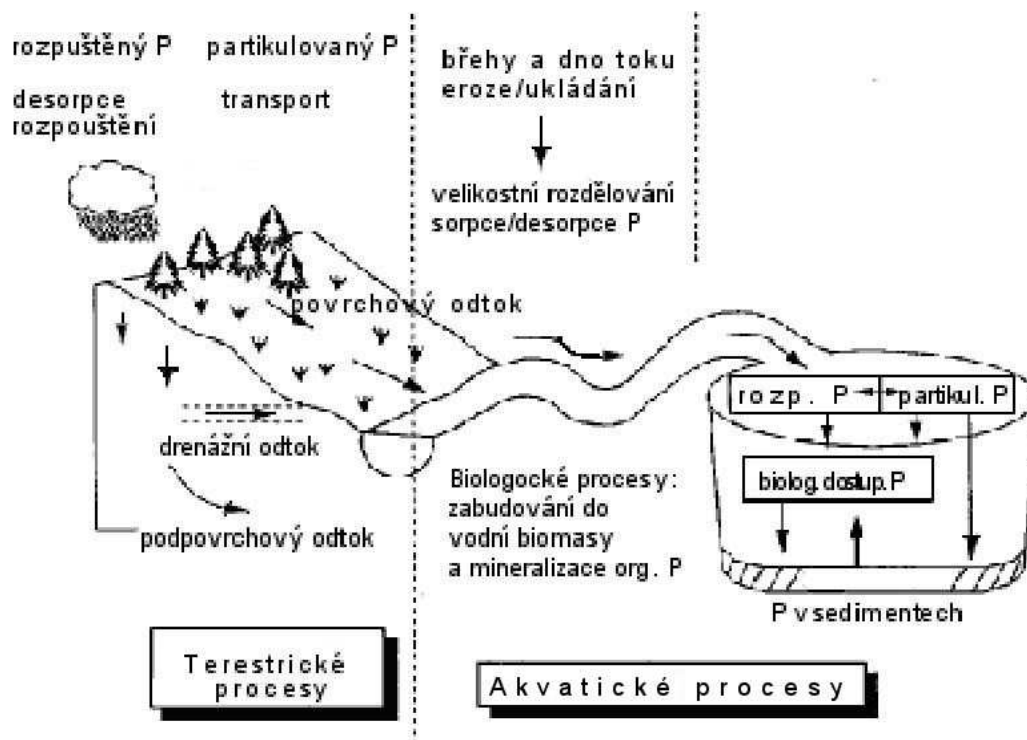
2. Fosfor v povodí - jeho původ, chování a mobilita

2.1. Koloběh fosforu v životním prostředí

Fosfor je v terestrických ekosystémech vázán především v půdách a horninách (Richey 1983). V přírodě je hlavním přirozeným zdrojem P zvětrávání hornin a rozpouštění minerálů (Holtan et al. 1988). Po uvolnění může být fosfor:

- absorbován rostlinami a recyklován,
- zabudován do organické hmoty v půdách a sedimentech,
- mineralizován a přeměněn v nerozpustné nebo jen málo rozpustné minerální formy, jako jsou například fosforečnany s Al, Fe a Ca, nebo zabudován do hydratovaných oxidů kovů (Stevenson 1986).

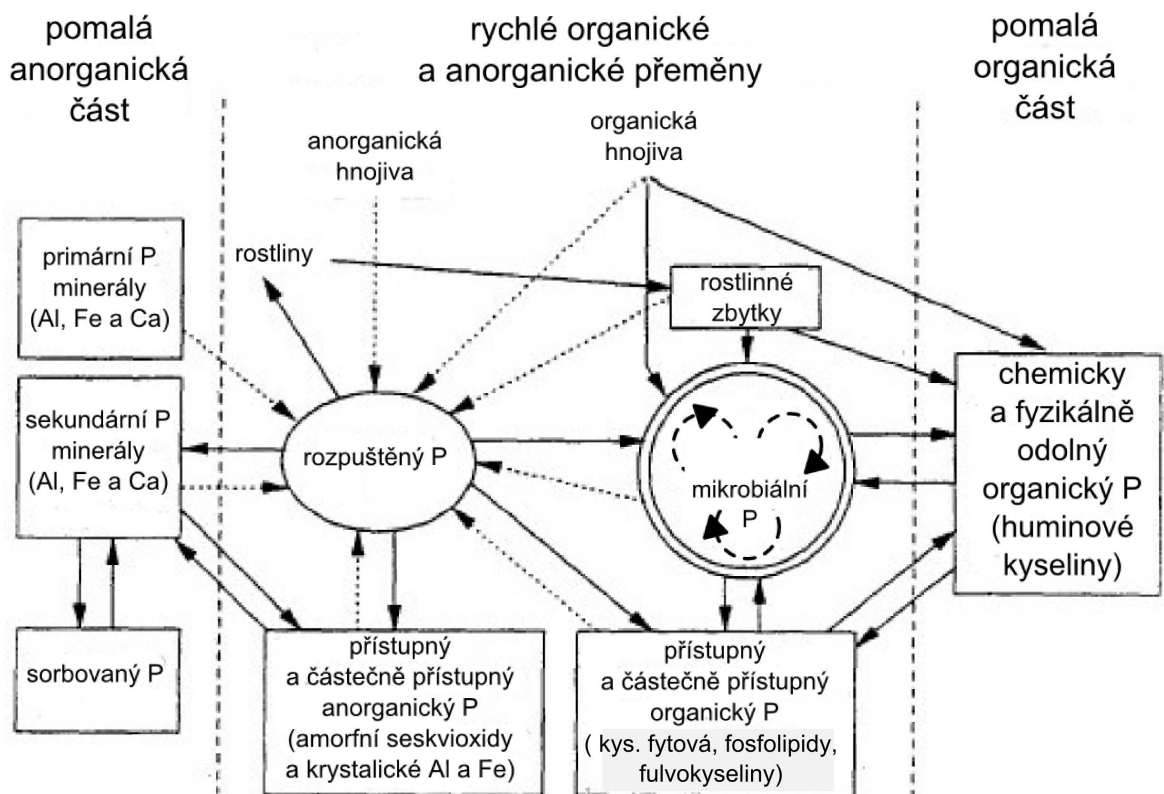
Jak ukazuje obr. 1, cyklus P a jeho přesun v ekosystémech je závislý především na hydrickém transportu. Putování P v prostředí může být chápáno jako jednosměrný transport z pevninských hornin do mořských sedimentů. K dokončení celého cyklu je potřeba miliónů let (Holtan et al. 1988).



Obr. 1 Transport fosforu v povodí (převzato od Sharpley et al. 1995).

2.2. Fosfor v půdním prostředí

Protože jsou zemědělské půdy největším nebodovým zdrojem fosforu (Sharpley et al. 1994), je znalost jeho stavu a chování v půdním prostředí výchozím předpokladem pro celkové hodnocení vlivu P na životní prostředí. V půdách se fosforečnany vyskytují v mnoha sloučeninách podle toho, z jakého zdroje a jakým způsobem se do půdy dostávají a v jaké fázi půdního cyklu se nachází (viz obr. 2).



Obr. 2 Půdní cyklus P rozdělený podle rychlosti jednotlivých přeměn (podle Sharpley 1995, převzato od Steward et Sharpley 1987).

2.2.1. Sloučeniny fosforu v půdě a půdním roztoku

Stevenson (1986) rozděluje sloučeniny fosforu v půdě do následujících šesti skupin:

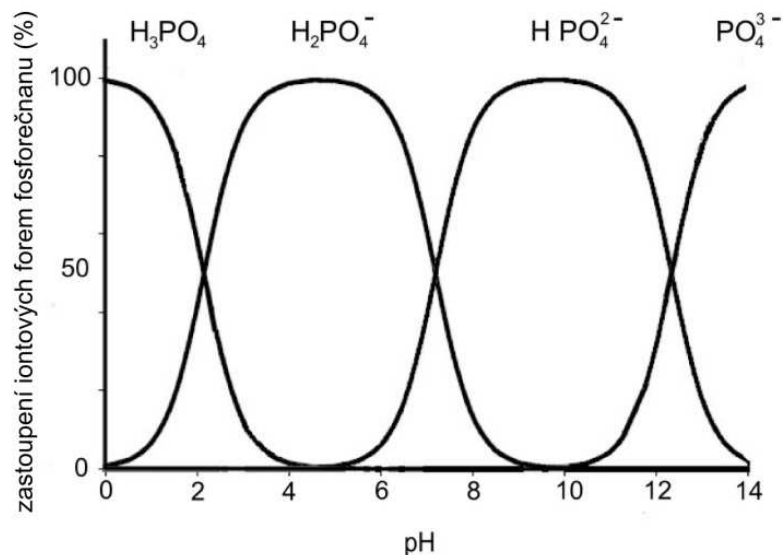
1. Rozpuštěné anorganické a organické sloučeniny P v půdním roztoku, jako jsou jednoduché nebo komplexní fosforečnany, řetězové (kateta-) a cyklické (cyklo-) polyfosforečnany, fosfolipidy, kyselina fytová apod.
2. Slabě adsorbované (labilní) anorganické fosforečnany na povrchu půdních částic.
3. Nerozpuštěné (málo rozpustné) fosforečnany:
 - a) vápníku ve vápenatých a alkalických půdách, např. vápenaté fosforečnany $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)_2$ a $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ze kterých dále vzniká uhličitanapatit $3[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] \cdot \text{CaCO}_3$,
 - b) železa a hliníku v půdách kyselých, např. strengit $\text{Fe}(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, variscit $\text{Al}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
4. Fosforečnany silně adsorbované anebo pevně fixované hydratovanými oxidy hliníku a železa.
5. Fosforečnany fixované hlinitokřemičitany.
6. Nerozpuštěné organické sloučeniny s P:
 - a) obsažené v živé biomase.
 - b) v nerozložených rostlinných a živočišných zbytcích.
 - c) jako součást humusu.

Mezi nejvýznamnější anorganické sloučeniny P v kyselých a mírně kyselých půdách patří fosforečnany s Fe, Al a u neutrálních a zásaditých půd fosforečnany s Ca. Organicky vázaný P v povrchových vrstvách půdy se nejčastěji pohybuje v rozmezí 20% až 80% z celkového P (Brady et Weil 2002). Z organických sloučenin P v půdě je nejvíce zastoupena kyselina fytová, která může tvořit 10 až 50% celkového organického P, zatímco fosfolipidy a nukleové kyseliny přibližně jen 1% až 2% (Brady et Weil 2002). Nicméně Turner et al. (2007) ve své studii zjistili, že zastoupení DNA a pyrofosforečnanu v půdě bylo zhruba stejné jako zastoupení kyseliny fytové. Podíl různých organických sloučenin P se však během pedogeneze dramaticky mění (Turner et al. 2007). Informace o organických formách P v půdách a sedimentech jsou zatím omezené (Reitzel et al. 2007).

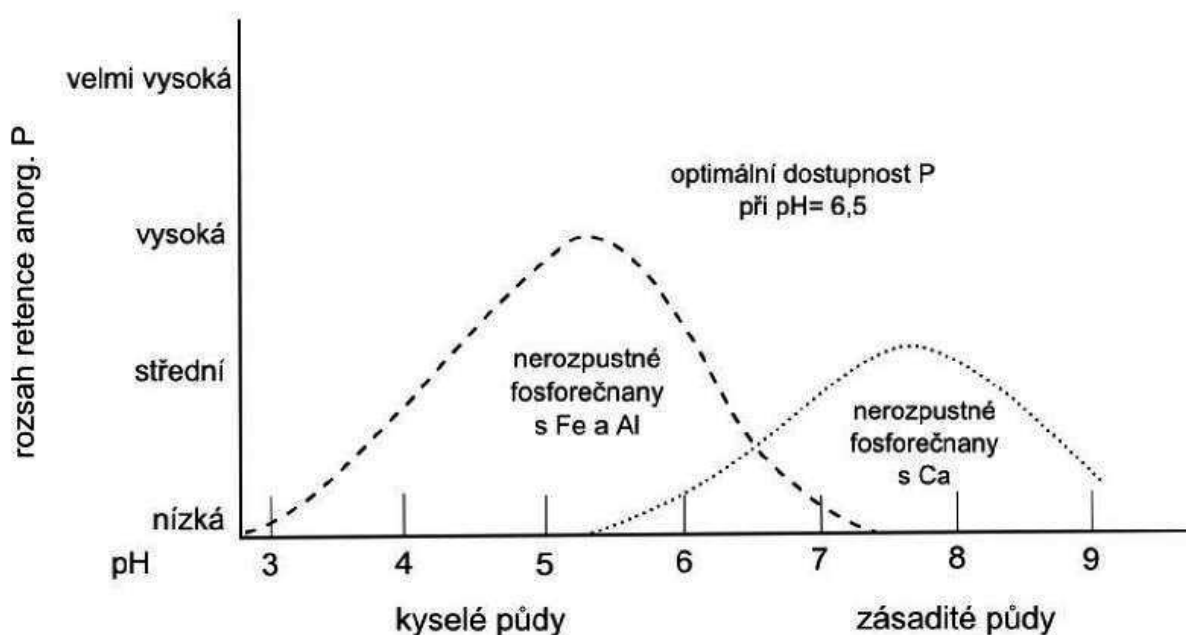
2.2.2. Chemické a fyzikální procesy fosforu v půdě

Fosfor v půdě podléhá různým procesům a přeměnám, jak je schématicky zobrazeno na obr. 2. Z těchto dějů je dominantní především proces sorpce/desorpce a srážení/rozpouštění fosforečnanů. Dále také mineralizace organicky vázaného P nebo jeho imobilizace půdní biomasou. Mezi fixační procesy patří například srážení P s ionty Fe^{3+} , Al^{3+} a Mn^{3+} v kyselých půdách a srážení s CaCO_3 v půdách alkalických (Brady et Weil 2002), avšak velká část P v půdě se adsorbuje na půdní částice nebo je zabudována do organické hmoty (Holtan et al. 1988).

Nevázaný fosfor se v přírodě vyskytuje téměř výlučně ve formě disociované kyseliny fosforečné (H_3PO_4). Hodnota pH určuje především formy fosforečnanových aniotů (obr. 3), ale také rozpustnost minerálů obsahujících P (obr. 4). V neutrálním nebo mírně kyselém prostředí má tedy anion H_2PO_4^- největší zastoupení.



Obr. 3 Disociace kyseliny fosforečné v závislosti na pH (převzato od Holtan et al. 1988).



Obr. 4 Vliv půdního pH na míru retence P v Fe, Al a Ca fosforečnanech (převzato od Stevenson 1986, podle Sanchelli 1951).

Rozpuštěný orthofosforečnan je velmi reaktivní a ochotně reaguje se širokou škálou různých sloučenin a povrchů (Froehlich 1988). Schopnost částic vázat P z roztoku je možné charakterizovat tzv. fosforečnanovou sorpční kapacitou. Sorpční kapacita může být chápána jako celkový počet míst (na částicích), které se mohou vázat s P. Tato vazebná místa jsou reprezentována především nerozpustnými oxidy Al, Fe a Mn, které se nacházejí například na povrchu jílových částic (Brady et Weil 2002).

Hlavními procesy fixace jsou:

1. fyzikální adsorpce H_2PO_4^- na povrchy částic (proces aniontové výměny např. s SO_4^{2-} , nebo organickými kyselinami),
2. chemisorpce fosforečnanového iontu (H_2PO_4^-) s hydratovanými oxidy Al a Fe na povrchu těchto částic
3. a zabudování fosforečnanů do vnitřních struktur částic pomocí dvou chemických vazeb na Al nebo Fe (Brady et Weil 2002).

Jednotlivé kroky také představují snižující se biologickou dostupnost P. Zatímco adsorpce H_2PO_4^- je vratná, další chemisorpce dostupnost P rapidně snižuje. Sorpční procesy podléhají také různým kompeticím o sorpční místa (Brady et Weil 2002).

Froelich (1988) rozděluje sorpční proces po kinetické stránce na dva kroky: 1. krok vratná adsorpce fosforečnanů na povrchy částic (minuty až hodiny) a 2. krok pomalá difúze tohoto adsorbovaného P do vnitřních struktur částic (dny až měsíce).

Sorpční proces je součástí tzv. fosforečnanového pufracího mechanismu, který popisuje schopnost částic vyrovnávat změny koncentrace P v roztoku (Froelich 1988). Pokud se koncentrace P v roztoku zvýší nebo sníží, tak se po určité době ustálí rovnovážná koncentrace (EPC—equilibrium phosphate concentration), a to především díky adsorpci či desorpci P na půdní částice (Froelich 1988).

Koncentrace P v půdním roztoku, při které nedochází k sorpci ani jeho uvolňování, se označuje jako EPC_0 a je parametrem, který indikuje jak dostupnost P, tak i riziko ztrát rozpuštěného P v povrchovém odtoku (Brady et Weil 2002). K poměrně podrobnému popisu takovýchto vlastností půd a sedimentů se často využívá tzv. adsorpčně-desorpčních izoterm (kap. 3.2.5.).

Nejen chemické a fyzikální děje, ale i biologická imobilizace a mineralizace P hrají v půdě významnou roli (Sharpley 1995). Živá půdní biomasa dočasnou imobilizací P udržuje tento P v rychlejší části půdního cyklu (obr. 2). Mineralizace organického P v půdách podléhá stejným vlivům (teplota, vlhkost, orba atd.) jako celková dekompozice organické hmoty (Brady et Weil 2002). V oblasti mírného pásu se mineralizace organického P v půdách obvykle pohybuje mezi 5 až 20 kg P. ha⁻¹. rok⁻¹ a většina je absorbována rostlinami (Brady et Weil 2002). Pro rostliny je P přístupný pouze v rozpuštěných formách, přitom podíl tohoto P je v půdě velmi malý (Stevenson 1986). U nekultivovaných půd je hlavním zdrojem P pro rostliny mineralizace organických sloučenin (Sharpley 1995) a také půdní pufrací mechanismus, u zemědělských půd pak i hnojiva (viz kap. 2.2.3.).

2.2.3. Obsah fosforu v půdě

Přirozený obsah P v půdě závisí především na typu matečného substrátu, stupni zvětrání podloží, klimatických podmínkách a velikosti ztrát P z půdy povrchovým a podpovrchovým odtokem. Největším přirozeným zdrojem P je proces zvětrávání matečných hornin obsahující apatitové minerály $[Ca_5(PO_4)_3.(F,Cl,OH)]$ (Stevenson 1986). Kromě apatitů jsou dalšími hlavními primárními zdroji fosforu variscit $[Al(PO_4).2H_2O]$, strengit $(FePO_4.2H_2O)$ a vivianit $[Fe_3(PO_4)_2.8H_2O]$ (Pitter 1999). Zastoupení P v těchto minerálech se pohybuje zhruba od 13% do 19%.

Koncentrace P v běžných matečných horninách se pohybuje od 0,01% do 0,2% (Stevenson 1986). Stevenson (1986) dále udává obvyklou koncentraci celkového P v půdě od 500 do 800 mg.kg⁻¹. Průměrný obsah P v přepočtu na jeden hektar se může pohybovat okolo 1000 kg P (Stevenson 1986, Brady et Weil 2002). Velikost těchto hodnot však záleží na použitých údajích pro výpočet, kterými jsou hloubka půdy, zastoupení minerálů obsahujících P, hustota dané půdy, obsah pórů, vody atd.

Celkové množství P v půdě je v poměru k jiným makroprvkům nízké (Brady et Weil 2002). V porovnání s dusíkem ho může být 2x-10x méně a v porovnání s hořčíkem až 20x méně (Brady et Weil 2002, Stevenson 1986).

Koncentrace rozpuštěného P v půdním roztoku je v porovnání s jinými makroprvky rovněž velmi malá, obvykle se pohybuje od 0,001 mg.l⁻¹ u velmi neúrodných půd až po zhruba 1 mg.l⁻¹ u úrodných, intenzivně hnojených půd (Brady et Weil 2002). Okamžitá koncentrace fosforečnanových iontů v roztoku závisí především na rozpustnosti přítomných minerálů obsahujících fosfor a na fixaci nebo adsorpci fosforečnanových iontů na povrchy půdních částic (Brady et Weil 2002). Převážná většina P je v půdě pevně vázána, a proto se jen část pomalu uvolňuje do půdního roztoku. Koncentrace rozpuštěného P v půdním roztoku je kontrolována především fosforečnanovou pufrací kapacitou půdy. Beneš (1993) zjistil v rozsáhlém monitoringu půd v ČR průměrnou hodnotu uvolnitelného P v půdách 10 mg.kg⁻¹. V půdním roztoku se nenachází pouze rozpuštěný orthofosforečnan, ale také organicky vázaný P, který může dosahovat až 50% celkového rozpuštěného P, především u půd neobhospodařovaných (Ron Vaz et al. 1993).

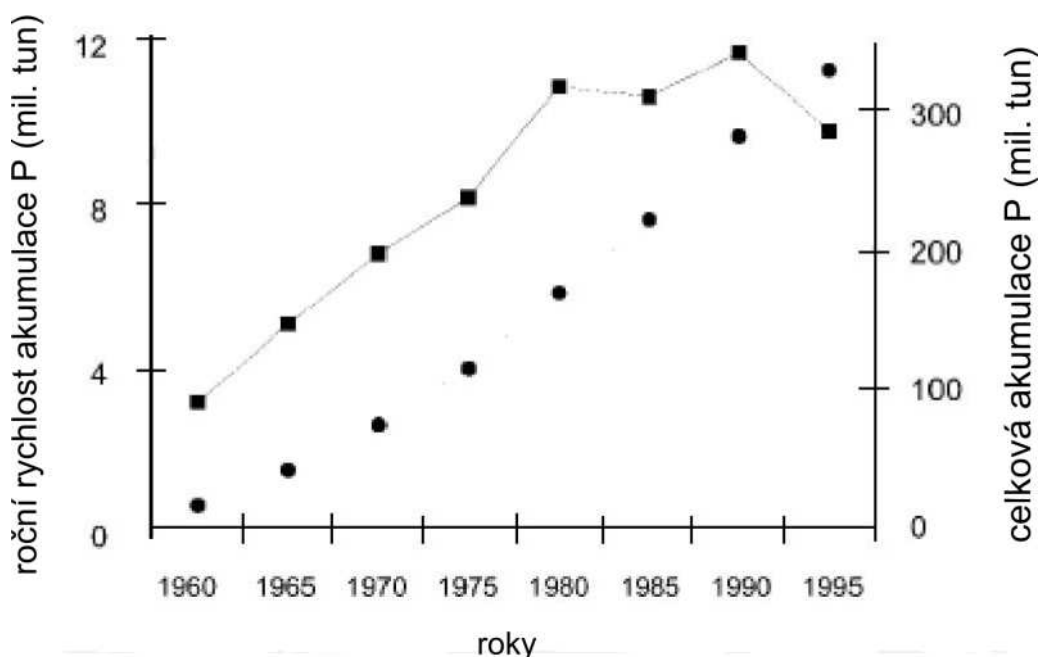
Koncentrace P v půdních částicích se také mění s hloubkou. Jak uvádí například Haygarth et al. (1998), množství P v půdě se s rostoucí hloubkou snižuje. Největší obsah P je obvykle v horním A horizontu, a to především díky recyklaci fosforu rostlinami a půdními organismy (Stevenson 1986). Naopak nejmenší v dolním A horizontu a vrchním B horizontu (Stevenson 1986). U zemědělských půd koncentrace P a zastoupení jeho forem závisí také na způsobu hospodaření a aplikaci hnojiv (Motavalli et Miles 2002). V orných půdách nemusí být stratifikace P v prvních 30 cm (hloubka orby) tak významná, ale u pastvin a ploch neobhospodařovaných orbou se koncentrace P s hloubkou rychle mění (Haygarth et al. 1998).

Při pěstování plodin v zemědělství se část P odčerpaného z půdy rostlinami nevrací zpět a půda se o fosfor ochuzuje (Stevenson 1986). K udržení vysokých výnosů půd jsou běžně užívána fosforečná hnojiva, a to především ze třech důvodů: (1) množství P v půdách je obecně nízké, (2) většina sloučenin P je pro rostliny nedostupná, díky jejich nízké rozpustnosti (3) a pokud jsou přístupné formy P v podobě hnojiv aplikovány do půdy, převážná část je

fixována a časem se přemění na velmi nerozpustné formy (Brady et Weil 2002). Toto množství se může pohybovat až okolo 90% P aplikovaného do půdy (Stevenson 1986). Problematické chování P v půdách vede často k nadměrné aplikaci hnojiv, jejich akumulaci v půdě a následně k zvýšenému riziku exportu P do povrchových vod (Sharpley et al. 2003).

Bennett et al. (2001) podle dostupných údajů odhadli, že akumulace P v suchozemských a vodních ekosystémech je o 75% vyšší ve srovnání s preindustriální dobou a velké množství fosforu se akumuluje právě v zemědělských půdách (obr. 5).

V České republice je současná spotřeba fosforečných hnojiv ve srovnání s průměrem do roku 1990 přibližně patnáctiprocentní (Klement 2005b). Podle agrochemického zkoušení půd, které se v ČR pravidelně provádí, se průměrný obsah přístupného P (stanovený metodou Mehlich 3, viz kap. 3.2.4.) snižuje, i když tento pokles má vysokou variabilitu (Klement 2005b). V dnešní době je koncentrace přístupného P (Mehlich 3) u orných půd v ČR průměrně 95 mg.kg^{-1} a u trvalých travních porostů 77 mg.kg^{-1} (Klement 2005a).



Obr. 5 Světová akumulace P v zemědělských půdách (1958–1998). Globální suma v mil. tun. (■) roční rychlost akumulace P (v pětiletých průměrech) a (●) narůstající celková akumulace P (převzato od Bennett et al. 2001).

2.3. Fosfor ve vodách a sedimentech

Fosfor se dostává do vodních ekosystémů převážně v odtoku z půd a při zvýšených koncentracích může způsobovat eutrofizaci těchto vod. Zdrojem P v povrchových vodách jsou atmosférické depozice (Kopáček et al. 1997), zemědělské i lesní půdy, lidská sídla, čistírny odpadních vod, stavby atd. (Carpenter et al. 1998). Zemědělské půdy však často jako zdroj P dominují (Bernot et al. 2006).

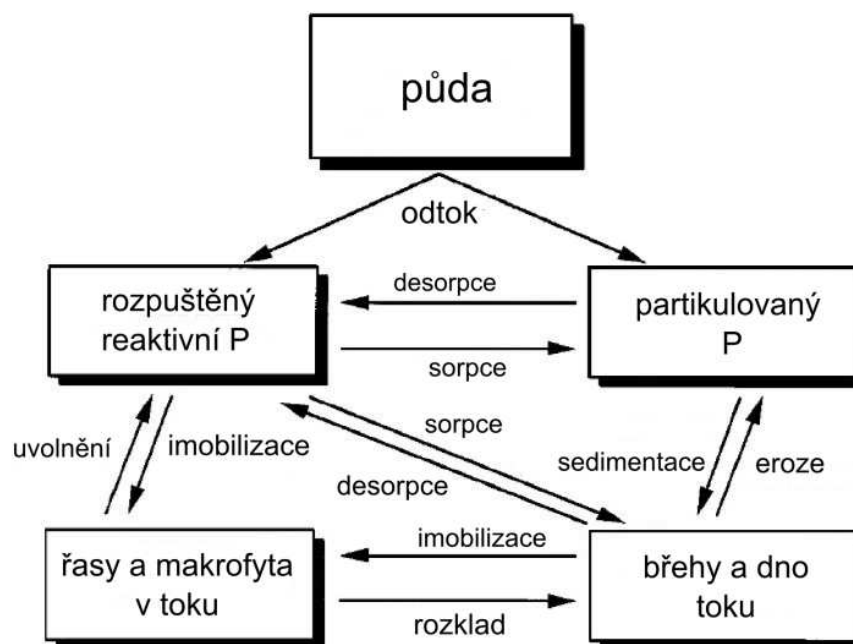
V přírodních vodách existuje fosfor v mnoha sloučeninách, a to jak v rozpuštěné, tak i v pevné fázi (Jarvie et al. 2002). Chování, procesy a chemie P ve vodách jsou obdobné a založené na stejných fyzikálně-chemických procesech jako v půdním prostředí. Rozdílné jsou však vstupy a výstupy P do vodního toku, pohyb v toku a specifická role dnových sedimentů. Koncentrace fosforečnanů se v různých vodách obvykle pohybuje v rozsahu od jednotek až do stovek μg . Beneš (1994) uvádí u českých vod rozmezí 1-300 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Kritické hodnoty koncentrace P ve vodě, při kterých začíná být eutrofizace pravděpodobná jsou okolo 0,03 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ rozpuštěného P nebo 0,1 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ celkového P (Brady et Weil 2002). Množství P a zastoupení jednotlivých forem v povrchových vodách je dáno především charakteristikou daného povodí (Persson 2001). Maguire et al. (2002) ve své práci ukazují, že jemné půdní částice vyplavené při selektivní erozi mají často velkou fosforečnanovou pufrací kapacitu anebo obsah P, a tím mohou ovlivňovat následnou koncentraci rozpuštěného P v povrchovém toku. Při jeho cestě tokem může být imobilizován biomasou a poté opět uvolněn nebo fixován v sedimentech (House 2003).

Fosforečnany se významně sorbují na dnových sedimentech (Pitter 1999). Ty hrají ve vodních ekosystémech úlohu úložiště P. Nicméně ve vodních nádržích a jezerech může docházet v důsledku teplotní stratifikace během roku k nedostatku kyslíku (tzv. anoxii). Díky nízkému redoxnímu potenciálu dochází za těchto podmínek k uvolňování P ze sedimentů do vody (Lake et al. 2007). Fe^{3+} se při anoxických podmínkách redukuje na Fe^{2+} , komplex P-Fe se stane daleko více rozpustným a fosforečnan snadno přechází do roztoku (Brady et Weil 2002). V takových případech lze zjistit ve vrstvě vody nad dnovými sedimenty poměrně vysoké koncentrace P, i nad 1 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Pitter 1999). Tento P ze sedimentů může mít významný vliv na primární produkci vodních nádrží (Golterman 2001). Kopáček et al. (2005) ve studii sedimentů ze 43 evropských a amerických jezer a nádrží zjistili, že při poměru Al:Fe větším než 3 je uvolňování P za anoxických podmínek nízké, což je způsobeno schopností amorfních hydroxydů Al vázat P uvolněný z Fe při anoxii. Nicméně uvolňování P z vodních sedimentů není řízeno pouze anoxickými podmínkami. Na uvolňování P ze sedimentů může mít vliv produkce

sulfidu (S^{2-}) během diagenézy. S^{2-} může rozpouštět P vázaný s Fe, a tak zablokovat železo pro opětovnou tvorbu fosforečnanu (Gächter et Müller 2003).

2.4. Transportní cesty fosforu v povodí

Transport fosforu z půd do vod je řízen mnoha procesy (obr. 6) (House 2003) a je kontrolován souborem faktorů, které mezi sebou interagují v prostoru a čase (Heathwaite et al. 2005). Znalost mechanismu těchto transportů je klíčová zvláště pro navržení efektivních přístupů k jejich redukci (Sharpley et al. 2003).



Obr. 6 Přeměny P během jeho přesunu ze suchozemského do vodního ekosystému (podle Sharpley et al. 1995).

Oproti dusíku a síře fosfor neuniká z půdy ve formě plynu (okrajovým případem je fosfan (PH_3)) (Brady et Weil 2002). Jeho transportní mechanismy jsou vázány především na vodní prostředí. Odnos fosforu z půdy v rozpuštěných, koloidních a partikulovaných formách závisí především na jeho obsahu v půdě, půdním typu, morfologii terénu a půdní hydrologii (McDowell et Sharpley 2001b). Jednotlivé přesuny P především v rámci zemědělských povodí můžeme rozdělit následovně do sedmi typů:

(1) Přirozený vstup P z atmosféry. Ten může činit $0,05-0,5 \text{ kg P}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ (Brady et Weil 2002), a to především v podobě suché depozice (Ahl 1988). Na dvou lokalitách v ČR byla

zjištěna průměrná atmosférická depozice **0,15 a 0,24 kg P.ha⁻¹.rok⁻¹** (Kopáček et al. 1997). Velikost depozice je ovlivněna především lidskou aktivitou.

(2) Zvětrávání matečných hornin. Z hlediska odnosu P je tento zdroj důležitý především u přírodních systémů a druh matečné horniny (společně s dalšími faktory) má v těchto případech vliv na obsah P v půdě a dále i v povodí (Šantrůčková et al. 2004).

(3) Vstup P ve formě anorganických a organických hnojiv. Množství aplikovaných fosforečných hnojiv závisí na způsobu hospodaření a je proto velmi proměnlivé. V ČR byla v r. 2004 průměrná spotřeba fosforečnanových hnojiv **6 kg P.ha⁻¹** (Klement 2005b). Fosfor se běžně aplikuje ve formě minerálních hnojiv (např. KH_2PO_4) nebo organických produktů (mrva, kejda apod.). Množství a typ aplikovaných hnojiv prokazatelně ovlivňuje zastoupení anorganických a organických forem P v půdě (McDowell et Sharpley 2001a), ale vliv organických hnojiv na obsah a chemii P v půdě není zatím plně objasněn (Griffin et al. 2003). Z agronomického pohledu problematika hnojení org. hnojivy spočívá v tom, že poměr dusíku k fosforu je v těchto hnojivech nižší než vyžadují plodiny a přebytečný P se v půdě může hromadit (Sharpley et al. 2003). Motavalli et Miles (2002) porovnávali dlouhodobý vliv anorganických a organických hnojiv na obsah P v půdě s půdou kontrolní a zjistili, že zatímco anorganická hnojiva významně neovlivnila obsah P v půdě, organická hnojiva významně zvýšila obsah všech půdních frakcí P. Organické formy P dále také redukují sorpční kapacitu půdy, protože mezi nimi a některými anorganickými formami P může docházet ke kompetici o sorpční místa na půdních částicích. Například kyselina fytová má daleko větší afinitu k půdním částicím nežli orthofosforečnan (Berg et Joern 2006). Heathwaite et al. (1997) ve své studii zjistili, že přidaná anorganická i organická hnojiva mohou být přímým zdrojem P pro jeho transport z půdy, zvláště při přívalových srážkách, které nastanou nedlouho po aplikaci hnojiv.

(4) Výstup P ve sklizené úrodě. Množství takto přemístěného P se pohybuje v rozmezí **5-50 kg.ha⁻¹.rok⁻¹** (Brady et Weil 2002).

(5) Odnos partikulovaného P erozí. Eroze je obecně považována za hlavní cestu ztrát P z většiny zemědělských ploch (Stevenson 1986). Brady et Weil (2002) uvádí velikost tohoto transportu mezi **0,1 až 10 kg P.ha⁻¹.rok⁻¹**. Ztráty P erozí a povrchovým odtokem jsou ovlivněny sklonem povrchu, rozsahem používání hnojiv, zemědělským obhospodařováním, typem půdy a množstvím srážek (Brady et Weil 2002). Odnos P touto cestou může zvýšit takové hospodaření, které nevhodným způsobem narušuje půdní povrch. Důležitou vlastností erozních procesů z pohledu transportu fosforu je tzv. "selektivní eroze" jemných půdních částic. Při selektivní erozi jsou vyplavovány do povrchového toku přednostně menší půdní částice nebo agregáty, které obsahují více přístupného P než původní půda (Maguire et al. 2002).

Výsledky práce Maguire et al. (2002) ukazují, že tyto nejmenší půdní agregáty mají velkou fosforečnanovou pufrací kapacitu, a tak mohou kontrolovat koncentraci rozpuštěného P při svém transportu do povrchových vod. Během přívalových srážkových událostí mohou koncentrace partikulovaných anorganických i organických forem P tvořit většinu z celkového P v odtoku z povodí, přičemž tyto partikulované formy pocházejí převážně z povrchových vrstev půd a organických zbytků na povrchu půdy (Correll et al. 1999).

(6) Odnos rozpuštěného P v povrchovém odtoku tvoří asi **0,01-3 kg P.ha⁻¹.rok⁻¹** (Brady et Weil 2002). Koncentrace tohoto rozpuštěného P je především závislá na jeho obsahu v půdě (McDowell et Sharpley 2001b). Hlavním činitelem, který způsobuje přenos rozpuštěného P po povrchu jsou intenzivní srážkové události (Correll et al. 1999) a přenos tohoto P je dále zvýšen, pokud tyto události následují po aplikaci hnojiv (Owens et Shipitalo 2006). Správným načasováním aplikace hnojiv je možné se vyhnout zvýšenému odtoku P z povodí (Heathwaite et al. 1997).

(7) Odnos P podpovrchovým odtokem se může pohybovat okolo **0,1-1,2 kg P.ha⁻¹.rok⁻¹** (Stevenson 1986). Tento typ odnosu P je dominantní především v lesních povodích (Sharpley et al. 1995). V zemědělských povodích podpovrchový odtok ovlivňují především polní odvodňovací systémy a daný způsob hospodaření (McDowell et al. 2001). Kvůli různým typům cest a variabilnímu času průtoku vody skrz půdu, jsou procesy ovlivňující tento průtok složitější než ty, které ovlivňují povrchový odtok (Sharpley 1995). Koncentrace P v podpovrchovém odtoku klesá s narůstáním počtu interakcí voda-půda, a to hlavně kvůli sorpčním reakcím (McDowell et al. 2001). Tento typ transportu byl donedávna považován za minimální, ale za jistých podmínek může tvořit významnou část ztrát P, které mohou mít vliv na eutrofizaci (McDowell et al. 2001). Například Gelbrecht et al. (2005) prokázal, že podpovrchový odtok může být hlavním zdrojem ztrát P u uměle odvodněných orných půd s vysokým obsahem P. Naopak Owens a Shipitalo (2006) ve své studii ukázali, že odnos P podpovrchovým odtokem z pastvin s vyváženým obsahem P je malý a koncentrace P jsou pod hodnotou obvykle způsobující eutrofizaci v povrchových vodách. Haygarth et al. (1998) ve své studii transportu P různými cestami zjistili, že přenos P z odvodněných pastvin byl menší než z neodvodněných, což právě odráží větší potenciál sorpce P při vertikálním pohybu vody do drenáží. Heathwaite et al. (1997) zjistili, že export celkového P odtokem z trvalých travních porostů se může pohybovat okolo 2-3 kg P.ha⁻¹.rok⁻¹ a při umělém odvodnění se toto množství sníží zhruba o 30%. Dále tvrdí, že přesun P z trvalých travních porostů není spojen pouze se stavem P v půdě, ale spíše odráží působení mnoha faktorů, jako je hydrologie území, klima, použití hnojiv a typ hospodaření.

Ron Vaz et al. (1993) naznačili, že i rozpuštěné organické formy P jsou mobilní a mohou tvořit významnou část v podpovrchovém odtoku. McDowell et al. (2001) tvrdí, že rozpuštěný organický P je v půdách obecně více mobilní než rozpuštěný anorganický P a to z toho důvodu, že se méně váže na organickou hmotu, jílové částice a CaCO_3 v půdě (Brady et Weil 2002). Berg a Joern (2006) studovali sorpční vlastnosti orthofosforečnanu, glukózy-6-fosforečnanu, ATP, inositol hexafosforečnanu (kyselina fytová) v různých typech půd a jejich vzájemnou kompetici. Z jejich práce vyplývá, že půdy se zvýšeným obsahem labilního P mají menší potenciál sorbovat další orthofosforečnan a mohou ho daleko snadněji desorbovat v přítomnosti organických sloučenin s P, což podle nich může vysvětlovat zvýšený pohyb rozpuštěného P v půdách hnojených organickými hnojivy. Jejich výsledky také ukázaly, že kyselina fytová se ze všech studovaných sloučenin nejsilněji sorbovala na půdní částice. Avšak Turner et al. (2007) ve své studii organických forem P během pedogeneze zjistili, že koncentrace P ve formě kyseliny fytové během vývoje půdy klesala, zatímco množství DNA a pyrofosforečnanu kontinuálně stoupalo.

Přestože forma rozpuštěného reaktivního P v odtoku z pastvin převažuje, organické a pevné formy P mohou být také u podpovrchového odtoku významné (Heathwaite et al. 1997). Turner et Haygarth (2000) zjistili, že rozpuštěný reaktivní P (orthofosforečnan) tvořil dominantní část podpovrchového odtoku z pastvin, avšak tzv. nereaktivní P (obecně považovaný za frakci organicky vázaného P) tvořil nezanedbatelnou část celkových ztrát P podpovrchovým odtokem. Correll et al. (1999) ve své práci uvádí, že u lesních povodí bylo relativní zastoupení organického P v odtoku při těchto událostech větší než u půd zemědělsky obhospodařovaných (77% oproti 64%), nicméně u orných půd byl odnos organicky vázaného P rovněž významný. Correll et al. (1999) dále upozorňuje, že nevzorkováním přívalových srážkových událostí při zjišťování pohybu P v povodí může dojít k významnému podhodnocení transportovaného P.

Jak poukázali Heathwaite et al. (2005), mezi mobilní formy P patří mimo rozpuštěných a partikulovaných forem i formy koloidní, které se v běžném monitoringu zanedbávají. Dále uvedli, že koloidní formy P by mohli tvořit významnou složku transportu P v povodí, avšak kvantitativní studie o uvolňování této formy P do odtoku chybí.

3. Stanovení fosforu v povodí

3.1. Terminologie forem fosforu

Terminologie forem P se v literatuře často liší a může být zavádějící (McDowell et al. 2001). Proto je vždy nezbytné, aby dané formy P byly jasně definovány (např. fosfor extrahovatelný vodou; CaCl_2 ; 0,1M NaOH nebo Mehlichem 3 atd.) a předešlo se tak špatnému výkladu (Pierzynski et Sharpley 2000). Určité sjednocení terminologie forem P uvádí např. McDowell et al. (2001). Přehledné definování jednotlivých forem P v půdě a půdním roztoku popisuje například Haygarth et al. (1998). Hlavní formy P, jejich charakteristika a nejčastěji používané způsoby stanovení jsou uvedeny v tab. 1. Názvy jednotlivých forem P se v literatuře mohou lišit (Jarvie et al. 2002).

3.2. Analytické metody stanovení fosforu

Pro zjišťování stavu fosforu v prostředí, jeho dostupnosti pro rostliny a náchylnosti k transportu z půdy do povrchových vod bylo vyvinuto velké množství nejrůznějších metod a analytických postupů. Mezi nejrozšířenější metody stanovení orthofosforečnanu (PO_4^{3-}) se využívá kolorimetrických metod (viz kap. 3.2.1.). K dalším typům stanovení orthofosforečnanu patří např. iontová chromatografie (např. McDowell et Sharpley 2001a). V poslední době se také začíná více využívat metody hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP), která stanovuje celkový P bez ohledu na formu (Mallarino 2003). V současnosti (např. Ahlgren et al. 2006, Turner et al. 2007, Reitzel et al. 2007) se také začíná využívat metody jaderné magnetické rezonanční spektroskopie (NMR), která podle specifických rezonančních frekvencí analyzuje zastoupení P v různých typech vazeb v anorganických (např. orthofosforečnan, pyrofosforečnan a polyfosforečnany) i organických sloučenin (např. mono- a diestery či fosfonáty) (Ahlgren et al. 2006).

Stanovení fosforu v přírodních vodách je založeno na filtraci vzorku membránovými filtry o porositě 0,45 μm , mineralizaci a stanovení fosforečnanů pomocí fosfomolybdenanové metody (Kopáček et Hejzlar 1990). Nejběžněji určované formy P ve vodách se získávají kombinací výše zmíněného postupu a jsou uvedeny v tabulce č. 1. Různé metody mineralizace a stanovení P v přírodních vodách uvádí ve svém přehledu například Jarvie et al. (2002).

Tab. 1 Přehled hlavních forem P tak, jak je nejčastěji uvádí literatura (odvozeno od Pierzynski et Sharpley 2000).

Forma P	Zkratka (angl.)	Příklad metod	Princip
Celkový fosfor (total phosphorus)	TP	Mineralizace pomocí silných kyselin např. kys. chloristá nebo kys. sírová a peroxodvojsíran.	Mineralizace nefiltrovaného vodního vzorku nebo vzorku půdy (převedení veškerého P na rozpuštěný orthofosforečnan).
Celkový rozpuštěný P (total dissolved P)	TDP	Totožné jako u TP.	Mineralizace filtrovaného vzorku (filtrace přes membránové filtry o porositě 0,45µm).
Rozpuštěný orthofosforečnan (dissolved orthophosphate)	DP	Stanovení orthofosforečnanu fosfomolybdenanovou metodou nebo iontovou chromatografií.	Stanovení orthofosforečnanu ve filtrovaném vzorku.
Biologicky dostupný P (bio-available P)	BAP	Různé metody. (např. adsorpce na iontoměničce nebo proužky s oxidy Fe, extrakce pomocí NaOH či NH ₄ F).	Stanovení DP a části partikul. P (org. P), který může být biologicky dostupný.
Partikulovaný P (particulate P)	PP	Rozdíl mezi TP a TDP	PP= TP - TDP (anorg. a org. P vázaný v/na pevných částicích).
Rozpuštěný organický P (dissolved organic P)	DOP	Rozdíl mezi TDP a DP	PP= TDP - DP (rozpuštěný org. P a koloidní formy P které prošly filtrací).

Při stanovování P v půdách a sedimentech je nutné nejdříve jednotlivé formy vázané v pevné fázi extrahovat do vodného roztoku, ze kterého se následně určí koncentrace takto rozpuštěného P například výše zmíněnou kolorimetrickou metodou. Většina analýz P v půdách a sedimentech obsahuje tedy dvě hlavní procedurální části: (i) Převedení daných forem na rozpuštěný orthofosforečnan pomocí různých extrakčních směsí a (ii) kolorimetrické stanovení tohoto orthofosforečnanu. Nejčastěji používané extrakční metody jsou uvedeny v kapitolách 3.3.2. až 3.3.5. Mezi méně obvyklé metody patří například využití výměny radioaktivního izotopu ³²P s běžným izotopem ³¹P v systému voda-půdní částice (Stevenson 1986).

Komplexnějším typem chemických analýz P v půdách a sedimentech jsou tzv. frakcionační metody. Ty jsou založeny na principu extrakce chemicky determinovaných forem P určitým extrakčním činidlem nebo jejich směsí podle daného frakcionačního schématu (Stevenson 1986). Tyto metody jsou dále rozebrány v kapitole 3.2.6.

3.2.1. Kolorimetrické stanovení orthofosforečnanu

Většina současných metod používá stanovení orthofosforečnanů vycházející z postupu, který navrhli v roce 1962 Murphy a Riley (Pierzynski et Sharpley 2000). Principem této metody je reakce orthofosforečnanu s molybdenanem amonným $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a vinnanem antimonylo-draselným $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ v kyselém prostředí, za vzniku komplexu se stechiometrickým složením $\text{PSb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$, který je redukován kyselinou askorbovou $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ za vzniku intenzivně modrého zbarvení (Kopáček et Hejzlar 1991). Intenzita modrého zbarvení je úměrná množství orthofosforečnanových iontů zabudovaných do komplexu.

Problematiku fosfomolybdenanové metody shrnují ve svém přehledu například Jarvie et al. (2002). Uvádějí, že hlavní nevýhodou použití kyseliny askorbové je pomalý vývoj modrého zbarvení, který může být zdrojem analytických chyb. Rychlost tvorby zbarvení závisí především na teplotě a koncentraci reagentu a reaktantu (Jarvie et al. 2002). Jako zdroj dalších chyb Jarvie et al. (2002) zmiňují potencionální hydrolyzu labilně vázaného organického P a použití různých molárních koncentrací kyseliny a molybdenanu amonného, které mohou mít vliv na kinetiku tvorby fosfomolybdenanového komplexu. Vhodné molární koncentrace uvádějí například Kopáček et Hejzlar (1991). McDowell et Sharpley (2001a) porovnávali toto stanovení se stanovením orthofosforečnanu za použití iontové chromatografie a zjistili v průměru o 12,5% větší detekci P kolorimetrickou metodou, což právě souvisí s kysele zprostředkovanou hydrolyzou labilně vázaného organického P u fosfomolybdenanové metody. Jarvie et al. (2002) dále shrnuli i rušivé vlivy různých sloučenin, například křemičitanů. Neal et al. (2000) ukázali, že křemičitany mohou rušit stanovení rozpuštěného reaktivního P ve vodách a tento vliv je spojen s teplotou a pH analyzovaného vzorku. Dále poznamenali, že rušivý vliv závisí na použité metodice a typu analyzovaného vzorku, přičemž platí, že při nízkých koncentracích P ve vzorku se rušivý vliv křemičitanů na stanovení P stupňuje.

3.2.2. Extrakce fosforu vodou nebo roztokem CaCl_2

Principem extrakce deionizovanou vodou (případně roztokem CaCl_2) je převedení snadno rozpustitelného P z půdních částic do roztoku a ustanovení rovnovážné koncentrace P v systému

roztok–půda (Kuo 1996). Extrakcí pomocí 0,01M CaCl₂ se nevolňuje tolik P jako použitím deionizované vody, protože ionty Ca²⁺ se mohou srážet s uvolněným P na vápenaté fosforečnany (Self-Davis et al. 2000). K výhodám metody patří především jednoduchost a rychlost stanovení, což může snižovat riziko vnesení chyb (Fuhrman et al. 2005). Další výhodou oproti jiným testům používající kyselé nebo alkalické roztoky je extrakce P při hodnotách pH blízkých půdnímu roztoku (Self-Davis et al. 2000) a použití 0,01M CaCl₂ více simuluje přirozenou iontovou sílu roztoku (Fuhrman et al. 2005). Jak upozorňují Fuhrman et al. (2005), použitý poměr půda:roztok a čas extrakce se v mnoha studiích liší a neexistuje jednotná metodika. Ve své porovnávací práci ukázali, že extrakční poměr půda:voda 1:10 a čas extrakce 10 minut jsou pro toto stanovení dostatečné a získané koncentrace silně korelují s hodnotou P získanou podle metody Mehlich 3. V porovnání s ostatními metodami (Mehlich 3, Olsen P, Bray-Kurtz P1) extrakce vodou dosahuje vysokých hodnot korelace s rozpuštěným reaktivním fosforem (DRP) a biologicky dostupným P (BAP) v povrchovém odtoku (Pote et al. 1996) (viz kap. 3.3.).

3.2.3. Extrakce fosforu pomocí iontoměníčů a oxidy železa.

Tento typ extrakčních metod využívá procesu adsorbování rozpuštěného P z půdního roztoku do sorbentů, např. oxidů železa nebo iontoměníčů. Adsorbování rozpuštěného P z roztoku způsobuje uvolňování dalšího přístupného P z půdních částic a tím simuluje přirozený odběr P z půdního roztoku rostlinami nebo v případě vodního sloupce řasami (Sharpley 2000).

U extrakce pomocí proužků impregnovaných amorfními oxidy železa, které účinně adsorbují P, jsou proužky filtračního papíru s nanesenými oxidy Fe umístěny do suspenze s půdou. Po ukončení extrakce se adsorbovaný P desorbuje z Fe₂O₃.XH₂O pomocí zředěné kyseliny sírové a je provedeno jeho stanovení (Kuo 1996, Chardon 2000).

Extrakce pomocí aniontové výměny je běžně používanou metodou pro odhad přístupného anorganického P v půdách (Sharpley 2000). Princip metody je založen na aniontové výměně PO₄³⁻ za Cl⁻ nebo HCO₃⁻ sorbovanými na silně bazickém lůžku (Kuo 1996).

3.2.4. Extrakce fosforu pomocí různých směsí činidel

Metody využívající extrakci P pomocí kyselých roztoků se využívají především při extrakci P v kyselých nebo neutrálních půdách, protože při použití v půdách alkalických se pH roztoků zvyšuje a klesá tak extrakční schopnost těchto testů (Sims 2000).

Bray a Kurz P-1 je agronomickým testem přístupného P. Extrakčními činidly jsou v tomto testu 0,025 M HCl a 0,03 M NH₄F o pH roztoku 2,6 (Sims 2000). Tvorbou komplexů Al-F

se uvolňuje do roztoku P vázaný na Al a efektivně potlačuje readsorpci rozpuštěného P na koloidní částice (Kuo 1996). Nízkou hodnotou pH také přispívá k rozpuštění P vázaného na Ca a Fe (Sims 2000). Nicméně tvorbou CaF₂ může imobilizovat rozpuštěný P, proto tento test není vhodný pro alkalické půdy s vysokým obsahem CaCO₃ (Sims 2000).

Mehlich 3 test extrahuje P přístupný pro rostliny v kyselých a neutrálních půdách. Koncentrace považované za optimální pro výživu rostlin mají u této metody hodnoty 45-50 mg P.kg⁻¹, které jsou vyšší než u ostatních agronomických metod (Sims 2000). Test se používá ke stanovování hned několika prvků v jednom roztoku (P, K, Ca, Mn, Cu, Fe, Mn a Zn) (Sims 2000). Extrakční činidlo tohoto testu má pH 2,5 a obsahuje následující složky: 0,2 M kyselina octová (CH₃COOH); 0,25 M dusičnan amonný (NH₄NO₃); 0,015 M fluorit amonný (NH₄F); 0,013 M kyselina dusičná (HNO₃); 0,001M EDTA [(HOOCCH₂)₂NCH₂CH₂N(CH₂COOH)₂]

V České republice se tento test používá pro agrochemické zkoušení půd (Klement 2005a).

Oxalátová metoda extrahuje P vázaný především na amorfní oxidy Al a Fe a dále některé organické formy P (Vitousek et al. 1997 cit. in Turner et al. 2007). Obsahuje šťavelan amonný (COONH₄)₂.H₂O a kyselinu šťavelovou (COOH₂).2H₂O. Hodnota pH extrakční směsi se pohybuje okolo 3. Tato metoda se nejvíce uplatňuje při stanovení tzv. stupně saturace půdy P (DPS) (Shoumans 2000). Stupeň saturace půdy fosforem je definován jako poměr mezi množstvím fosforečnanů akumulovaného v půdě a maximální sorpční kapacitou půdy, která je v tomto případě vypočítána z koncentrací rozpuštěného Al a Fe v extraktu, jak ukazuje rovnice 1.

$$DPS = \frac{P_{ox}}{(Fe_{ox} + Al_{ox}) \alpha} \times 100 \quad (1)$$

Hodnota DPS 0,25, respektive 25%, je obecně považována za kritickou, nad kterou riziko odnosu P významně stoupá (Horta et Torrent 2007). Maguire et Sims (2002) využili pro výpočet DPS také metody Mehlich 3.

Olsenův P test je agronomickou metodou extrakce přístupného P ve vápenatých půdách (Sims 2000). Metoda je založena na použití 0.5M roztoku NaHCO₃ při pH 8,5. Principem extrakce je zvýšení rozpustnosti P snížením aktivity Ca²⁺ a Al³⁺. V zásaditých půdách zvyšuje rozpustnost fosforečnanu vápenatého [Ca₃(PO₄)₂] pomocí srážení Ca²⁺ s CO₃²⁻. Díky vysokému pH zvyšuje negativní napětí a snižuje počet sorpčních míst na površích Al a Fe oxidů (Kuo 1996). Hodnota 10 mg P.kg⁻¹ u tohoto testu je považována za optimální pro růst rostlin. Je to

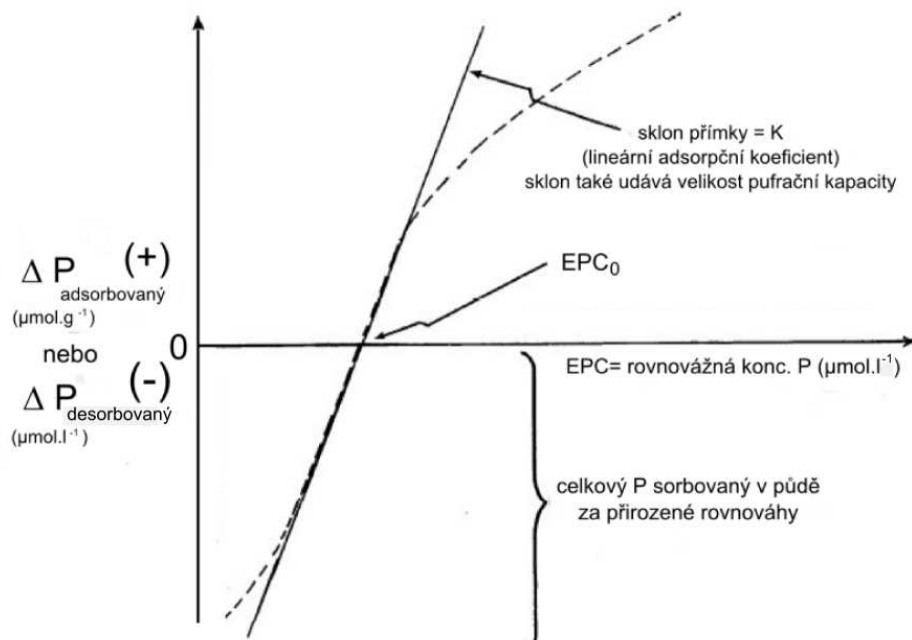
méně než u ostatních testů, protože Olsenův P test extrahuje méně P z většiny půd než ostatní testy používající kyselá extrakční činidla (Sims 2000).

3.2.5. Adsorpčně-desorpční izoterma

Další metodou pro šetření sorpčních vlastností půd i sedimentů a jejich fosforečnanové pufrální kapacity je tzv. adsorpčně-desorpční izoterma (obr. 7) (Froelich 1988). Tato izoterma popisuje závislost adsorbovaného nebo desorbovaného množství látky na její rovnovážné koncentraci v roztoku za konstantní teploty (Froelich 1988). Laboratorně se určuje stanovením několika rovnovážných koncentrací po zvýšení či snížení koncentrace P ve stanovovaném roztoku (Froelich 1988). Nejčastěji se k popisu sorpčních vlastností půdy využívá Langmuirovy izotermy– viz rovnice 2:

$$S = (S_{\max} \cdot k \cdot C) / (1 + k \cdot C) \quad (2)$$

kde S je množství P adsorbovaného při rovnovážné koncentraci C , S_{\max} je sorpční maximum a k konstanta vazebné energie (Holtan et al. 1988). Provádění této metody je však poměrně časově náročné, protože jak bylo zmíněno výše, sestává se z mnoha stanovení rovnovážných koncentrací P v roztoku.



Obr. 7 Adsorpčně-desorpční izoterma (převzato od Froelich 1988).

3.2.6. Frakcionační metody

Chemie P v půdách a sedimentech je komplikovaná. Anorganický fosfor může reagovat s Al, Fe nebo Ca za tvorby různých fosforečnanů a organický P může v různých formách podléhat mikrobiální degradaci a přeměnám (Zang et Kovar 2000). Pro výzkum forem fosforu v sedimentech i půdách bylo vyvinuto mnoho tzv. frakcionačních schémat. Frakcionační metody sekvencí extrakčních kroků získávají ze vzorku definované anorganické, popřípadě organické formy P (Zang et Kovar 2000).

Golterman (2001) ve svém přehledu frakcionačních metod uvádí první frakcionační schéma založené na extrakci pomocí hydroxidu sodného (NaOH) a kyseliny chlorovodíkové (HCl) (Chang et Jackson 1957). Frakcionační krok s hydroxidem sodným (NaOH) by měl v roztoku extrahovat P vázaný na hydratované oxidy Al a Fe, zatímco následující extrakce s kyselinou chlorovodíkovou (HCl) by měla extrahovat P silně vázaný s uhličitany a apatity. Později byl k těmto činidlům přidán další extrakční krok s fluoridem amonným (NH_4F) (Jackson 1958), avšak ukázalo se, že při použití extrakce u zásaditých půd, hrozí v tomto kroku tvorba CaF_2 a výsledky tak mohou být podhodnoceny (Zang et Kovar 2000). Metoda podle Changa a Jacksona byla dále pozměněna (Hieltjes et Lijklema 1980; cit. in Golterman 2001) vložením extrakce slabě vázaného P pomocí chloridu amonného (NH_4Cl). Další frakcionační metodu použil Williams et al. (1976). Využil extrakci s kyselinou citrónovou ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), dithioničtanem sodným ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) a hydrogenuhličitanem sodným (NaHCO_3) při relativně vysokém pH, následovanou ještě extrakcí pomocí NaOH. Nízký redoxní potenciál umožňuje extrahovat P vázaný na redoxně labilních oxidech železa a manganu a nechává pouze organický P pro následující krok s NaOH (Golterman 2001). Golterman (2001) poukazuje na problém extrakce pomocí NaOH, která může, při použití jiné koncentrace a extrakčního času, extrahovat odlišné množství P a dále vliv readsorpce P na CaCO_3 a hydrolyzy organicky vázaného P. Extrakce NaOH ve spojení s ^{31}P NMR metodou se využívá při studiu organických sloučenin P v sedimentech (např. Reitzel et al. 2007). Psenner a Puscko (1988) znovu zavedli extrakční krok s dithioničtanem sodným a uhličitanem sodným (tzv. BD frakce) bez kyseliny citrónové, následovaný opět NaOH extrakcí, která má v tomto případě extrahovat organický a nereaktivní P (Golterman 2001). Golterman (2001) dále zmiňuje, že extrakce s BD frakcí extrahuje oxyhydroxidy Fe s navázaným P, ale ne již samotné oxyhydroxidy Fe. Podle něj není jasné v jakém rozsahu se samotné oxyhydroxidy Fe přesunují.

Frakcionační metoda podle Psennera a Puscka (1988) (tab. 2) získává poměrně detailní a spolehlivé rozdělení forem P (Borovec et Hejzlar 2001). Je často používána při studiu P v sedimentech (např. Borovec et Hejzlar 2001, Lake et al. 2007). Tato procedura je poměrně praktickou a nenákladnou možností jak získat údaje o mnoha formách P v sedimentech i půdách (Lake et al. 2007). Někteří autoři (např. Lake et al. 2007) nahrazují deionizovanou vodu v prvním extrakčním kroku 1M chloridem amonným (NH₄Cl). Nejvíce diskutabilní frakcí v tomto schématu je podle Lake et al. (2007) NaOH_{25°C} frakce, protože uvolňuje P vázaný na Al, anorganický P biogenního původu (pyro- a polyfosforečnany) a nereaktivní organický P (mono- a diestery P).

Tab. 2 Sekvenční frakcionace podle Psennera a Puscka (1988) (převzato od Borovec et Hejzlar 2001).

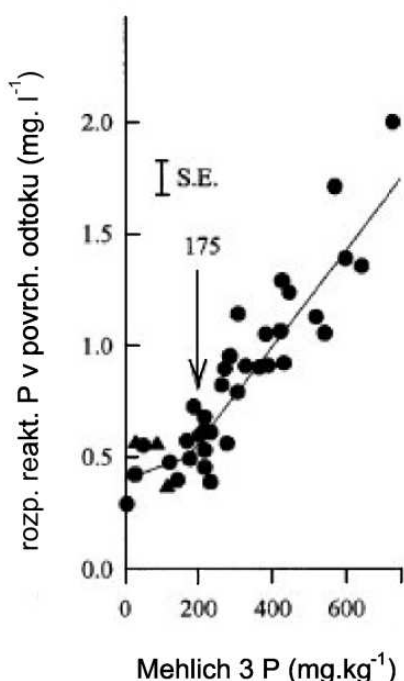
Extrakční krok (čas a teplota extrakce)	Frakce	Extrahovatelné formy P, Al a Fe
1. Destilovaná voda zbavená kyslíku 2x (10 min, 25°C)	RP NRP	rozpuštěný a slabě vázaný anorganický P, Al a Fe rozpuštěný a slabě vázaný organický P
2. 0,1M Na ₂ S ₂ O ₄ + 0,1 M NaHCO ₃ (30 min, 40 °C)	RP NRP	P vázaný na hydratované oxidy Fe (Mn) P vázaný na organickou hmotu sorbovanou na Fe hydroxidy
3. 1M NaOH (16 h, 25 °C)	RP NRP	P vázaný na hydratované oxidy Al a některé Fe P vázaný v precipitátech huminových sloučenin s kovy a P v mikroorganismech a detritu
4. 0,5M HCl (24 h, 25 °C)	RP NRP	P vázaný na uhličitany a v apatitech kysele labilní organický P
5. 1M NaOH (24 h, 85 °C)	RP	nedostupný a jiný organický P a reziduální Al a Fe

Frakcionace organicky vázaného P není tolik rozpracována jako frakcionace anorganického P (Golterman 2001). Golterman (2001) uvádí výhody využití chelatačních činidel jako je EDTA nebo NTA. Tyto cheláty vytvářejí komplexy s Ca a Fe a tím rozpouštějí P vázaný s těmito kovy za přirozenějšího pH. Použití metody s EDTA popisují Serrano et al. (2000). Tato metoda nejdříve extrahuje anorganický P vázaný na hydratované oxidy Fe pomocí činidla Ca-EDTA s dithioničtanem následovaný extrakcí P vázaného na CaCO₃ pomocí Na-EDTA činidla. Poté jsou provedeny extrakce organicky vázaného P pomocí alkalických a kyselých činidel.

3.3. Využití metod stanovení fosforu k odhadu jeho transportu z půd

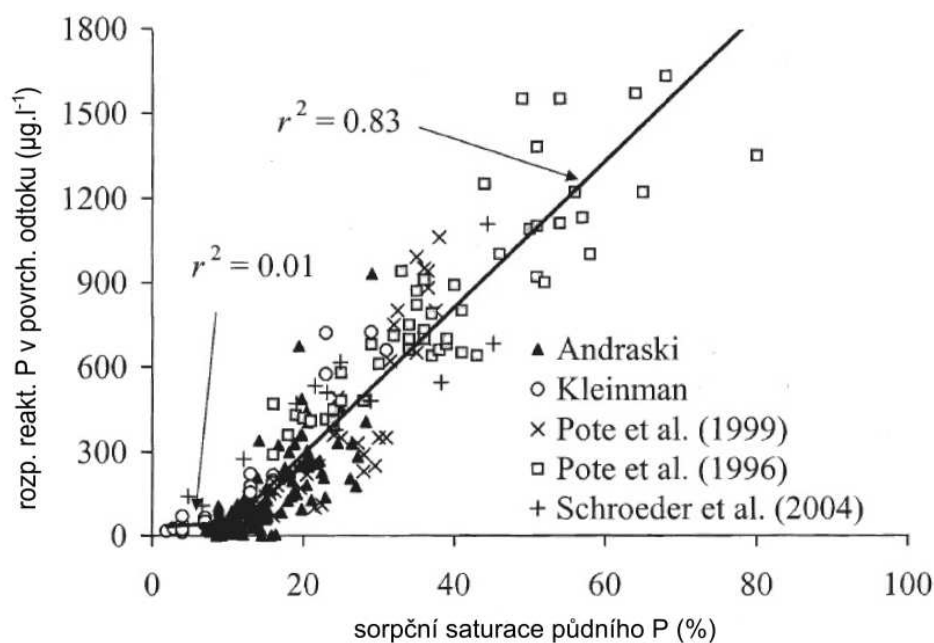
Přenos P z půdy do vody je ovlivněn např. dobou trvání desorpce, extrakčním poměrem půda:voda, ale je především kontrolován (i) celkovým množstvím desorbovatelného P, (ii) rozdělení mezi P v adsorbované a sražené podobě, (iii) rychlostí desorpce P z různých adsorpčních míst a (iv) kinetikou rozpouštění fosforečnanů s Al, Fe nebo Ca (Horta et Torrent 2007).

Pote et al. (1996) zjistili, že koncentrace rozpuštěného P v povrchovém odtoku je lineárně závislá na hodnotách P podle standardně používaných metod jako jsou: Mehlich 3, Olsen P, Bray a Kurz P1, extrakce destilovanou vodou, ale i oxalátová metoda nebo DPS. McDowell a Sharpley (2001b) ale ukazují, že při vyšších koncentracích P je lineární závislost strmější, což je dáno nasycením vazebných míst pro P nad určitou prahovou hodnotou koncentrace půdního P (viz obr. 8). Obdobné prahové hodnoty u různých testů a typu půd popisují např. Horta et Torrent (2007) nebo Vadas et al. (2005). Podobná závislost byla zjištěna i u koncentrací rozpuštěného reaktivního P v podpovrchovém odtoku (Maguire et Sims 2002).



Obr. 8 Nelineární závislost koncentrace Mehlich 3 P v půdě na koncentraci rozpuštěného P v povrchovém odtoku. Šipka značí tzv. “change point“ (prahovou hodnotu). S.E. je směrodatná odchylka (převzato od McDowell et Sharpley 2001b).

Tato zjištění byla dále využita pro stanovení prahových hodnot půdního P pro tyto běžné agronomické testy (McDowell et Sharpley 2001b). Vadas et al. (2005) rozděluje používané P testy na takzvaně “agronomické“ (Mehlich 3, Olsen P, Bray a Kurz P1) a “environmentální“ (extrakce destilovanou vodou, stupeň nasycení P v půdě), přičemž environmentální testy by měly více předpovídat rozpuštěný P v odtoku z půd. Při vyhodnocování dat z několika prací Vadas et al. (2005) zjistili, že např. metoda extrakce destilovanou vodou se při odhadování rozpuštěného P v odtoku statisticky nelišila od metod “agronomických“, ale uvádí některé práce které ukazují, že extrakce vodou může mít větší variabilitu koncentrací P oproti jiným testům (Bray a Kurz-P1, Mehlich 3). Například Pote et al. (1999) zjistil, že vodou extrahovatelný půdní P kolísá v závislosti na půdní vlhkosti při odběru vzorků v terénu a metodě sušení těchto vzorků. Oproti tomu P extrahovaný podle metody Mehlich 3 se při stejných podmínkách tolik neměnil. Z porovnání metod pro odhad odnosu rozpuštěného P (Vadas et al. 2005) nejlépe vyšla oxalátová metoda pro zjišťování fosforečnanové sorpční saturace (obr. 9), která nejuniverzálněji poskytovala odhad rozpuštěného P v povrchovém odtoku u nealkalických půd.



Obr. 9 Závislost sorpční saturace půdy na rozpuštěném P v povrchovém odtoku. Při hodnotě 12% (respektive 24%) DPS koncentrace P v odtoku lineárně stoupá (převzato od Vadas et al. 2005).

Oxalátová metoda podává informace i o obsahu Al a Fe v půdě a je tak schopna vystihnout lépe náchylnost P na odnos z půd s různým obsahem těchto hlavních vazebných kovů. Griffin et al. (2003) využili pro stanovení sorpční saturace půdy fosforem metody Mehlich 3 a zjistili obdobnou závislost mezi tímto stupněm saturace a extrakcí P pomocí CaCl_2 jako Vadas et al. (2005) při využití oxalátové metody. Stanovení prahových koncentrací půdního P a jeho náchylnosti k odnosu pomocí těchto půdních testů nabízí dobrou identifikaci ohrožených půd, avšak Maguire et Sims (2002) doplňují, že tzv. místní P index je více preciznější v identifikování rizika odnosu P z jednotlivých polních ploch nebo celých zemědělských povodí, protože zahrnuje kromě chemismu P v půdě mnoho dalších faktorů (riziko eroze, hydrologii území, aplikaci hnojiv atd.) (Buczko et Kuchenbuch 2007).

Místní P index je koncipován na identifikování kritických míst v povodí, která mohou nejvíce přispívat k celkovému odnosu P. P index zohledňuje hydrologickou konektivitu zemědělských ploch s povrchovými toky a s tím spojený odnos půdních částic a rozpuštěného P (Heathwaite et al. 2003). Dále zahrnuje nejdůležitější řídící faktory ztrát fosforu v rámci povodí (Buczko et Kuchenbuch 2007). Tyto faktory se rozdělují na zdrojové (obsah P v půdě, aplikace hnojiv) a transportní (eroze, povrchový odtok, podpovrchový odtok, vzdálenost plochy od toku apod.). P index je koncipován především jako nástroj pro agro-environmentální opatření. Je založen na snadno dostupných datech, a proto použití standardních agronomických metod je zde na místě (Buczko et Kuchenbuch 2007). Tyto metody sice neodrážejí stav různých forem P v půdě, ale hlavní využití místního P indexu, jako identifikačního nástroje, by mělo především spočívat v určení kritických míst v krajině ze snadno dostupných údajů (Heathwaite et al. 2003). Informace o obsahu P v půdě patří mezi nejdůležitější zdrojové faktory P indexu. Získávají se z klasických agronomických testů jako například Mehlich 3 nebo Olsenův P test (Buczko et Kuchenbuch 2007). Díky jejich závislosti na koncentraci rozpuštěného P v odnosu je možné tyto testy využít. Jejich závislost na odnos P není tak silná jako u environmentálních testů, avšak použitím přepočtu podle určitého extrakčního koeficientu je možné získat odhad rozpuštěného P v odnosu (Vadas et al. 2005). Vadas et al. (2005) dále zjistili, že tento extrakční koeficient není významně ovlivněn půdní, hydrologickou i obhospodařovací variabilitou a obhajují efektivitu agronomických testů P pro toto využití. Buczko a Kuchenbuch (2007) sice citují výhody určení stupně saturace půdního P pro ohodnocení rizika ztrát P v P indexu, avšak využití DPS uvádí pouze u jedné verze P indexu.

4. Diskuse

Jak vyplývá z literárního přehledu, množství fosforu v životním prostředí je obecně velmi malé a již mírné zvýšení jeho přístupných forem může znamenat riziko eutrofizace v daném prostředí. Hlavní vlastností částic, která řídí dostupnost P, je schopnost ustanovení určité rovnovážné koncentrace mezi rozpuštěným a vázaným P (Froelich 1988), respektive mezi přístupnými a nepřístupnými formami. Rovnovážnou fosforečnanovou koncentraci řídí především sorpčně-desorpční faktory, mezi které patří fosforečnanová pufrací kapacita, saturační kapacita půdy (sedimentu) a potenciální množství desorbovatelného P. Mezi hlavní sloučeniny podílející se na sorpci P patří v nealkalických půdách a sedimentech hydratované oxidy Al a Fe (Brady et Weil 2002). Jejich množství a forma rozhoduje často o fosforečnanovém režimu v daném prostředí a naopak okolní prostředí (např. anoxie) může některé tyto formy ovlivňovat (Lake et al. 2007). Vhodné metody pro sledování P v povodí by měly mimo jiné zjišťovat i informace o těchto sorpčních vlastnostech.

Metodických postupů pro stanovení P v životním prostředí existuje velké množství. Pro analytické stanovení orthofosforečnanu se nejčastěji využívá fosfomolybdenanové metody podle Murphy et Riley (1962). Stanovení této formy P pomocí iontové chromatografie je přesnější, protože zde nedochází k hydrolýze organického P, a tím k nadschodnocení výsledků (McDowell et. Sharpley 2001a). K získání P z půd či sedimentů bylo vyvinuto mnoho extrakčních metod. Agronomické P metody byly vyvinuty za účelem odhadu koncentrace přístupného P pro rostliny v určitých typech půd (Sharpley et al. 2003). S použitím extrakčního koeficientu je možné tyto metody využít k odhadu rozpuštěného P v odtoku ze zemědělských ploch (Vadas et al. 2005), a to především pro agro-environmentální ohodnocení náchylnosti půd k potenciálnímu odnosu P, například v podobě místního P indexu (Buczko et Kuchenbuch 2007). Výsledky takzvaných environmentálních metod (extrakce P vodou, oxalátová metoda, využití iontoměničů nebo adsorbce na hydroxidy Fe) dosahují vyšší korelace s koncentrací rozpuštěného P v odtoku z půdy (Vadas et al. 2005), avšak pro agro-environmentální ohodnocení odnosu P jsou dostupnější údaje z klasických agronomických metod (Buczko et Kuchenbuch 2007). Oxalátová metoda je často používána pro výpočet stupně saturace půdy fosforem (McDowell et Sharpley 2001, Davis et al. 2005), a jak ukázali Vadas et al. (2005), určení tohoto stupně saturace P se jeví jako nejuniverzálnější agro-environmentální metoda pro odhad rozpuštěného P v odtoku. Metodu Mehlich 3 je možné k výpočtu tohoto saturačního stupně také využít (Maguire et Sims 2002), protože se v této metodě rovněž extrahují amorfní hydroxidy Al a Fe. Sekvenční frakcionace P jsou vědeckými metodami, které umožňují získat údaje o různých formách P.

Jejich výhodou je, že stanovují množství a zastoupení forem anorganického i organického P, které mohou hrát rozdílnou roli v P cyklu.

Organicky vázaný P je většinou málo přístupný, ale může tvořit 20% až 80% z celkového P v půdě (Brady et Weil 2002). Díky mineralizaci je také součástí koloběhu P v půdě (Sharpley 1995). Bylo zjištěno, že některé organické sloučeniny P jsou v půdě velmi mobilní (Berg et Joern 2006) a aplikace organických hnojiv může způsobit zvýšení potencionálního odnosu P z povodí (Davis et al. 2005). Zastoupení organicky vázaného P v odnosu z půd se zdá být poměrně významné (McDowell et al. 2001), nicméně znalost mechanismů uvolňování organických forem do prostředí je omezená (Turner et al. 2007). Ohodnocením zastoupení organicky vázaného P v daných složkách povodí a v hlavních transportních cestách by mělo pomoci k objasnění těchto mechanismů a jejich významu v ekosystémech (Sharpley et al. 1995). Většina studií se zabývá ohodnocením odnosu rozpuštěného anorganického P agronomickými nebo environmentálními testy, a to zvláště pro využití odhadu potencionálního odnosu P (např. McDowell et Sharpley 2001b, Maguire et Sims 2002, Vadas et al. 2005 a Horta et Torrent 2007), ale tyto půdní testy (Mehlich 3, extrakce vodou, oxalátová metoda apod.) neposkytují informaci o P vázaném v organických složkách, protože nerozlišují mezi jednotlivými formami P, pouze extrahují určitý podíl P z půdy. Naproti tomu frakcionační metody tuto informaci částečně poskytují, i když zde může docházet k podhodnocení organického P (Golterman 2001). Golterman (2001) také uvedl výhody využití komplexace chelatačních činidel jako je EDTA s vazebnými kovy pro P a zlepšením výsledků při frakcionaci organického P. Metoda ^{31}P MNR je schopna kvalitativně určit některé organické sloučeniny P a jejím využitím by bylo možné alespoň z části objasnit mobilitu organického P v prostředí (Turner et al. 2007).

V rámci odnosu P z půd do vod jsou důležité jak povrchové tak i podpovrchové cesty (Gelbrecht et al. 2005). Jejich význam je ale v prostoru a čase odlišný. Zatímco podpovrchový odtok je charakterizován spíše rozpuštěnými formami P a relativně stabilním odtokem během roku, množství a složení P u povrchového odtoku je více závislé na vegetačním krytu a srážkových událostech (Correll et al. 1999). Soubor faktorů ovlivňující tyto ztráty je velký, tudíž samotný stav P v půdě stanovený libovolnou metodou nemůže efektivně odrážet riziko jeho potenciálního odnosu do povrchových vod (Sharpley et al. 2001). Pro studium těchto transportů P se nejčastěji využívá kontinuálního měření v terénu (Haygarth et al. 1998, Turner et Haygarth 2000) a polních experimentů (Preedy et al. 2001, Owens et Shipitalo 2006, McDowell et Sharpley 2003).

Pro studii mobility fosforu v povodí by bylo vhodné použít frakcionační metodu podle Psenner et Puscko (1988), a to jak pro stanovení P v půdě, tak i sedimentech vodních toků

a nádrží v povodí. Použití metody ^{31}P MNR by zpřesnilo zastoupení organických sloučenin P a jejich distribuci v půdě a sedimentech. Ohodnocení odnosu P z půd v povodí by vyžadovalo měření podpovrchového a povrchového odtoku například pomocí vhodně nastaveného experimentu, nebo alespoň určením potenciaálního odnosu P z půd. Například pomocí stupně saturace půdy fosforem, v souvislosti s vhodným erozním modelem (Bechmann et Deelstra 2006). Tyto údaje by měli být doplněny i o formy P ve vodním toku v povodí např. metodou podle Kopáček et Hejzlar (1991). Použití všech těchto metod a postupů však vždy závisí na zaměření dané studie a jejích možnostech.

5. Závěry

Mobilita P v povodí je řízena nejen jeho obsahem v půdě, ale především souborem faktorů, které rozhodují o jeho množství v dalších složkách povodí (rostliny, podzemní voda) a velikosti transportu mezi nimi (mineralizace, hydrologické dráhy). Vyhodnocení těchto faktorů společně se stanovením P v půdě by mělo být základem jeho studia v tomto prostředí.

Vhodný postup pro sledování transportu P v rámci povodí by měl zahrnovat především: **(1)** Stanovení hlavních anorganických, ale i organických forem P v půdě. **(2)** Ohodnocení sorpčních vlastností půdy, a to především množství sorpčních míst a množství desorbovatelného P. **(3)** Získání informací o zemědělské aktivitě v povodí (typ obhospodařování, aplikace hnojiv apod.). **(4)** Ohodnocení transportních cest pro odnos P z půd do povrchových vod, např. pomocí vhodně nastaveného experimentu či kampaňového terénního měření, které by zahrnovaly také kvantitativní i kvalitativní ohodnocení anorganického P i organicky vázaného P a vyhodnocení odnosu za velkých srážkových událostí. **(5)** Zjištění místních hydrologických podmínek ovlivňující tento transport (srážky, morfologie území, apod.). **(6)** Ohodnocení forem anorganického i organického P v povrchových vodách a jejich sedimentech, stejně tak jako jejich hlavních vazebných složek.

Použití metod pro stanovení P v povodí se odvíjí od potřeb dané studie. Pro stanovení všech hlavních forem P i různě vázaného organického P v půdách i sedimentech mají frakcionační metody jasné přednosti. Pro ohodnocení odtoku rozpuštěného P z půd je vhodné využití oxalátové metody a stupně saturace půdy P. Ve studii mobility P v povodí by nemělo být opomenuto stanovení rozpuštěných a partikulovaných forem P v povrchových tocích. Znalosti o organických sloučeninách P a jejich chování v povodí jsou omezené a použití metody jaderné magnetické rezonanční spektroskopie (NMR) by přispělo ke zlepšení těchto znalostí o organickém P v povodí i celých ekosystémech.

Citovaná literatura

- Ahl T. (1988): Background yield of phosphorus from drainage area and atmosphere: An empirical approach. *Hydrobiologia* 170: 35–44.
- Ahlgren J., Reitzel K., Danielsson R., Gogoll A. et Rydin E. (2006): Biogenic phosphorus in oligotrophic mountain lake sediments: Differences in composition measured with NMR spectroscopy. *Water Research* 40: 3705-3712.
- Anderson D.A., Glibert P.M. et Burkholder J.M. (2002): Harmful algal blooms and eutrophication: Nutrient sources, composition, and consequences. *Estuaries* 25: 562-584.
- Bechmann M. E. et Deelstra J. (2006): Source areas of Phosphorus transfer in an agricultural catchment, south-eastern Norway. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section Soil and Plant Science* 56: 292-306.
- Beneš S. (1993): Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí, I. část. MZe ČR, Agrospoj Praha.
- Beneš S. (1994): Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí, II. část. MZe ČR, Agrospoj Praha.
- Bennett E. M., Carpenter S. R. et Caraco N. F. (2001): Human Impact on Erodable Phosphorus and Eutrophication: A Global Perspective. *Bioscience* 51: 227-234
- Berg A. S. et Joern B. C. (2006): Sorption dynamics of organic and inorganic phosphorus compounds in soil. *J. Environ. Qual.* 35: 1855-1862.
- Bernot M. J., Tank J. L., Royer T. V. et David M. B. (2006): Nutrient uptake in streams draining agricultural catchments of the midwestern United States. *Freshwater Biology* 51: 499–509.
- Borovec J. et Hejzlar J. (2001): Phosphorus fractions and phosphorus sorption characteristics of freshwater sediments and their relationship to sediment composition. *Arch. Hydrobiologie* 151: 687-703.
- Brady N. C. et Weil R. R. (2002): *The Nature and Properties of Soils*, thirteenth edition. Pearson Education Ltd. New Jersey, 960 pp.
- Buczko U. et Kuchenbuch R. O. (2007): Phosphorus indices as risk-assessment tools in the U.S.A. and Europe- a review. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 170: 445-460.
- Carpenter S.R., Caraco N.F., Correll D.L., Howarth R.W., Sharpley A.N. et Smith V.H. (1998): Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecological Applications* 8: 559–568.

- Correll D. L., Jordan T. E. et Weller D. E. (1999): Transport of nitrogen and phosphorus from Rhode River watersheds during storm events. *Water resources research* 35: 2513-2521.
- Davis R. L., Zhang H., Schroder J. L., Wang J. J., Payton M. E. et Zazulak A. (2005): Soil characteristics and Phosphorus Level Effect on Phosphorus Loss in Runoff. *J. Environ. Qual.* 34: 1640-1650.
- Froelich P. N. (1988): Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: A primer on the phosphate buffer mechanism. *Limnol. Oceanogr.* 33: 649-668.
- Fuhrman J. K., Zhang H., Schroder J. L. and Davis R. L. (2005): Water-Soluble Phosphorus as Affected by Soil to Extractant Ratios, Extraction Times, and Electrolyte. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 36: 925–935.
- Gächter R. et Müller B. (2003): Why the phosphorus retention of lakes does not necessarily depend on the oxygen supply to their sediment surface. *Limnol. Oceanogr.* 42: 929-933.
- Gelbrecht J., Lengsfeld H., Pöthig R., Opitz D. (2005): Temporal and spatial variation of phosphorus input, retention and loss in a small catchment of NE Germany. *Journal of Hydrology* 304: 151–165.
- Golterman H. L. (2001): Fractionation and Bioavailability of Phosphates in Lacustrine Sediments: a Review. *Limnetica* 20: 15-29.
- Griffin T. S., Honeycutt C. W. et He Z. (2003): Changes in Soil Phosphorus from Manure Application. *Soil Sci. Am. J.* 67:645-653.
- Haygarth P. M., Hepworth L. et Jarvis S. C. (1998): Forms of phosphorus transfer in hydrological pathways from soil under grazed grassland. *European Journal of Soil Science* 49: 60-72.
- Heathwaite A. L., Griffiths P., Haygarth P. M., Jarvis S. C. & Parkinson R. I. (1997): Phosphorus loss from grassland soils: implications of land management for the quality of receiving waters. In: *Freshwater Contamination*, pp 177–186. Proc Rabat Symp April–May 1997, IHAS Publ. No. 243.
- Heathwaite L., Sharpley A. N. et Bechmann M. (2003): The conceptual basis for a decision support framework to assess the risk of phosphorus loss at the field scale across Europe. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 166: 1-12.
- Heathwaite L., Haygarth P., Matthews R., Preedy N. et Butler P. (2005): Evaluating Colloidal Phosphorus Delivery to Surface Waters from Diffuse Agricultural Sources. *J. Environ. Qual.* 34: 287–298.
- Hieltjes A. H. et Lijkma L. (1980): Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments. *J. Environ. Qual.* 9: 405-407. Cit. in Golterman (2001).

- Holtan, H., Kamp-Nielsen L. et Stuanes A. O. (1988): Phosphorus in soil, water and sediment: an overview. *Hydrobiologia* 170: 19–34.
- Horta M. C. et Torrent J. (2007): The Olsen P method as an agronomic and environmental test for predicting phosphate release from acid soils. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 77: 283-292.
- House W. A. (2003): Geochemical cycling of Phosphorus in rivers. *Applied Geochemistry* 18: 739-748.
- Chang S. C. et Jackson M. L. (1957): Fractionation of soil phosphorus. *Soil. Sci.* 84: 133-144. Cit. in Golterman (2001).
- Chardon W. J. (2000): Phosphorus Extraction with Iron Oxide-Impregnated Filter Paper (Pi test). In: Pierzynski (ed). *Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters.* Southern Cooperative Series Bulletin No. # 396.
- Jackson M. L. (1958): *Soil chemical analysis.* Englewood Cliffs, Prentice Hall. 498pp. Cit in Golterman (2001).
- Jarvie H. P., Withers P. J. A. et Neal C. (2002): Review of robust measurement of phosphorus in river water: sampling, storage, fractionation and sensitivity. *Hydrology and Earth System Science* 6: 113-132.
- Klement V. (2005a): Výsledky agrochemického zkoušení zemědělských půd za období 1999–2004. Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský. Brno.
- Klement (2005b): Porovnání vývoje agrochemických vlastností půd za období 1993–1998 a 1999–2004. Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský. Brno.
- Kopáček J. et Hejzlar J.(1991): Semimikrostanovení rozpuštěného reaktivního a veškerého fosforu ve vodách. *Hydrochémia.* Bratislava.
- Kopáček J., Procházková L., Hejzlar J. et Blažka P. (1997): Trends and seasonal patterns of bulk deposition of nutrients in the Czech Republic. *Atmospheric Environment* 31: 797-808.
- Kopáček J., Borovec J., Hejzlar J., Ulrich K., Norton S. et Amirbahman A. (2005): Aluminium Control of Phosphorus Sorption by Lake Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 39: 8784-8789.
- Kuo (1996): Phosphorus. In: Bartels J. M. et Bigham J. M. (eds). *Methods of Soil Analysis, Part 3 Chemical Methods,* Soil Science Society of America, Inc. USA.
- Lake B. A., Coolidge K. M., Norton S. A. et Amirbahman A. (2007): Factors contributing to the internal loading of phosphorus from anoxic sediments in six Maine, USA, lakes. *Science of the Total Environment* 373: 534-541.
- McDowell R. W. et Sharpley A. N. (2001a): Soil phosphorus fractions in solution: influence of fertiliser and manure, filtration and method of determination. *Chemosphere* 45: 737-748.

- McDowell R. W. et Sharpley A. N. (2001b): Approximating Phosphorus Release from Soils to Surface Runoff and Subsurface Drainage. *J. Environ. Qual.* 30: 508-520.
- McDowell R. W. et Sharpley A. N. (2003): Phosphorus solubility and release kinetics as function of soil test P concentration. *Geoderma* 112: 143-154.
- McDowell, R. W., Sharpley, A. N., Condron, L. M., Haygarth, P. M., and Brookes, P. C. (2001): Processes controlling soil phosphorus release to runoff and implication for agricultural management. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 59: 269-284.
- Maguire R. O. et Sims J. T. (2002): Soil Testing to Predict Phosphorus Leaching. *J. Environ. Qual.* 31: 1601-1609.
- Maguire R. O., Edwards A. C., Sims J. T., Kleinman P. J. A. et Sharpley A.N. (2002): Effect of Mixing Soil Aggregates on the Phosphorus Concentration in Surface Waters. *J. Environ. Qual.* 31: 1294-1299.
- Mallarino A. P. (2003): Field Calibration for Corn of the Mehlich-3 Soil Phosphorus Test with Colorimetric and Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy Determination Methods. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68: 1928–1934.
- Motavalli P. P. et Miles R. J. (2002): Soil phosphorus fractions after 111 years of animal manure and fertilizer applications. *Biol Fertil Soils* 36: 35-42.
- Murphy I. et Riley J. P. (1962): A modified single-solution method for determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 27: 31-36. Cit in Jarvie et al. (2002).
- Neal C., Neal M. et Wickham H. (2000): Phosphate measurement in natural waters: two examples of analytical problems associated with silica interference using phosphomolybdic acid methodologies. *The Science of the Total Environment* 251/252: 511-522.
- Owens L. B. et Shipitalo M. J. (2006): Surface and subsurface phosphorus losses from fertilized pasture systems in Ohio. *J. Environ. Qual.* 35: 1101-1109.
- Persson G. (2001): Phosphorus in Tributaries to Lake Mälaren, Sweden: Analytical Fractions, Anthropogenic Contribution and Bioavailability. *Ambio* 30: 486-495.
- Pierzynski G. M. et Sharpley A. N. (2000): Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters: Introduction. In: Pierzynski (ed). *Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters*. Southern Cooperative Series Bulletin No. # 396.
- Pitter P. (1999): *Hydrochemie*. Vydavatelství VŠCHT, Praha, 568pp.
- Pote D.H., Daniel T.C., Sharpley A.N., Moore P.A., Jr., Edwards D.R. a Nichols D.J. (1996): Relating extractable soil phosphorus to phosphorus losses in runoff. *Soil Science Society of America Journal*, 60: 855–859.

- Pote, D.H., Daniel T.C., Nichols D.J., Moore P.A. Jr., Miller D.M. and Edwards D.R.(1999): Seasonal and soil-drying effects on runoff phosphorus relationships to soil phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63:1006–1012.
- Preedy N., McTiernan K., Matthews R., Heatwaite L. et Haygarth P. (2001): Rapid Incidental Phosphorus Transfers from Grassland. *J. Environ. Qual.* 30: 2105-2112.
- Psenner R. et Poscko R. (1988): Phosphorus fractionation: advantages and limits of the method for the study of sediment P origins and interactions. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.* 30: 43-49. Cit in: Borovec et Hejzlar (2001).
- Reitzel K., Ahlgren J., DeBrabandere H., Waldebäck M., Gogoll A., Tranvik L. et Rydin E. (2007): Degradation rates of organic phosphorus in lake sediment. *Biogeochemistry* 82: 15-28.
- Richey J. E. (1983): The phosphorus cycle. In: Bolin B. et Cook R. B. (eds.). *The major biogeochemical cycles and their interactions*, SCOPE 21. Stockholm. (<http://www.icsu-scope.org>, 8.12.07).
- Ron Vaz M. D., Edwards A. C., Shand C. A. et Cresser M. S. (1993): Phosphorus fractions in soil solution: Influence of soil acidity and fertiliser additions. *Plant Soil* 148: 175–183.
- Self-Davis M.L., Moore P.A. Jr., Joern B.C. (2000): Determination of Water- and/or Dilute Salt-Extractable Phosphorus. In: Pierzynski (ed). *Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters*. Southern Cooperative Series Bulletin No. # 396.
- Serrano L., Reina M., de Verd E., Toja J. et Golterman H. L. (2000): Determination of the sediment phosphate composition by the EDTA method of fractionation. *Limnetica* 19: 199-204.
- Sharpley A. N., Chapra, S. C., Wedepohl R., Sims J. T., Daniel T. C., Reddy K. R. (1994): Managing agricultural phosphorus for protection of surface waters: Issues and options. *Journal of Environmental Quality* 23: 437-451.
- Sharpley A. N. (1995): Soil phosphorus dynamics: agronomic and environmental impacts. *Ecological Engineering* 5: 261-279.
- Sharpley A. N., Hedley M. J., Sibbesen E., Hillbricht-Ilkowska A., House W. A. et Ryszkowski L.(1995): Phosphorus Transfers From Terrestrial To Aquatic Ecosystems. In: Tiessen H. (ed.) *Phosphorus in the Global Environment*, SCOPE 54. John Wiley & Sons Ltd. (<http://www.icsu-scope.org>, 8.12.07).
- Sharpley A. N. (2000): Bioavailable Phosphorus in Soil. In: Pierzynski (ed). *Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters*. Southern Cooperative Series Bulletin No. # 396.

- Sharpley A. N., McDowell R. W. et Kleinman P. J. A. (2001): Phosphorus loss from land to water: integrating agricultural and environmental management. *Plant and Soil* 237: 287–307.
- Sharpley A. N., Daniel T., Sims T., Lemunyon J., Stevens R. et Parry R. (2003): *Agricultural Phosphorus and Eutrophication, Second Edition*. United States Department of Agriculture, Agriculture Research Service.
- Shoumans O. F. (2000): Determination of the Degree of Phosphate Saturation In Non-Calcareous Soils. In: Pierzynski (ed). *Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters*. Southern Cooperative Series Bulletin No. # 396.
- Sims J. T. (2000): Soil Test Phosphorus: Mehlich 3. In: Pierzynski (ed). *Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters*. Southern Cooperative Series Bulletin No. # 396.
- Sims J. T. (2000): Soil Test Phosphorus: Olsen P. In: Pierzynski (ed). *Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters*. Southern Cooperative Series Bulletin No. # 396.
- Sims J. T. (2000): Soil Test Phosphorus: Bray and Kurtz P-1. In: Pierzynski (ed). *Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters*. Southern Cooperative Series Bulletin No. # 396.
- Steward J. W. B. et Sharpley A. N. (1987): Controls of dynamics of soil and fertilizer phosphorus and sulphur. In: Follet R. F., Steward J. W. B. et Cole C. V. (eds). *Soil Fertility and Organic Matter as Critical Components of Production*. SSSA Spec. Pub. 19. Am. Soc. Agron., Madison ,WI. Cit. in Sharpley (1995).
- Stevenson F.J. (1986): *Cycles of Soil Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients*. A Wiley-Interscience Publication, 380pp.
- Styles D. and Coxon C., 2006. Laboratory drying of organic-matter rich soils: Phosphorus solubility effects, influence of soil characteristics, and consequences for environmental interpretation.
- Šantrůčková H., Vrba J., Pícek T. et Kopáček J. (2004): Soil biochemical activity and phosphorus transformations and losses from acidified forest soils. *Soil Biology & Biochemistry* 36:1569-1576.
- Turner B. J. et Haygarth P. M. (2000): Phosphorus Forms and Concentrations in Leachate under Four Grassland Soil Types. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 64: 1090-1099.
- Turner B. L., Condon L. M., Richardson S. J., Peltzer D. A. et Allison V. J. (2007): Soil Organic Phosphorus Transformations During Pedogenesis. *Ecosystems* 10: 1166–1181.

- Vadas P. A., Kleinman P. J. A., Sharpley A. N. and Turner B. L. (2005): Relating Soil Phosphorus to Dissolved Phosphorus in Runoff: A Single Extraction Coefficient for Water Quality Modeling. *J. Environ. Qual.* 34: 572–580.
- Vitousek P.M., Chadwick O.A., Crews T.E., Fownes J.H., Hendricks D.M., Herbert D. (1997): Soil and ecosystem development across the Hawaiian Islands. *GSA Today* 7:1–8. Cit in Turner et al. (2007)
- Williams J. D., Jaquet J. M. et Thomas R. L. (1976): Forms of phosphorus in the surficial sediments of lake Erie. *J. Fish. Res. Bd. Can.* 33: 430-439. Cit. in Golterman (2001).
- Zang H., Kovar J. L. (2000): Phosphorus fractionation. In: Pierzynski (ed). *Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters*. Southern Cooperative Series Bulletin No. # 396.