

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Přírodovědecká fakulta



Bakalářská práce

**Hliník v povodí šumavských jezer – mobilita, toxicita  
a možnosti stanovení**

Marie Nováková

Vedoucí práce: RNDr. Jiří Kaňa, PhD.

České Budějovice, duben 2009

Nováková M. (2009): Hliník v povodí šumavských jezer – mobilita, toxicita a možnosti stanovení.

[Aluminium in the catchments of the Bohemian forest lakes- mobility, toxicity, and determination, bachelor thesis] 41 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 hliníku v šumavských jezerech a jejich povodí.

Annotation:

Based on the literature review, this work describes recent knowledge about mobility and behaviour of aluminium in the Bohemian Forest lakes and their catchments.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala 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 7. května 2009

Marie Nováková

#### Poděkování:

Ráda bych poděkovala především svému školiteli Jirkovi Kaňovi za jeho ochotu, pomoc a volný čas, který mi obětoval. Dále bych chtěla poděkovat všem z Hydrobiologického ústavu a katedry Biologie ekosystémů v Českých Budějovicích, kteří mi pomohli při řešení některých problémů v mé práci, také Petru Rajlichovi a Janu Šímovi. V neposlední řadě děkuji Tomáši Peroutkovi za poskytnutí zázemí, techniky a velké podpory při psaní.

# Obsah

<b>1. Úvod a cíle práce</b> .....	5
<b>Literární rešerše</b> .....	7
Koloběh hliníku v životním prostředí .....	7
Formy hliníku .....	9
Hliník v půdním prostředí .....	11
2.1.1. Původ hliníku v půdách .....	11
2.1.2. Mechanismus transportu hliníku v půdách .....	11
2.1.3. Škodlivý vliv hliníku v půdách .....	14
2.1.4. Půdní poměry v povodí jezer .....	16
Hliník ve vodě .....	18
2.4.1 Hliník v šumavských jezerech .....	21
2.4.2 Škodlivý vliv hliníku ve vodě .....	23
Stanovení hliníku v povodí .....	25
2.1.5. Stanovení hliníku v půdě .....	25
2.1.6. Stanovení hliníku ve vodě .....	26
2.1.7. Konečné stanovení hliníku .....	27
<b>3. Diskuse</b> .....	29
<b>4. Závěry</b> .....	32
<b>5. Literatura</b> .....	33

## 1. Úvod a cíle práce

Hlavním důvodem, proč se hliník stal středem zájmu mnoha studií a proč má velký význam zkoumat dopodrobna jeho chemismus, je skutečnost, že jeho určité formy jsou toxické pro živé organismy.

Hliník je prvek, který se v horninách a půdách běžně vyskytuje, je dokonce jedním z nejvíce zastoupených. Primárním zdrojem Al pro ekosystém je půda a její minerály. Hliník se z půdy za pomoci řady procesů dostává do vodného roztoku a díky němu pak i k organismům. Avšak kvůli malé rozpustnosti hliníku (May a kol., 1979) a pomalé rozpouštěcí kinetice (Bloom, 1983) jsou veliké zásobníky Al ve skutečnosti nedostupné pro biochemické reakce. Za silně kyselých nebo naopak silně alkalických podmínek, či při větší přítomnosti ligandů nebo celkově jeho zvýšené koncentraci může být hliník uvolněn do vodního prostředí (Driscoll, 1990).

Před 10 000 lety bylo území dnešní Šumavy pokryto ledovcem. Po roztátí ledovců se kary naplnily vodou a vzniklo tak 8 jezer: Černé, Čertovo, Prášílské, Roklanské, Plešné, Laka, Malé a Velké Javorské. V těchto jezerech došlo ke zvýšení koncentrací hliníku v důsledku acidifikace, která dosáhla svého maxima v 80. letech minulého století. Dálkovým transportem se do jejich povodí dostaly sloučeniny dusíku a síry antropogenního původu. Během devadesátých let se kyselé depozice postupně snižovaly. Současné depozice síranů a amoniaku jsou srovnatelné s úrovní na počátku 20. Století. Depozice dusičnanů odpovídají stavu v polovině šedesátých let. Tyto změny v kyselých srážkách vedly k částečnému ozdravení šumavských jezer (Kopáček a Vrba, 2006; Kopáček a kol., 1998a).

Mnohé významné procesy, které probíhají v povodí zotavujících se šumavských jezer nebo přímo v nich, úzce souvisí s hliníkem. Moje práce se proto formou literárního přehledu zabývá problematikou chování a transportu hliníku v povodí a rozebírá příslušné analytické metody k jeho stanovení. Cílem literárního přehledu je (i) najít podklady pro hypotézu, že svrchní organické vrstvy acidifikovaných půd v povodích šumavských jezer mohou obsahovat významné množství Al v přístupných formách pro organismy, který může být navíc významný i z hlediska bilance přísunu Al z povodí do jezera. Dále (ii) provést zhodnocení metod stanovení Al a jeho forem v půdě a na základě tohoto zhodnocení (iii) navrhnout vhodný postup pro sledování transportu Al v půdním prostředí v rámci celého povodí.

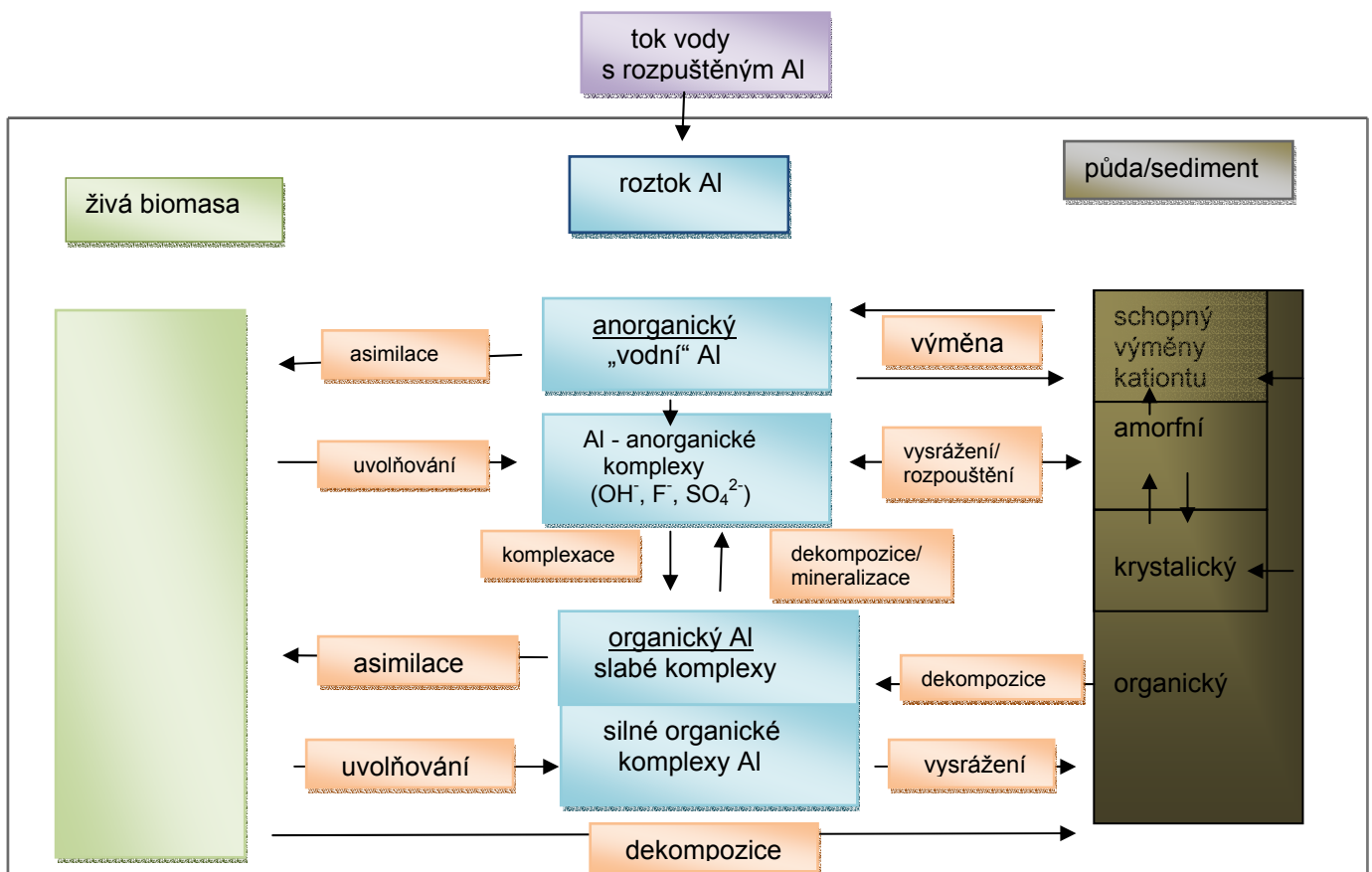
Tato práce by měla přispět k pochopení významu hliníku a negativního vlivu jeho určitých forem na životní prostředí. Měla by pomoci odhalit nejasnosti, popřípadě mezery v dosavadním poznání. Porozumění chemismu hliníku a jeho chování je také důležité pro management Národního parku Šumava. Shrnutí poznatků v této práci může pomoci například při tvorbě plánu péče. „Neodborníkům“ přinese cenný vědomostní dílek do velké a složité skládky problémů Šumavského národního parku.

## 2. Literární rešerše

### 2.1 Koloběh hliníku v životním prostředí

Hliník je 3. nejrozšířenější prvek v zemské kůře - 8.13 % hmot. (Golub a kol., 1996). Je součástí velkého množství minerálů a hornin. Jeho zastoupení v některých známých minerálech a horninách je následující: Nejméně se ho nachází v břidlici (7.8 - 8.2 % Al), pískovci (2.5 - 4.2 %), vápenci (0.4 - 1.3%) (Green, 1959). Nejvíce v jílu a druhotně odvozených minerálech, kde se obsah Al pohybuje v rozmezí od 3% (glaukonit) až po 45% (böhmit) (Hem, 1978).

Koloběh hliníku v životním prostředí nebyl ještě kvantitativně popsán a ani nejsou doposud jasné všechny procesy, které se na jeho transportu podílejí, jsou však k dispozici schematická znázornění, jako např. na obr. 1.



**Obr. 1** Schématické znázornění cyklu Al: V životním prostředí dochází k transportu Al mezi třemi zásobníky (pools): živá biomasa, roztok a půda/sediment. Mezi těmito zásobníky dochází k řadě interakcí, které regulují koncentraci Al. (převzato od Driscoll, 1990)

Primárním zdrojem Al pro vodní a terestrický ekosystém je půda a její minerály. Hliník se z půdy za pomoci řady procesů dostává do vodného roztoku a díky němu pak i do živé biomasy. V litosféře je Al v největší míře navázán na krystalické silikáty, ty tvoří jeho obrovské zásobníky. Díky jeho malé rozpustnosti (May a kol., 1979) a pomalé rozpouštěcí kinetice (Bloom, 1983) jsou tyto veliké zásobníky Al ve skutečnosti nedostupné pro biochemické reakce. Za určitých podmínek (pokles pH, zvýšená přítomnost ligandů, atd.) může být Al uvolněn do vodního prostředí. Dále pak může být uvolněn při vzniku půdy, kdy jsou krystalické silikáty rozkládány, avšak jen malá část Al pocházející z tohoto rozkladu se pak může účastnit biochemických procesů (Exley, 2003). K tvorbě tohoto Al zbaveného silikátu (v literatuře označovaného jako free sediment/soil pool Al nebo nonsilicate bound Al;  $Al_{NSB}$ ) (McKeague a kol., 1971) dochází při zvětrávání hlinítokřemičitanů organickými roztoky a  $H_2CO_3$  nebo hydrolyzou (Johnson, 1984). Pak se může zpětně z roztoku, ve kterém je rozpuštěný Al vysrážet amorfni Al hydroxid (Johnson a kol. 1981) nebo křemičitan (Farmer a kol., 1980).

Půdní Al se může zachytit na nabitěm povrchu organické hmoty (Bloom a kol., 1979; Cronan a kol., 1986) nebo na jílovitých minerálech (McBride a Bloom, 1977). S organickou hmotou může být Al spjat také pomocí mikrobiální/rostlinné transformace (Messenger, 1975). Al může být také formován vysrážením organických roztoků uvnitř půdy (Schnitzer a Skinner, 1963a). Mechanismus řídicí vodní a biologickou koncentrací Al není zcela jasný. Je ale zřejmé, že vodní Al má původ v právě v tomto  $Al_{NSB}$ . Do vody se může dostat díky kationtovým výměnám, které běžně probíhají mezi vodným a půdním prostředím. Nebo došlo k jeho vyplavení z amorfni minerální fáze či k dekompozici/mineralizaci organické hmoty (Driscoll, 1990). Zvýšené koncentrace dostupného Al v prostředí jsou toxické pro různé organismy (Foy, 1974; Driscoll a kol., 1980; Pavan a kol., 1982; Gensemer, 1999).

Chemicky a biologicky nejdostupnější formou je rozpuštěný Al (Driscoll, 1990). Al je vysoce hydrolyzovatelný kov a při pH v neutrálním rozmezí (6.0- 8.0) relativně nerozpustný (Stumm a Morgan, 1970; May a kol., 1979). V kyselém prostředí (pH <6) či v alkalickém prostředí (pH > 8), případně v přítomnosti komplexotvorných ligandů, se zvyšuje rozpustnost Al. Rozpuštěný Al je přístupnější pro biogeochemické transformace. V hydratované formě se Al pojí s různými anorganickými (například  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ) nebo organickými ligandy. Rozsah komplexace závisí na dostupnosti Al v půdě/sedimentu, na pH roztoku, koncentracích komplexotvorných ligandů, iontové síle a teplotě. Rozpuštěný Al může být



zase přemístěn zpátky do půdního/sedimentárního zásobníku nebo může být přijat živou biomasou (Driscoll, 1990).

Biologický cyklus Al je kvantitativně nevýznamný. Neexistuje žádný důkaz esenciálnosti hliníku, není živinou ani pro rostliny ani pro zvířata (Exley, 2003), a proto se obvykle v živé hmotě neakumuluje. Například Hutchinson (1945) zjistil, že hmotnostní koncentrace Al v suchozemských rostlinách a zvířatech je velice nízká (jen 0,002%, resp. 0,00005%). Wood (1985) se domnívá, že živinou se pro organismus během biochemické revoluce mohl stát takový prvek, který byl zastoupen v zemské kůře a byl rozpustný za anaerobních podmínek, jaké panovaly na Zemi před 4 miliardami let. Ačkoliv je Al přítomen v zemské kůře, byl pravděpodobně velice nerozpustný za podmínek, které vedly ke vzniku života, a pravděpodobně tak nebyl dostupný pro transport do primitivních anaerobních bakterií. Nejspíš proto se většina organismů neadaptovala na zvýšenou koncentraci biodostupného Al a nemůže přežít jeho velkou vnitrobuněčnou akumulaci. Exley (2003) navíc tvrdí, že hliník se v minulosti nedostával do životního prostředí v takovém množství, jako je tomu v současné době. Za hlavního původce uvolňování většího množství hliníku do životního prostředí považuje aktivity člověka, které mohou sekundárně způsobit navýšení celkového obsahu hliníku v jeho biogeochemickém cyklu.

Nicméně, některé organismy přesto asimilují limitovaná kvanta Al. Existují dokonce rostliny akumulující vysoké koncentrace Al (Chenery, 1948; Foy, 1974). Například Chenery (1948) našel 1821 druhů rostlin, které v sušině listů obsahují více než 0,1% Al. Hliník se obecně nejvíce nachází v buněčné stěně rostlinných buněk (Miyasaka a kol., 2007)

## **2.2. Formy hliníku**

Hliník se v půdě, půdním roztoku i ve vodě vyskytuje v různých formách (speciacích). Termín speciace je zde použit ve významu metodického postupu, který má za cíl rozlišit, případně stanovit koncentrace fyzikálně chemických forem prvku (Al), v nichž se ve studovaném vzorku nachází. Využívá se zde rozdílných fyzikálně chemických vlastností sloučenin Al, jako je rozpustnost a extrahovatelnost různými rozpouštědly, afinita k chemicky identifikovaným fázím nebo různá reaktivita těchto forem k selektivním reagensům. Přitom je třeba počítat s tím, že Al je ve vzorku distribuován nerovnoměrně v závislosti na jeho afinitě k individuálním složkám matrice. Speciační analýza Al pak odpovídá na otázku v jakých formách je Al ve vzorku přítomen, jak je vázán na pevné fázi a za jakých podmínek lze očekávat jeho uvolnění do přírodního prostředí (Borovec, 2000).

Je důležité odlišovat jednotlivé formy hliníku, jejich klasifikace slouží k interpretaci výzkumu a porovnání jednotlivých experimentů. Pro lepší přehled byly zavedeny ustálené výrazy, které se ale mohou v jednotlivých zdrojích lišit. Navíc se často jednotlivé definované formy překrývají. Názvy jednotlivých forem Al byly většinou odvozeny od analytických metod, které vedou k jejich stanovení. V literatuře se nejčastěji setkáváme s pojmy, které shrnují tabulky 1 a 2.

**Tabulka 1.** Přehled forem, které se nejčastěji stanovují ve vodě (Driscoll, 1990; Vrba a kol., 2002; Borůvka, 1999; Drábek, 2003)

zkratka	anglický výraz	forma Al	příklad
Al <sub>T</sub>	total Al	veškerý Al	veškerý Al přítomný ve vzorku stanovitelný danou metodou
Al <sub>part</sub>	particulated Al	partikulovaný Al	Al, který zůstal na filtru o porozitě 0,4μm, Al-OH komplexy, Al-hydroxooxidy, koloidní Al, jílové částice
Al <sub>D</sub>	dissolved Al	rozpuštěný Al	všechn Al, který prošel filtrem o porozitě 0,4μm
Al <sub>NL</sub> , Al <sub>O</sub>	non-labile Al, orgnic Al	organicky vázaný Al	nízkomolekulární Al-organické komplexy
Al <sub>L</sub> , Al <sub>i</sub>	labile Al, inorganic Al	anorganický, volný reaktivní Al	sírany, fluoridy, iontový Al

**Tabulka 2.** Přehled forem hliníku, které se nejčastěji stanovují v půdním výluhu (Driscoll, 1990; Vrba a kol., 2002; Borůvka, 1999; Drábek, 2003)

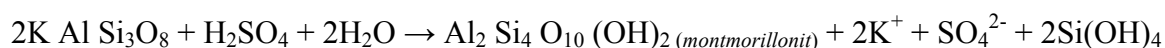
zkratka	anglický výraz	forma Al	příklad
Al <sub>O</sub>	organic Al	organicky vázaný	Al navázaný na nízkomolekulární org.komplexy Al-Org = [AlOrg] + [AlHOrg]+ Al-nOrg
Al <sub>EX</sub>	exchangeable Al	iontově vyměnitelný Al	Al na půdním sorpčním komplexu
Al <sub>ox</sub>	oxalate extractable Al	Al extrahovatelný šřavelanem	půdní Al ve formě hydroxooxidů, i některé formy organicky vázaného Al
Al <sub>CD</sub>	citrate-dithionite extractable Al	Al extrahovatelný citrátem dithionanu	Al, který není vázaný na křemičitany (oxidy, hydroxidy)
Al <sub>H2O</sub>	water soluble Al	vodou rozpustný Al	Al slabě vázaný, rozpustný ve vodě
Al <sub>p</sub> =Al <sub>pyr</sub>	pyrophosphate extractable Al	Al extrahovatelný Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Al-koloidní, vázaný na humus

## 2.3. Hliník v půdním prostředí

### 2.3.1 Původ hliníku v půdách

Pokud nejsou půdy okyseleny, vyskytuje se v nich Al ve formě nerozpustných sloučenin, které nejsou škodlivé, protože je organismy nedokáží přijmout (Hruška a kol., 2001). Jakmile se ale půdní prostředí okyselí, hliník se velmi rychle rozpouští (Driscoll, 1990). Při vývoji půd, které disponují dobrou porozitou, dochází k mobilizaci Al a k jeho následnému ukládání do jednotlivých půdních horizontů. Mobilní anionty se v roztoku vertikálně přesunují půdou a na ně navázané Al ale i Fe ionty se takto mohou ukládat v různých půdních profilech. Uvolnění mobilních aniontů ve svrchních horizontech půdy, jejich transport a přemístění s navázaným Al a Fe patří mezi jedny z hlavních procesů vývoje půdy (Tomášek, 2000).

Uvolňování hliníku závisí na stupni zvětrávání hlinito-křemičitanů a jílových minerálů a na kyselosti půdního roztoku (Gensmer, 1999). Kyselé depozice způsobily celkové změny v mechanismu zvětrávání. Pokud jsou hlinitokřemičitany vystaveny delšímu působení kyselých srážek, dochází snáze k jejich zvětrávání. Krom toho se ještě snižuje pH půdního roztoku, což vede k dalšímu rozkladu hornin. Příkladem je zvětrávání živce kyselinou sírovou, tato reakce probíhá velice rychle ( $10^{-14,6} \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) a jejími produkty jsou další kyselé sloučeniny (Exley, 2003).



Koncentraci Al v půdním roztoku reguluje pevná fáze, např. nedokonale zkrystalizované vrstvy jílu (Hem a kol., 1978), kaolinit  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , albit  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , anortit  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (Norton, 1976), nekřemičité minerály např. gibbsit  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  (Johnson a kol., 1981; Driscoll a kol., 1984) a jiné, hydroxy-síranové minerály (např. bazalt,  $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ ; alunit,  $\text{KAl}_3\text{OH}(\text{SO}_4)_2$ ; jurbanit  $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Meiwes a kol., 1984)), variscit  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a jiné fosforečnany. Důležitý vliv na koncentraci Al v půdě má organická hmota (Bloom a kol. 1989; Cronan a kol., 1986).

### 2.3.2 Mechanismus transportu hliníku v půdách

K transportu Al v půdě dochází vlivem několika procesů. Jedním z nich je mobilizace Al v důsledku acidifikace, přirozeném i antropogenně indukovaném procesu, kdy se postupně vymývají rozpustné soli, karbonáty, bazické ionty, a poté i  $\text{Al}^{3+}$  (Driscoll, 1990; Borůvka,

1999; Hruška 2001). Vznikají tak kyselé půdy.

Proces acidifikace je silně urychlován vstupy iontů  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{NO}_3^-$  z antropogenních imisí (Kalff, 2001). Adsorpční místa pro ionty  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{NO}_3^-$  v půdě jsou naplněna, a roste koncentrace těchto iontů v půdním roztoku a v odtokové vodě. K vybalancování náboje se ve stejném roztoku nacházejí ionty  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , a  $\text{Al}^{3+}$ . Důsledkem je ztráta bazických kationtů v sorpčním komplexu půd (Hruška, 2001; Samec, 2008).

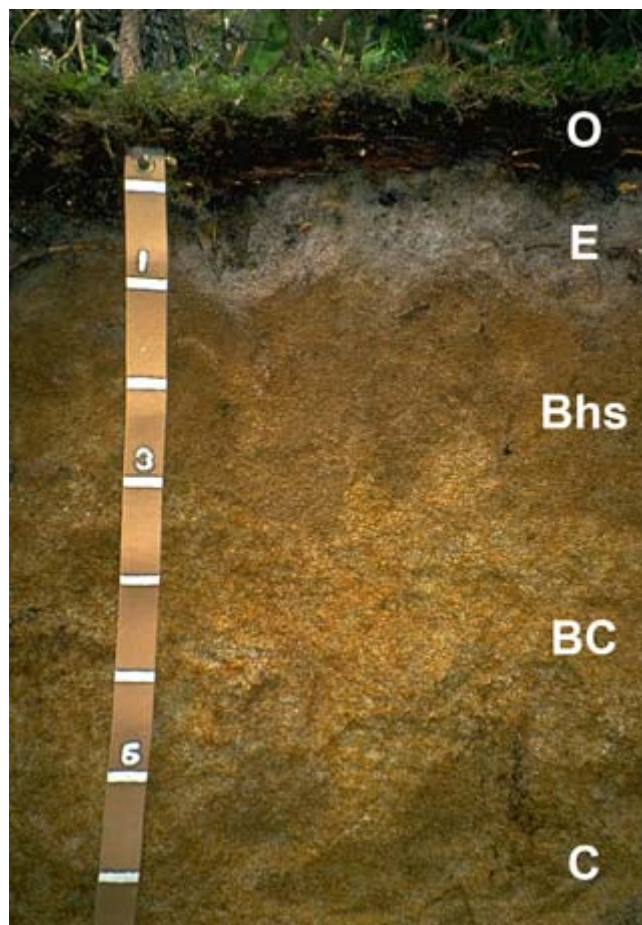
Nejnáchylnější k acidifikaci jsou půdy na přirozeně kyselých stanovištích. Ve většině půd tvoří hlavní zdroj pro sorpční komplex humus, který je schopen vázat bilančně největší zásoby živin. Došlo-li k narušení procesů tvorby humusu a úbytkům v jeho zásobě, staly se půdy i les mnohem citlivější na kyselé vstupy (Samec a kol., 2008). Pokud kyselé vstupy do půdy neustaly, u přirozeně kyselých půd došlo k tomu, že nadbytek  $\text{H}^+$  začal být po vyčerpání dostupných bází neutralizován uvolňováním hliníku ( $\text{Al}^{3+}$ ). Hliník ale není báze, vytváří kyselé meziprodukty, které acidifikaci zvýrazňují (Pitter, 1999).

V severních šířkách ovlivňuje transport Al v půdních profilech z velké míry také proces podzolizace (Driscoll, 1990). Podzolizace je vždy spojena se silně kyselým humusem a se zvětráváním minerálů a hornin komplexotvornými organickými kyselinami (zejména fulvokyselinami) ve velmi kyselém prostředí. Vznikají tak „polo-rozpustné“ organo-minerální komplexy, jejichž mobilita klesá ve spodnějších B horizontech. Tyto horizonty se vyznačují přítomností amorfních složek – humusu, hliníku a železa (Driscoll, 1990). Starší literatura popisuje podzolizaci jako proces, při kterém dochází k mobilizaci Al (Fe) z horních vrstev do spodních vrstev půdních horizontů za pomoci organických kyselin prosakujících ze spadového horizontu lesního patra (Coulson a kol., 1960a; Johnson a Siccama, 1979; DeConnick, 1980). Všechny zmiňované definice se víceméně shodují v tom, že sloučeniny hliníku se hromadí ve spodních částech půdy. Rozcházejí se ale v determinaci chemismu tohoto procesu. Podrobně se tomuto tématu věnují například studie: Giesler a kol. (2000); van Hees (2000); Riise (2000). Tomášek (2000) definuje podzolizaci jako proces, při kterém dochází k hlubokému chemickému rozkladu minerální části půdy především vlivem kyselých humusových látek (fulvokyselin), k uvolnění seskvioxidů ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a jejich přesunu z vrchní části půdy do spodní, kde se hromadí.

V půdním profilu podzolu (obr. 2) tvoří svrchní vrstvu surový humus (O), pod ním následuje vyluhovaný popelavě šedý horizont (E) a dále rezivě až čokoládově hnědý horizont (B) obohacený o oxidy železa a hliníku a o humus. Al se nejvíce zachycuje v půdním horizontu B (Giesler, 2000). To ale nemusí platit vždy, např. Borůvka a kol. (1999) uvádí, že

záleží na půdních reakcích a s nimi související speciaci Al. V tomto horizontu (B) se také nacházejí roztoky zvyšující rozpustnost přírodního Al (OH)<sub>3</sub> (Giesler, 2003)

Z některých studií vyplývá, že aktivita Al<sup>3+</sup> je řízena rovnováhou s Al (OH)<sub>3</sub> v půdním B horizontu (David a Driscoll, 1984). Avšak pozdější studie (Bergren a kol., 1995) přinesly zjištění, že aktivita Al<sup>3+</sup> v silně kyselých minerálních horizontech je řízena komplexotvornými reakcemi s organickou hmotou. Podmínky, za jakých je Al<sup>3+</sup> regulován buď organickou komplexací, nebo Al (OH)<sub>3</sub> nejsou zcela jasné (Bergren a kol., 1995).



**Obr. 2.** půdní profil podzolu, O – vrstva surového humusu, E - vyluhovaný popelavě šedý horizont, Bhs - vrstva obohacená iluviálními organickými látkami a Al a Fe oxidy, BC – rezivohnědá, hlinitopísčité, skeletovitá, snadno rypná zvětralina, C - silně navětralý rozpad horniny (zdroj: University of Utah)

Dále bylo zjištěno, že roli v rozpustnosti a transportu Al, může hrát i CO<sub>2</sub> (Norton a Henriksen, 1983; Reuss a Johnson, 1985, 1986). Za zvýšeného parciálního tlaku CO<sub>2</sub> v půdě

dochází k disociaci  $\text{H}_2\text{CO}_3$  na  $\text{H}^+$  a  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{H}^+$  ionty přispívají k rozpouštění Al a záporně nabitý uhličitanový zbytek se pak spáruje s volným kationtem Al a putuje s ním půdou (Reuss a Johnson, 1985).

Když se půdní roztok s rozpuštěným hliníkem dostane z půdy do povrchové vody, vyrovnává se s atmosferickými podmínkami.  $\text{CO}_2$  odejde formou plynu z vody a hliník zhydrolyzuje/vysráží se. Protože  $\text{H}_2\text{CO}_3$  je slabá kyselina, její zvyšující se koncentrace nesnižují podstatně hodnoty pH. Proto bývá koncentrace mobilizovaného Al za zvýšeného parciálního tlaku  $\text{CO}_2$  relativně nízká (Driscoll, 1990).

Zvýšené koncentrace Al v půdním roztoku bezprostředně souvisí se zvýšenými koncentracemi DOC (Driscoll, 1999). David a Driscoll (1984) pozorovali rozdíly chemismu Al v půdách pod vegetací jehličnanů a listnatých stromů. Roztoky prosakující skrze hrabanku pod jehličnany obsahují větší koncentrace Al než je tomu u listnáčů. Toto obohacení o Al je spojeno s komplexací s organickými roztoky. Také Oulehle a Hruška (2005) ve své porovnávací studii zjistili, že průměrné hodnoty  $\text{Al}_i$  (potenciálně toxického) jsou třikrát vyšší pod porostem smrku ztepilého (*Picea Abies*) než pod porosty buku obecného (*Fagus sylvatica*). Navzdory vysokým koncentracím DOC bylo celkové množství  $\text{Al}_{\text{org}}$  z  $\text{Al}_T$  pod porosty smrků jen 30%. Kdežto pod porosty buku byl podíl  $\text{Al}_{\text{org}}$  z  $\text{Al}_T$  60%.

Studie Davida a Driscolla (1984) a Driscolla a kol. (1985) usuzují, že i organický horizont (O) je důležitý zdroj mobilního Al. Toto zjištění je do jisté míry neslučitelné s tradičním pohledem na vývoj půdy (podzolizaci), když naznačuje, že biocyklus (vegetace, asimilace a mikrobiální dekompozice) jsou důležitým komponentem cyklu Al v lesním ekosystému (Bergren, 1999; Schwesig, 2003). K podobným závěrům došli i Kopáček a Kaňa (2009), když zjistili pravděpodobný tok Al z minerálních půdních horizontů do horizontů organických prostřednictvím lesní vegetace. Důležitý zdroj hliníku pro svrchní spadový horizont se tak pravděpodobně nachází v minerálních horizontech, odkud je rostlinami transportován za pomoci ještě ne zcela známých biochemických procesů.

### 2.3.3. Škodlivý vliv hliníku v půdách

V kyselých půdách hliník poškozuje kořenový systém stromů (Hruška a kol., 2001). Brání v půdě aktivnímu transportu iontů přes buněčné membrány tím, že obsazuje místa, která jsou určena pro bivalentní nebo monovalentní ionty, které mají podobné sférické vlastnosti jako iontový hliník. Při nízkém poměru  $(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{K})/\text{Al}$  (dále jen  $\text{Bc}/\text{Al}$ ) vstupují ionty hliníku místo kationtů vápníku, hořčíku a draslíku na výměnná místa buněčných membrán

kořenového apoplastu, kde porušují iontovou rovnováhu. Takto zasažené jemné kořeny následkem špatného příjmu živin, vody a celkového oslabení rostliny odumírají. Dochází k významnému blokování příjmu hořčíku. Ten je nezbytnou součástí chlorofylu. Stromy, které mají nedostatek hořčíku, ať již z důvodů vyčerpanosti jeho zásob v půdě, nebo proto, že nejsou schopny kořeny přijmout v důsledku nevhodného poměru Bc/Al, trpí chlorózou a žloutnutím jehlic z nedostatku chlorofylu.

Tento mechanismus působení hliníku na kořenový systém je typický pro B-horizonty lesních půd v celé střední Evropě i jižní Skandinávii. Velké riziko poškození je tam, kde je molární poměr Bc/Al menší než 1. Platnost této hypotézy je doložena i z ČR. Kořenový systém smrků je přirozeně velmi mělký a v oblastech s nízkým poměrem Bc/Al se dále posunuje směrem do organických horizontů, které mají vždy příznivější poměry Bc/Al než minerální horizonty. Stromy se tak stávají extrémně náchylnými vůči suchu, mrazu a dalším abiotickým vlivům. Protože scénáře klimatických změn počítají s vysokým výskytem extrémně suchých period, může acidifikace půd zapříčinit poškození stromů suchem (Hruška a kol., 2001; Nyagaard, 2004).

Drábek a kol. (2003) uvádí pokles toxicity Al k rostlinám v tomto pořadí: polymer  $Al_{13}$  (ne ve formě fosfátů a silikátů),  $Al^{3+}$  (správně  $Al(H_2O)_6^{3+}$ ),  $Al(OH)^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $AlOH_4^-$  a  $AlSO_4^+$ . Předpokládá také, že hliník vázaný ve fluoridech nebo v organických komplexech, není toxický. Miyasaka a kol. (2007) se s tímto pořadím toxicity téměř shoduje, ale polymer  $Al_{13}$  vůbec nezmiňuje.

Kromě toxického působení na rostliny tkví další nebezpečí Al v jeho toxicitě pro půdní bakterie (Illmer a Mutschlechner, 2003). Illmer (1995) zjistil, že biomasa mikroorganismů čelící zvýšeným dávkám reaktivního hliníku (200-2300  $\mu g$  Al/ g suché půdy) klesá nezávisle na pH. Podle této studie zvýšená koncentrace Al způsobila 70% změn, které byly zaznamenány na biomase. Jedním z účinků hliníku byla inhibice biodostupné formy fosforu (limitující živina). Dále pak zvýšené koncentrace Al snižovaly respiraci mikroorganismů, s kterou souvisí i 15% pokles mineralizace.



### 2.3.4. Půdní poměry v povodích šumavských jezer

Šumavská ledovcová jezera leží v nadmořské výšce v rozmezí 900 až 1100 m. n. m. Pro tuto nadmořskou výšku jsou charakteristické půdy hnědé přecházející do podzolů (obr. 3) (Pelíšek, 1968). Povodí šumavských jezer je tvořeno převážně žulami, rulami, svory a křemenci (Vrba a kol., 2002). Tento typ podloží je senzitivní k zvýšenému příjmu kyselých depozic. Tvoří se na nich mělké půdy, které obsahují malé zásobníky kationtů, které by kyselé depozice mohly přirozeně neutralizovat (Kopáček a kol., 2002a,b).



**Obr. 3** Půdní profil podzolu Plesného jezera, na obrázku lze rozlišit jednotlivé horizonty, svrchní vrstva - O – hrabanka, A tmavý svrchní horizont s akumulací humusu, E – eluviální šedý horizont s nízkým obsahem humusu, Bh – svrchní vrstva B horizontu obohacená iluviálními organickými látkami a Bs – rezavě hnědá spodní vrstva B horizontu obohacená iluviálními Fe oxidy (Fotografie: Jiří Kopáček)

Nejlépe zmapované a prozkoumané jsou půdy povodí Plesného a Čertova jezera. Povodí jednotlivých jezer se navzájem liší mocností půd, jejich celkovou zásobou a zastoupením nejtypičtějších půdních typů – podzolu, spodo-dystrického kambisolu (hnědá půda) a nevyvinuté organické půdy (Kopáček a kol., 2002a,b). Okolí Plesného jezera je tvořeno z 38% organickými nevyvinutými půdami, 27 % tvoří kambisol a 29 % podzol, zbytek jsou skály a mokřady. Oproti tomu okolí Čertova jezera je tvořeno z 58% kambisolem, 21% zaujímá podzol a 17 % organické nevyvinuté půdy, zbytek zaujímají mokřady a skály



(Kopáček a kol. 2002a,b).

Půdy v povodí šumavských jezer jsou kyselé. Kyselejší jsou svrchní půdní horizonty. Nejnižší pH bylo naměřeno v půdním A horizontu (Plešné jezero pH 2,5-3,1, Čertovo jezero pH 2,5-3,3 ). Nejvyšší pH bylo naměřeno v půdním C horizontu Plešného jezera (3,6-4,5) a v případě Čertova v Bs a C půdním horizontu (pH 3,2-4,4) (Kopáček a kol. 2002a,b).

Šumavské půdy jsou charakteristické nízkou saturací sorpčního komplexu bázemi. Saturace je jen 15% a z toho 57%-62% saturuje půdní sorpční komplex  $Al^{3+}$ . Koncentrace  $Al^{3+}$  je součástí půdní kationové výměnné kapacity (kationtová výměnná kapacita určuje množství iontů, které je daný systém schopen poutat, suma  $BC_{ex}$ ,  $Al^{3+}_{ex}$  a  $H^{+}_{ex}$  (Kopáček a kol., 2002a,b)).

Představu o celkových zásobách Al a jeho formách v půdách povodí šumavských jezer udává tab. 4 a 5.

**Tab. 4** Průměrné obsahy jednotlivých forem hliníku v půdních typech a jejich horizontech v povodí Plešného jezera (zdroj dat Kopáček a kol., 2002b).

Formy Al	kambisol	podzol	Nevyvinuté organické půdy	O horizont	A horizont	E horizont	Bh horizont	Bs horizont	C horizont
$A_T$ [g/kg]	64,8	64,8	18,9	5,4	32,4	62,1	64,8	81	78,3
$Al^{3+}_{ex}$ [μg/g]	720	639	477	297	693	333	1270	774	549
$Al_{ox}$ [g/kg]	6,6	1,92	1,4	1,16	1,84	0,76	5,59	15,82	2,32

**Tab. 5** Průměrné obsahy jednotlivých forem hliníku v jednotlivých horizontech v půdách kolem Čertova jezera (zdroj dat Kopáček a kol., 2002b).

Formy Al	O horizont	A horizont	E horizont	B horizont	C horizont
$A_T$ [g/kg]	8,1	40,5	72,9	70,2	70,2
$Al^{3+}_{ex}$ [μg/g]	405	1035	630	666	396
$Al_{ox}$ [g/kg]	1,43	3,4	1,35	3,67	5,24

Největší zásobou celkového hliníku jsou půdní B a C horizonty. Horizonty A a O obsahují řádově desítky g hliníku na kg vzorku půdy. Půdy v okolí Plešného a Čertova jezera se řádově shodují v obsahu jednotlivých forem v Al pro jednotlivé půdní horizonty. Z tabulek 4. a 5. můžeme také vyčíst, že půdní horizonty O a A obsahují výrazný podíl iontového

hliníku  $\text{Al}^{3+}$ .

Půdy povodí jsou (při zanedbatelné atmosférické depozici Al) zdrojem hliníku pro jezerní vodu (Kaňa, 2001). V povodí Plešného jezera se z půd do vody ročně uvolní 9,8 kg/ha celkového Al, do Čertova jezera se dostane 8,1 kg/ha za rok (Kopáček a Kaňa, 2009).

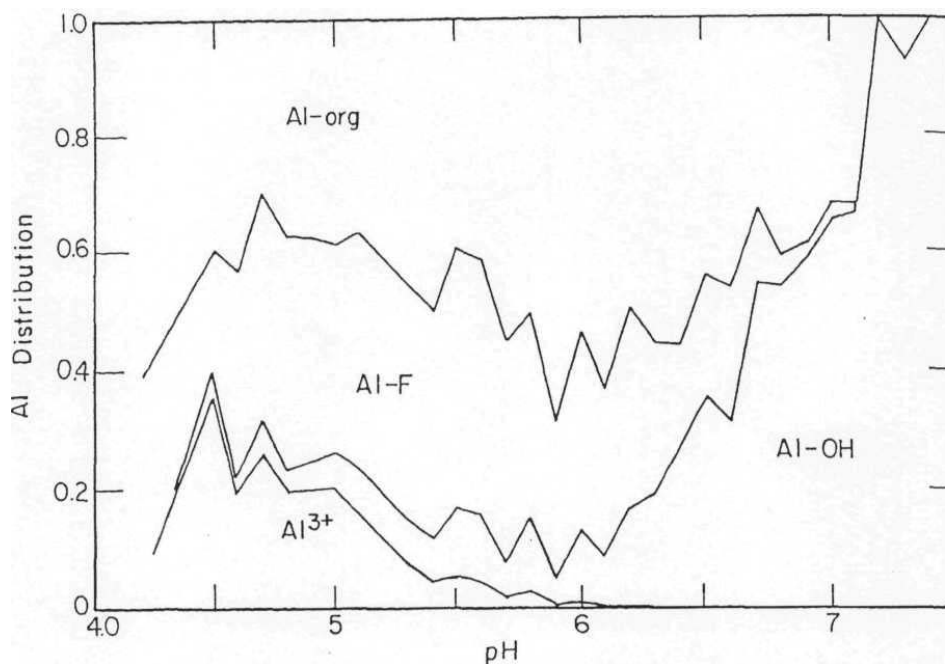
Množství Al v půdách závisí také na typu matečné horniny. Kaňa a Kopáček (2005) uvádějí rozdílné obsahy Al v matečných horninách povodí těchto jezer. Granit z povodí Plešného jezera a obsahuje 2,8 mol/kg (75,6 g/kg horniny) a svor z povodí Čertova jezera, 2,5 mol/kg (67,5 g/kg horniny).

## 2.4 Hliník ve vodě

Koncentrace rozpuštěného Al jsou všeobecně nízké ve většině přírodních vod díky relativně nízké rozpustnosti přírodních Al minerálů (Driscoll, 1985). V povrchových vodách je pozorováno široké rozpětí koncentrací Al. Stumm and Morgan 1970 uvádějí hodnoty mediánu 10,8  $\mu\text{g/l}$  pro povrchové vody. Pitter (1999) uvádí, že koncentrace Al v podzemních a povrchových vodách se pohybují obvykle v desítkách až stovkách  $\mu\text{g/l}$ .

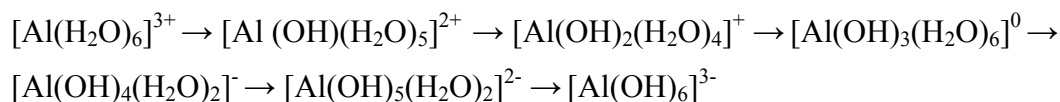
Hliník ve vodě podléhá řadě fyzikálně-chemických dějů. Mnohé studie se shodují, že koncentrace Al se exponenciálně zvyšuje v závislosti na snižujícím se pH (Vangnechten a Vanderborght, 1980; Baker, 1982; Driscoll a kol., 1984;). Tento jev je charakteristický pro teoretickou a experimentální rozpustnost některých minerálů. Jak už bylo zmíněno, hliník se ve vodě vyskytuje v různých formách (speciích). Např. tvoří komplexy s  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  anionty (Roberson a Hem, 1967) a organickými ligandy (Sadler a kol. 1986). Pro tvorbu těchto komplexů jsou známa termodynamická data (závislost koncentrace na pH, na teplotě, rozpustnost, atd.), proto je možné experimentálně zjistit specii anorganického Al v roztoku (Schecher a Driscoll, 1987). Tyto informace mohou zásadně pomoci při modelování chování hliníku v jezerech.

Distribuci forem Al v závislosti na pH popisuje obr. 4. Z obrázku je mimo jiné patrné, že hlinito-organické sloučeniny jsou vysoce stabilní v přírodních vodách. Mobilita hliníku je totiž úzce spjata s množstvím rozpuštěného organického uhlíku (DOC) (Driscoll, 1990; Kopáček a kol., 2000).



**Obr. 4** Distribuční diagram speciace Al, včetně  $Al^{3+}$ , hlinito-flouridových komplexů (Al-F), hlinito-hydroxidových komplexů (Al-OH) a hlinito-organických komplexů (Al-org) v závislosti na pH. Za kyselých podmínek (pH 4,5-6,0) převažují anorganické formy monomerního Al. Za vysoce kyselých podmínek (pH < 5) stoupá koncentrace  $Al^{3+}$ , ale značně se snižuje s růstem pH nad 5. V rozmezí pH 5,0-6,0 jsou dominantní formou anorganického monomerního Al hlinito-flouridové komplexy (Al-F). Jakmile hodnota pH stoupne nad 6,0, hlavní formou anorganického monomerního Al jsou hlinité hydroxykomplexy (Al-OH).  $Al-SO_4^{2-}$  komplexy nemají velký význam, neboť podle Driscolla (1985) tvoří jen 5% monomerního Al v jezerech. Organické komplexy Al zaujímají místo přes celou škálu stupnice pH (4,3 - 7,5). (převzato od Driscoll, 1990)

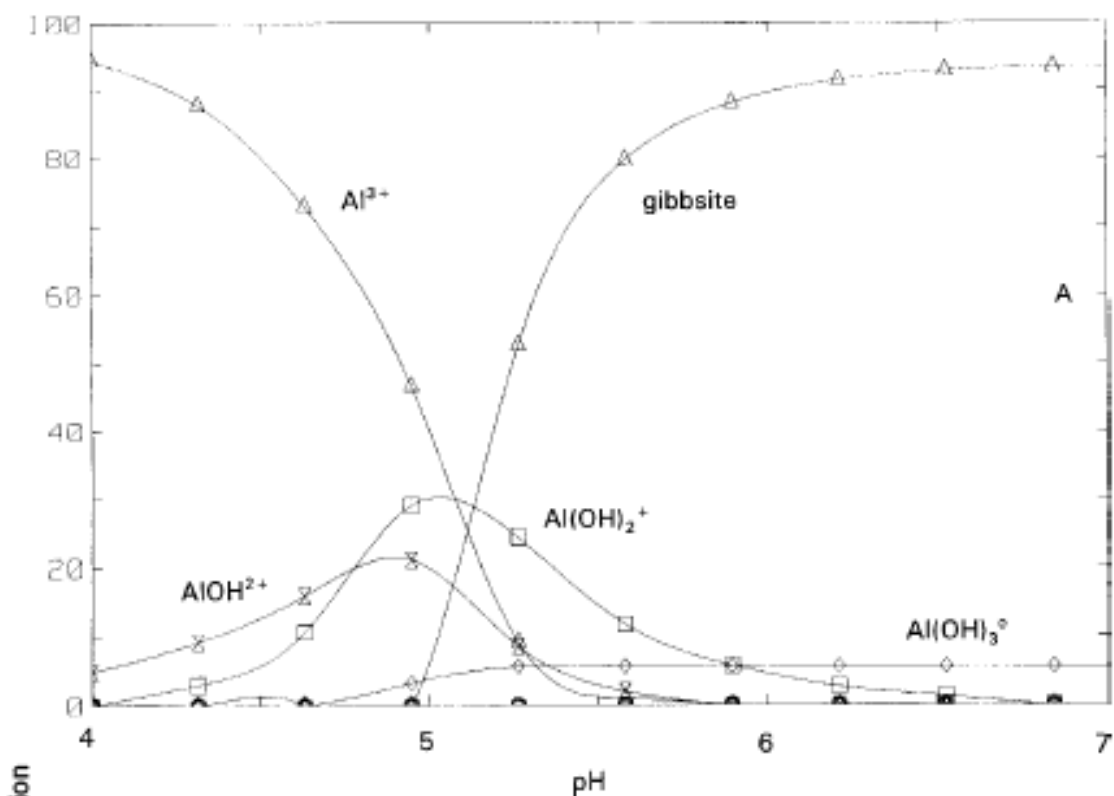
Atom hliníku má velký náboj. Díky němu tvoří ve vodě o nízkém pH (< 5) konfiguraci oktaedru s šesti navázanými molekulami vody ( $Al(H_2O)_6^{3+}$ ), zkráceně se používá výraz  $Al^{3+}$  (obr.4) (Cornelis a kol., 1988). Jakmile pH hodnoty stoupnou (5,0-6,0), Al podstoupí hydrolyzu, která vytvoří z  $Al^{3+}$  sérii  $OH^-$  komplexů ( $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ ,  $[Al(OH)_2(H_2O)_4]^+$ , zkráceně -  $Al(OH)^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ) a tím také klesne jeho rozpustnost, viz schéma (Pitter, 1999):



Hydrolyza pokračuje polymeračními reakcemi, při kterých z mononukleárních vznikají polynukleární hydroxohlinitany (hydroxypolymery), buď kladně, nebo záporně nabitě. „Mononukleární“ znamená, že Al je v poměru s ligandem, s kterým tvoří komplex, vždy 1:1, nebo 1:2 atd. „Polynukleární“ znamená, že Al je v poměru s ligandem vždy 2:1, 3:1 atd.

(Gensmer, 1999). Při polymeraci vznikají hydroxidové můstky spojující dva atomy hliníku. Polynukleární hydroxohlinitaný jsou buď lineární, nebo sférické (Pitter, 1999).

Minimální rozpustnost Al je při hodnotách pH blízkých 6,5. Konečným produktem hydrolýzy hlinitých solí je při tomto pH amorfnní Al (OH)<sub>3</sub> (Pitter, 1999). Při vyšších hodnotách pH (> 6,2 ) (Cornelis, 1988) se vysrážené molekuly Al (OH)<sub>3</sub> zase rozpustí a jednotlivé prvky přestaví své uspořádaní do molekuly o tvaru tetraedru Al (OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> (Driscoll, 1985). Hodnoty pH pro tvorbu amorfnního Al (OH)<sub>3</sub> podle Pittera (1999) (kolem 6,5) se překrývají s hodnotami, které uvádí Cornelis (1988) pro tvorbu Al (OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> (pH > 6,2).



Obr. 5 Distribuční diagram pěti hliníkových specií v rozmezí pH 4 - 7 (Převzato od Gensmer, 1999)

V přírodních vodách soutěží OH<sup>-</sup> ligandy o vazebné místo pro tvorbu Al komplexu s fluoridem, síranem a organickými ligandy (Cornelis, 1988). Za alkalických podmínek vystřídají OH<sup>-</sup> ligandy místa, která byla doposud obsazena F<sup>-</sup> nebo SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Síranové komplexy s Al nejsou tak silné jako je tomu u komplexů s F<sup>-</sup> (Stumm a Morgan, 1970). Ostatní anorganické ionty (např. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) vyskytující se v přírodních vodách podle Hedlunda kol. (1987) netvoří důležité komplexy s Al. LaZerte a kol. (1997) považují za nejdůležitější formy Al v povrchových vodách sloučeniny Al s F<sup>-</sup> a OH<sup>-</sup>. Existuje řada vědeckých prací, které vyzdvihují význam sloučenin Al-Si (Luciak a Huang, 1974; Farmer a kol., 1980; Farmer a Fraser, 1982). Bohužel nejsou k dispozici spolehlivá termodynamická data pro Al-Si reakce.

Nicméně Driscoll (1990) se domnívá, že proces tvorby Al-Si komplexů v přírodních vodách může vést k dramatické změně pohledu na speciace Al.

Organické látky rozpuštěné ve vodě mohou mít značný vliv na rozpustnost a formy Al (Driscoll, 1990). Rozpuštěná organická hmota má velice komplikovanou a různorodou strukturu a to vede k značným problémům při pokusu o modelování transportu Al ve vodách. V organickém roztoku máme totiž celou směsici ligandů (komplexů), které zajišťují distribuci volných elektronů s měnící se afinitou na Al. Dále jsou zde elektrostatické interakce mezi ligandy té samé molekuly, konfigurační změny, vzrůstají agregační reakce (Gosh a Schnitzer, 1981; Ritchie a Posner, 1982). Tyto fyzikálně chemické vlastnosti Al-organo-sloučenin jsou tak složité a variabilní, že je jen těžko můžeme všechny popsat chemickými reakcemi.

Na obrázku č. 8 si můžeme povšimnout, že při sníženém pH se tvoří ve větší míře Al-organo-komplexy. To potvrzuje, že acidifikace povrchových vod může zvýšit mobilitu organické formy Al stejně tak jako anorganickou formu (Driscoll, 1990).

#### 2.4.1 Hliník v šumavských jezerech

Zvýšené koncentrace Al se nacházejí všeobecně v acidifikovaných vodách v regionech, které jsou vystaveny většímu příjmu kyselých substancí, jako je Švédsko, Norsko, Belgie, Nizozemsko, Německo, Kanada a USA (Driscoll, 1990). Mezi tyto regiony ale patří i Šumava se svými osmi jezery, která v důsledku acidifikace vykazují značně zvýšené hodnoty koncentrací Al (Kopáček a kol., 1993).

Šumavská jezera se v obsahu celkového hliníku značně liší (tab. 6).

**Tab. 6** Průměrné hodnoty koncentrací celkového hliníku v jednotlivých šumavských jezerech (převzato od Vrba a kol., 2002)

	jezero							
	Černé	Čertovo	Roklanské	Plešné	Malé Javorské	Velké Javorské	Prášílské	Laka
Celkový hliník [µg/l]	307	420	261	291	135	113	198	109

Hliník se dostává do šumavských jezer především přítoky, do kterých se dostane vyluhováním z podloží a z půd (Kopáček a kol., 2006). Nejvyšší koncentrace hliníku mají přítoky Plešného, Roklanského, Černého a Čertova jezera (Vrba a kol. 2002). Hodnoty

koncentrací celkového hliníku se pohybují řádově v stovkách  $\mu\text{g/l}$ . Černé jezero má celkem 9 přítoků a průměrná hodnota koncentrací celkového hliníku  $\text{Al}_T$  těchto přítoků je  $789\mu\text{g/l}$  (Kopáček a kol., 2001). Čertovo jezero má celkem 7 přítoků a jejich průměrná koncentrace  $\text{Al}_T$  je  $596\mu\text{g/l}$ . Plešné jezero má jenom 4 přítoky a jejich průměrná koncentrace  $\text{Al}_T$  je  $520,5\mu\text{g/l}$ . Koncentrace anorganického  $\text{Al}_i$  se pohybuje řádově v desítkách, někde i stovkách  $\mu\text{g/l}$  (Kopáček a kol., 2001).

V době vrcholícího okyselování dosahovaly koncentrace hliníku v Plešném, Roklanském, Černém a Čertově jezeře běžně až  $1\text{ mg/l Al}$  i více, zatímco v dalších čtyřech jezerech byly i tehdy zhruba poloviční (Veselý a kol. 1998, Schaumburg 2000). Do jezera Laka, Velkého Javorského a Prášílského jezera se dostával celkový hliník méně a navíc převažovala jeho netoxická forma  $\text{Al}_{\text{org}}$ . To bylo zřejmě důvodem, proč tam zooplankton dokázal přežít období nejvyšší acidifikace (Steinberg a kol., 1984c, 1988, 1985).

Další osud hliníku v jezerech je ovlivněn pH jezerní vody. Zhruba je možné říct, že čím větší je rozdíl mezi pH přítoku a jezera, tím je pozorován výraznější úbytek  $\text{Al}_i$  a nárůst koncentrací  $\text{Al}_{\text{part}}$ , který zčásti klesá ke dnu a ukládá se do sedimentu (Kopáček a Hejzlar, 1998). Ale například v Čertově jezeře se tento mechanismus uplatňuje méně, neboť pH jezerní vody je stejně jako pH jeho přítoků nízké (Vrba a kol. 2002).

Zatímco koncentrace  $\text{Al}_T$  v jezerech jsou relativně stabilní, speciace  $\text{Al}$  se mění sezónně, podle změn pH v jezeře. Nejvýraznější pokles pH nastává při jarním tání sněhu (Vrba, Kopáček a kol., 2006). Uvolňování  $\text{Al}_i$  souvisí se sezónní variabilitou koncentrací kyselých  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  aniontů a DOC. U koncentrací  $\text{SO}_4^{2-}$  nebyl ve studii Kani (2001) patrný téměř žádný pravidelný sezónní trend.

Koncentrace  $\text{NO}_3^-$  vykazují výrazné sezónní trendy s nejvyššími hodnotami koncem zimy a začátkem jara. Naproti tomu koncentrace DOC jsou nejvyšší v podzimním období a nejnižší v zimě a na jaře (Kaňa, 2001). Díky těsné korelaci mezi koncentracemi  $\text{Al}_i$  a  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) a  $\text{Al}_o$  a DOC se nejvyšší koncentrace  $\text{Al}_i$  nachází v zimě a na jaře. Vyšší koncentrace  $\text{Al}_o$  se vyskytují společně s nejvyššími koncentracemi DOC na podzim (Kaňa, 2001).

Dalšími faktory, které mohou ovlivňovat sezónní změny v uvolňování hliníku, jsou teplota a světlo. Studie Kopáčka a kol. (2006) prokázala, že schopnost DOC vázat kovy je více ovlivněna fotochemickými transformacemi než tvorbou rovnováhy mezi  $\text{Al}_i$  a  $\text{Al}_o$  a zbylých organických ligandů. Vlivem slunečního záření dochází k rozpadu huminových látek v jezerech a tím dochází k uvolnění organicky vázaného  $\text{Al}_o$ , který nejspíše přechází do formy  $\text{Al}_i$ . To by mohlo znamenat, že organicky vázaný  $\text{Al}_o$  může být zdrojem pro tvorbu anorganického  $\text{Al}_i$ .

Na uvolňování Al má také vliv teplota. Rozpustnost gipsitu  $\text{Al}(\text{OH})_3$  je nepřímo úměrná teplotě. Při zvýšené teplotě vody je tedy uvolňování Al nižší (Veselý a kol., 2003). Pokud se naplní prognózy, které do budoucna předvídají celkové oteplování klimatu, mohlo by riziko uvolňování nebezpečných forem hliníku v povodích paradoxně klesat, protože rozpustnost  $\text{Al}(\text{OH})_3$  se vzrůstající teplotou klesá.

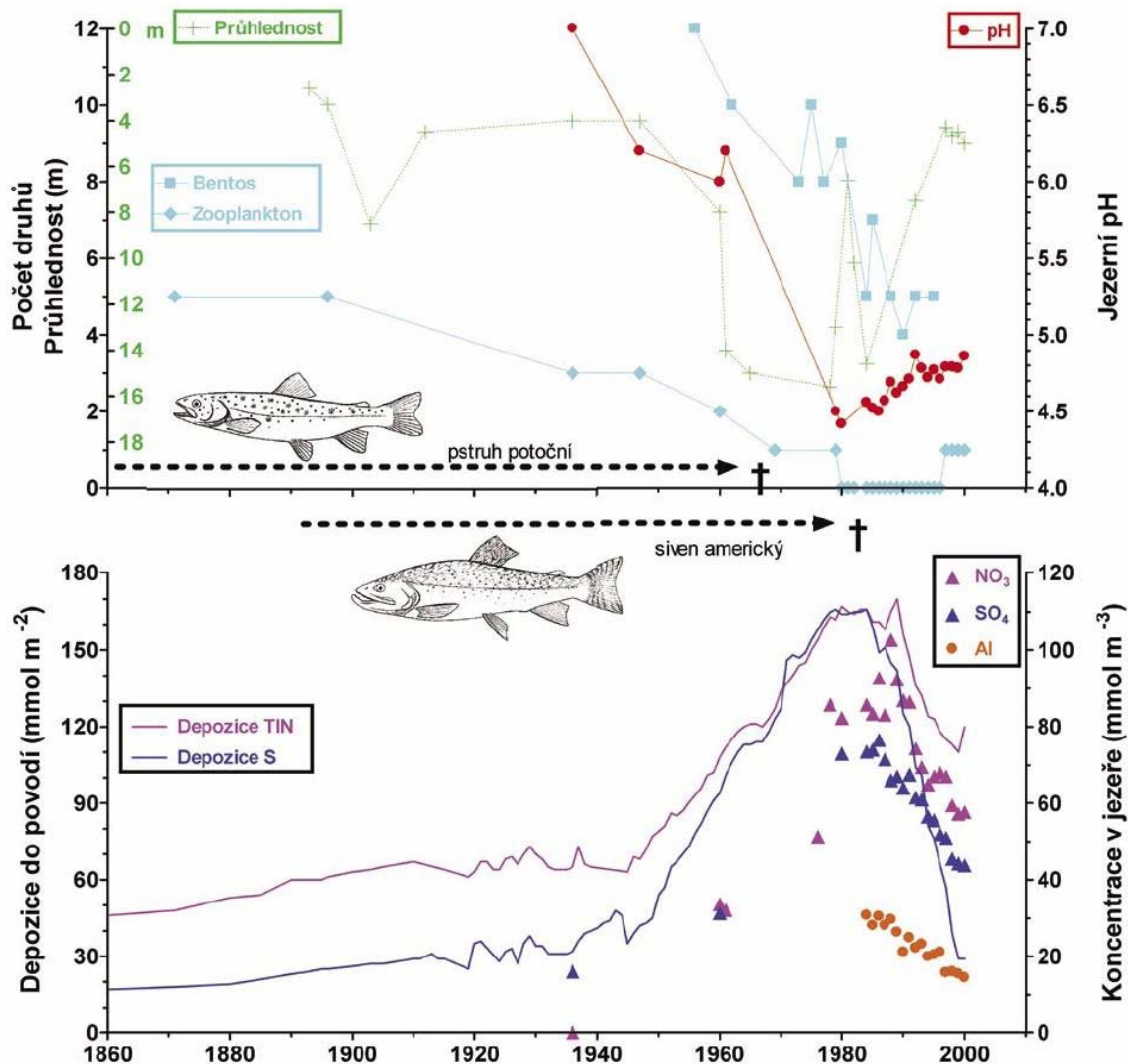
#### 2.4.2 Škodlivý vliv hliníku ve vodě

Hliník nepůsobí toxicky jen v terestrických ekosystémech. Je rovněž toxický i pro ryby a jiné vodní živočichy (Hruška a Kopáček, 2005). Nepříznivý vliv Al na ryby má při koncentraci 148-296  $\mu\text{g/l}$  (Schofield a Trojnar, 1980; Baker a Schofield, 1982). Cornelis a kol. (1988) uvádí koncentrace 75,8  $\mu\text{g/l}$ . Dřívější studie speciace hliníku ještě nerozlišovaly. Ve starší literatuře nás proto mohou někde překvapit uváděné vysoké hodnoty toxických koncentrací pro hliník. Neměřila se totiž ještě koncentrace  $\text{Al}^{3+}$ , ale koncentrace celkového hliníku, neboť se ještě přesně nevědělo, která forma je toxická.

Mechanismů toxického působení Al na ryby je více. Jeden se odehrává na žábřácích, kde je v porovnání s okolní vodou vyšší pH. Z rozpuštěné formy se tak sráží na nerozpustnou a ryby se pak v podstatě udusí (Schofield a Trojnar, 1980; Kroglund a kol., 2007; Monette a McCormicka, 2008). Munitz a Leivestad (1980) zjistili krom toho také úbytek  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cl}^-$  v krvi pstruha potočního v roztoku obsahujícím 259  $\mu\text{g/l}$  Al při pH 5. Hliník inhibuje aktivitu  $\text{Na}^+, \text{K}^+$ -ATPázy a tím ovlivňuje schopnost osmoregulace (Kroglund a kol., 2007). Hliník jako buněčný jed také hubí jikry nakladené na dně jezer a potoků (Baker a Schofield, 1982). Různé druhy ryb jsou k této toxicitě různě odolné. Velmi citlivou rybou je losos, stejně jako pstruh a kaprovité ryby. Poměrně odolný je okoun a nejodolnějším druhem je siven americký, který dokáže žít i v poměrně kyselých vodách (až pH 4,8) (Hruška, 2005).

V ČR okyselení vod vyhubilo ryby v šumavských jezerech a v horských potocích Jizerských hor, Krkonoš, Jeseníků, Krušných hor a Orlických hor. Nejznámější a nejdéle zkoumaná jsou v tomto směru šumavská jezera, kde jsou k dispozici údaje již z 19. století (obr. 6) (Veselý, 1994). Z roku 1871 pocházejí údaje o 5 druzích zooplanktonu nalezených v Černém jezeře a o výskytu pstruha potočního. Do 50. let 20. stol. kleslo množství druhů zooplanktonu na 3 druhy a pH vody se snížilo z hodnot okolo pH 7 v 30. letech na pH přibližně 6 v 50. a začátkem 60. let 20. století. Koncem 60. let zmizel z jezera pstruh potoční a roku 1970 již byl evidován jen jeden druh zooplanktonu. Na přelomu 70. a 80. let zmizel z jezera zooplankton zcela a pH vody bylo na hodnotě 4,4. Siven zde vyhynul v průběhu 70. let.

V jezeře byla vysoká průhlednost vody (až 16 m) protože ve vodě žilo minimum organismů (Kopáček & Hruška, 2005).



**Obr. 6 Černé jezero – dlouhodobá limnologická data 1871–2000:** počet druhů zooplanktonu (nápadní korýši ulovení v pelagiálu) a bentosu (larvy jepic a pošvatek – osa vlevo nahoře, levá stupnice); průhlednost jezerní vody (osa vlevo nahoře, pravá stupnice); jezerní pH (osa vpravo nahoře) a koncentrace síranu ( $\text{SO}_4$ ), dusičnanu ( $\text{NO}_3$ ) a hliníku (Al – osa vpravo dole); odhad trendů atmosférické depozice síry (S) a celkového anorganického dusíku (TIN) do povodí (osa vlevo dole); výskyt rybích druhů naznačují čárkované šipky (†, pravděpodobné vyhynutí druhu). Graf převzat z Hruška a Kopáček (2005))

Hliník je také důležitým faktorem ovlivňujícím dostupnost fosforu pro fytoplankton. To se týká jak Šumavských jezer, tak i acidifikovaných jezer obecně (Vrba a kol., 2006). Například statistické srovnání sezónních dat (1994, 1998 a 2001) ukázalo významný pokles koncentrace celkového reaktivního hliníku (Al) a aktivity extracelulárních fosfatáz (enzymů



vylučovaných mikroorganismy pro štěpení organického fosforu) paralelně s významným nárůstem chlorofylu a biomasy fytoplanktonu (Vrba a kol., 2002). Výsledky naznačují klíčovou roli Al v dostupnosti fosforu v acidifikovaných jezerech zejména pro fytoplankton. Pokles koncentrací Al (obr. 6) zřejmě určuje i úroveň ozdravení jezer (Nedbalová a kol., 2006).

## 2.5 Stanovení hliníku v povodí

Forma hliníku je klíčovým faktorem pro jeho potenciální biodostupnost a toxicitu. Například organicky vázaný Al není toxický, kdežto anorganický monomerní Al toxický je (Gensmer, 1999). Pro zjištění forem Al bylo vyvinuto a jednotlivým experimentům přizpůsobeno široké spektrum analytických metod. Analytické metody můžeme rozdělit na ty, které měří celkový hliník a na ty, které měří frakci z celkového hliníku, nebo přímo určitou formu (specii) Al. Je důležité rozlišovat mezi hliníkovou frakcí a hliníkovou specií. Pracovní název pro frakce je např.: celkový Al, anorganický monomerní Al, polymerní Al - komplexy (Driscoll, 1984). Specie se různí svou chemickou podstatou (např.  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ) (Driscoll a Schecher, 1988). Následující kapitoly se zabývají metodami rozlišování jednotlivých frakcí hliníku v půdě a ve vodě.

### 2.5.1 Stanovení hliníku v půdě

Pro stanovení Al v půdě se používají různé typy extrakcí, případně rozkladné metody pro stanovení veškerého Al. Analýza půdního roztoku nebo vlhkého vzorku je velice pracná a také finančně náročná, proto se běžněji používají vzorky suché půdy (Drábek a kol., 2003). Nejsou však průkazné důkazy, že by se výsledek nějak významně lišil při použití jednoho nebo druhého typu vzorků. Simonsson a kol. (1999) zjistil jen nepatrné změny v množství  $\text{Al}^{3+}$  v půdě v důsledku sušení. Extrakce suchého půdního vzorku je vhodná pro stanovení celkového množství Al, který se uvolní z pevné fáze do půdního roztoku, ačkoliv nám to neřekne mnoho o Al, který je dostupný pro organismy a rostliny. Pro vyluhování určité forem Al z půdy se používají různá extrakční činidla. (Drábek a kol., 1999):

(1) Nejslabším činidlem je voda. Vodou extrahovatelný Al je většinou vázaný v netoxických organických komplexech (Jelínek a kol., 2008).

(2) Pro stanovení iontově vyměnitelného hliníku  $Al_{EX}$  (potenciálně toxický) se používá roztok KCl (Bertsch, 1996; Borůvka, 1999; Giesler, 2001). Z porovnávací studie Drábka (2003) vyplývá, že na výslednou koncentraci Al nemá vliv, zda použijeme 0,5; 1,0 nebo 2 molární roztok KCl. Problém může být však malé množství anorganického Al ( $Al_i$ ), které se také extrahuje. To se stane zejména při extrakci vzorků půd, kde je malé množství organické hmoty (Drábek a kol., 1999). Měření pak může být zatíženo chybou.

(3) K stanovení Al vázaného v oxidech a hydroxidech (zejména  $Al(OH)_3$ ) se užívá extrakce kyselinou šťavelovou.

(4) Koloidní fáze hliníku a nekarboxylově vázaný hliník  $Al_p$  se extrahuje fosforečnanem sodným ( $Na_4P_2O_7$ ). Někdy se označuje také jako  $Al_{pyr}$ . Cornelis (1988) hovoří o hliníku vázaném na humus. Při extrakci pomocí tohoto činidla může dojít k vyluhování značného množství anorganického hliníku ( $Al_i$ ) (Bertsch, 1996). Tento  $Al_i$  má být ale navázán na organickou hmotu. Přibližný údaj o zastoupení anorganického Al ( $Al_i$ ) můžeme získat pomocí poměru Al/C (Simonsson, 1999).

(5) Hliník, který není vázaný na křemičitany ( $Al_{cd}$ ), se extrahuje citrátem dithionanu (Cappo a kol., 1988).

Extrakce pomocí šťavelanu, fosforečnanu a citrátu dithioninu nám nepomohou stanovit obsah toxické formy Al. Tyto extrakce se však používají na stanovení sorpční kapacity fosforečnanů (Fernandez, 1983).

U jednoduchých extrakčních procedur je významným problémem kinetika uvolňování studovaných prvků do roztoku. Tyto extrakce se běžně provádějí v časovém horizontu několika hodin. Jak ukazují mnohé práce (např. Gensmer a kol., 1999), suspenze půda – extrakční činidlo dosahují v řadě případů rovnovážného stavu až po desítkách hodin.

Pro stanovení celkového obsahu Al se používají tavící a rozkladné metody. Příkladem tavící metody je tavení s boritanem lithným ( $LiBO_3$ ) při teplotě 950°C. Tato metoda je vhodná jak pro mineralogickou analýzu, tak pro analýzu půdních vzorků (Bertsch a Bloom, 1996)

### 2.5.2 Stanovení hliníku ve vodě

Stanovením jednotlivých frakcí hliníku ve vodě se zabývá velké množství prací (např. LaZerte, 1984; Driscoll, 1984; Kopáček, 2002; Kaňa 2001). Pro separaci jednotlivých frakcí se používá filtrace, ionexování, dialýza, okyselení, vylučovací (gelová permeační)

chromatografie, iontová výměna, iontově výměnná chromatografie (Cambell a kol., 1983; LaZerte, 1984; Driscoll, 1984).

.Stěžním bodem mojí práce je ale půdní hliník a jeho formy, proto se metodami stanovení Al ve vodě nebudu již dopodrobna zabývat.

### 2.5.3 Konečné stanovení hliníku

Pro zjištění koncových koncentrací Al slouží celá řada analytických metod. Zde uvádím jen stručný přehled některých z nich.

Oblíbené jsou **spektrofotometrické metody (UV/VIS)**. Fotometrické stanovení hliníku se provádí známými činidly jako je eriochromcyanin R, 8-hydroxychinolin-butyl acetat („oxin“), aluminon nebo stilbaz, pyrokatecholová violet' atd. (Malát, 1973). Problémem těchto metod jsou ale rušivé vlivy další prvků jako je např. Fe.

**Titrační metody** jsou méně citlivé ve srovnání s předchozími. Pomocí titrací se dají zjistit ještě další charakteristiky půdního výluhu (pH, měrná vodivost, atd. Příkladem takové titrační metody je metoda podle Thomase (1982).

**Atomový absorpční spektrometr s plamenovou atomizací (FAAS)** je vhodný pro stanovování koncentrací větších než 1mg/l (Bloom a Erich, 1989). Základní nevýhodou plamenových atomových absorpčních spektrometrů je nízká citlivost (malá účinnost zmlžovačů, naředení analytu protékajícím plynem). Výhodou je malé množství analytu, kterého je k analýze zapotřebí.

**AAS s elektrotermickou atomizací** se nejvíce hodí pro měření koncentrací Al ve vodě (Gensmer, 1999). Mez detekce této metody je podle Zýky (1988)  $10^{-11}$ g. Sloučeniny chloru mohou vyvolat různé interference (Bertsch a Bloom, 1996). Oproti FAAS zde dochází k dokonalejší atomizaci (Jelínek, 2008).

**Indukčně vázané plazma (ICP)** je dostatečně citlivé pro měření koncentrací Al ve všech přírodních systémech (mez detekce od 10 µg/l) (Jelínek, 2008). Lze jím stanovit jen sumu hliníku ve vzorku (Jelínek a kol., 2008).

**Kapalinová chromatografie (HPLC)** oproti předchozí metodě slouží k detailní analýze specií Al (Drábek a kol., 2000).

**Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (MS-ICP)** Slouží například k identifikaci izotopu či struktury vazebného partnera Al (např. F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, octový, šťavelový, atd.) (Drábek a kol., 2000). Je to metoda mimořádně citlivá (desetiny µg/l).

Pomocí MS a vzácného izotopu  $^{26}\text{Al}$  můžeme sledovat pohyb hliníku v rostlinách (Miyasaka a kol., 2007)

**Rentgenová fluorescenční spektrometrie** je vhodná pro zjišťování koncentrací Al v minerálech a horninách.

**Magnetická nukleární resonance (NMR)** se používá ke stanovení složitých prostorových tvarů hliníkových polynukleárních komplexů (např.  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{10}]^{9+}$ ,  $[\text{Al}_{10}(\text{OH})_{22}]^{8+}$ ) (Hiradate, 2003).

**Aktivace neutronů (NAA)** se méně často používá. Je sice velice citlivá, ale vyžaduje přístup k jadernému reaktoru a rychlé počítání ozářeného Al, neboť  $^{28}\text{Al}$  má poločas rozpadu 2,3 minuty (Gensmer, 1999).

Stručný přehled nejpoužívanějších metod pro stanovování Al v roztoku, včetně jejich mezí detekce, je shrnut v tabulce 7.

**Tab. 7** Standardní metody a jejich meze detekce Al pro vodné roztoky

metoda	limit detekce [mg/l]	zdroj
8 - hydroxyquinolin („oxin“)	0,01- 0,05	La Zarte, 1984
AAS s grafitovou kyvetou	0,01- 0,02	Barnes, 1975; Burrows, 1977
pyrokatecholová violet	0,003	Dougan a Wilson, 1974
	0,02	LaZerte a kol., 1987
	0,005	Sadler a Lynam, 1986
ICP	0,02	Winge a kol., 1977
FAAS	0,06	Welz a kol., 1999
ICP-MS	0,0005	Strnad a kol., 2008

### 3. Diskuse

Jak vyplývá z literárního přehledu, hliníku se v životním prostředí nachází velké množství, jeho dostupnost se však zvyšuje jen za určitých podmínek (snížené pH, dostatečný přísun aniontů, zvýšené koncentrace DOC) (Exley, 2003). V povodí šumavských jezer panují podmínky vhodné pro uvolňování Al: pH srážek se pohybuje v průměru kolem 4,8 (Kopáček a kol., 2001), pH půdního roztoku je také velice nízké (2,5-4,5) Povodí šumavských jezer je navíc vystaveno velkému přísunu dusičnanů a také disponuje velkým množstvím DOC (Kopáček a kol., 2002 a, b).

Zvýšené koncentrace hliníku jsou toxické pro rostliny i jiné živé organismy (Hruška a Kopáček, 2005). V šumavských jezerech se koncentrace celkového hliníku pohybují řádově v stovkách  $\mu\text{g/l}$ . Podle studií Schofield a Trojnar, 1980; Muniz a Leivestad, 1980; Baker a Schofield, 1982, jsou koncentrace hliníku, který už hubí ryby 148-296  $\mu\text{g/l}$ . Tyto údaje nám vysvětlují, proč v šumavských jezerech nemůžou žít ryby.

Podle Illmera (1995) mikroorganismy, které čelí zvýšeným dávkám reaktivního Al (200-2300  $\mu\text{g Al/g}$  suché půdy) vykazují sníženou respiraci a inhibici příjmu fosforu. Když tuto koncentraci reaktivního Al srovnáme s průměrnými hodnotami  $\text{Al}_{\text{EX}}$ , který se běžně vyskytuje v půdním horizontu A v povodí šumavských jezer (693 a 1093  $\mu\text{g/g}$  půdy), zjistíme, že tyto koncentrace představují velké riziko pro mikroorganismy.

Problém může také nastat pro kořenový systém stromů, neboť šumavské půdy mají nízký poměr BC/Al (Kopáček a kol., 2002 a,b). Zde hliník může přispět do značné míry k oslabení porostu. Smrky v povodí šumavských jezer pak mohou být náchylnější např. k invazi kůrovce.

Při studování literatury zabývající se transportem hliníku půdními horizonty jsem zjistila, že starší studie zabývající se procesem podzolizace (Coulson a kol., 1960a; Johnson a Siccama, 1979; DeConnick, 1980) staví proces podzolizace mezi hlavní mechanismy transportu Al. Novější výzkumy (Giesler a kol. (2000); van Hees (2000); Riise (2000)) poukazují na to, že důležitou roli pro transport hliníku hraje organická hmota. Jsou to především organické kyseliny, které na sebe naváží hliník a s ním putují půdními horizonty. Dalším důležitým poznatkem je skutečnost, že hliník neputuje půdou jen (jak popisuje podzolizace) ze shora dolů a nezachytává se pouze v nižších půdních horizontech, ale ze spodních vrstev půdy se dostává do horních vrstev (A a O horizontu). Kopáček a Kaňa (2009) se domnívají, že k tomuto transportu dochází za pomoci vegetace.

Horní vrstvy půdy bohaté na humus a organické sloučeniny v nich mohou hrát důležitou

roli při vyplavování Al do jezer. Přísun Al (v kg/ha/rok) do O horizontu (z opadu a rozkladu vegetace) je srovnatelný (cca třetinový) s celkovým ročním odtokem Al z povodí do jezera (Kopáček a Kaňa, 2009). Z toho vyplývá, že zdrojem Al pro jezerní vodu mohou být kromě spodních minerálních horizontů i svrchní organické půdní horizonty.

Zatím není znám mechanismus, jakým pravděpodobný transport Al pomocí rostlinstva zespona nahoru probíhá. Proto by bylo velice zajímavé zabývat se detailně transportem Al v rostlinách. K tomuto účelu by se hodila metoda umělého nasazení vzácného izotopu  $^{26}\text{Al}$  do fyziologického roztoku, kterým by se zalévaly pokusné rostliny, pomocí MS bychom mohli zjistit, zda rostlina tento izotop přijala a popřípadě do jakých částí jejího těla se za určitou dobu dostal.

Z perspektivy možnosti uzdravení šumavských jezer se jeví zajímavými poznatky ze studie Oulehle a Hruška (2005), kteří ve smrkovém porostu pozorovali trojnásobně větší koncentrace uvolněného Al ve srovnání s porostem bukovým. U bukových porostů byl navíc příznivější poměr netoxické organicky vázané formy Al k potenciálně toxické formě anorganické. Kdyby se v šumavských povodích po kůrovcové kalamitě přirozeně vytvořil les s větším množstvím listnáčů, mohlo by to přispět ke snížení odnosu Al z povodí do jezer.

Abychom mohli provádět detailní výzkum mechanismu transportu Al v půdách a jeho odnosu do jezer, je třeba se zaměřit na volbu vhodné metody. K těmto účelům se používají nejrůznější extrakční metody. Nejjednodušší z nich je extrakce vodou. Touto extrakcí se podle mého názoru nejlépe přiblížíme přírodním podmínkám, kdy dochází k vyplavování Al z půdy vlivem srážek. Můžeme tak získat představu, kolik celkového Al se z povodí do jezer může přirozeně vyplavit. Problém ale tkví v tom, že pH srážek kolem jezer je ještě celkem nízké v průměru kolem 4,8 (Kopáček a kol., 2001).

Důležité je zaměřit se na stanovení hliníkových specií ve výluzích v opadu, neboť takových dat je ve výzkumu povodí šumavských zatím nedostatek. Pomocí KCl extrakce bychom zjistili obsah potenciálně toxického iontově vyměnitelného hliníku. Pro stanovení konečné koncentrace bychom použili buď spektrofotometrickou metodu s pyrokatecholovou violetí, neboť ta je celkem jednoduchá a má nízký limit detekce - 0,005mg/l Sadler a Lynam, (1986). Nebo bychom mohli použít titrační metodu podle Thomase (1982), která se už při stanovování Al v půdě na Šumavě osvědčila (Kaňa, 2001). Tato metoda nám pomůže zároveň zjistit množství  $\text{H}^+$  iontů. Součet koncentrací  $\text{Al}^{3+}$  iontů a  $\text{H}^+$  iontů nám udává celkovou saturaci kyselými kationy, což je důležitá informace o stavu půdy.

Důležitou informaci o obsahu oxidů a hydroxidů Al by nám mohla přinést extrakce šťavelanem. Konečné koncentrace bychom stanovili pomocí metody s pyrokatecholovou violetí.

Zcela chybí informace o konkrétních organických látkách, účastnících se transportu Al v povodí šumavských jezer. Tyto látky by mohly být stanovitelné pomocí HPLC, která provede detailní rozbor specií Al.

Pro stanovení jednotlivých forem Al v půdách z povodí šumavských jezer se dosud používaly tyto extrakce: vodou, KCl, kyselinou šťavelovou a citrátem dithionanu. Z přehledu v kapitole 2.5.1. vyplývá pravděpodobné překrývání jednotlivých frakcí Al stanovených výše zmíněnými výluhy. Pro přesnější odlišení konkrétních forem Al, které mají v půdách různou funkci a význam, by proto bylo vhodné provést ještě další stanovení. K tomuto dalšímu zpřesnění by nám mohla posloužit sekvenční frakcionace podle Psennera a Pucska (1988). Tou se sice zjišťují jednotlivé formy fosforu (Tab. 8), nicméně cyklus fosforu je s hliníkem značně propojen (Kaňa a Kopáček, 2005; Richtr, 2008). Pokud by se tato metoda optimalizovala pro stanovování hliníku, mohli bychom rozlišit další frakce hliníku v půdě a upřesnit starší výsledky.

**Tab. 8** Sekvenční frakcionace podle Psennera a Pucska (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 rozpuštěný a slabě vázaný anorganický P, Al a Fe NRP rozpuštěný a slabě vázaný organický P
2. 0,1M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0,1 M NaHCO <sub>3</sub> (30 min, 40 °C)	RP P vázaný na hydratované oxidy Fe (Mn) NRP P vázaný na organickou hmotu sorbovanou na Fe hydroxidy
3. 1M NaOH (16 h, 25 °C)	RP P vázaný na hydratované oxidy Al a některé Fe NRP P vázaný v precipitátech huminových sloučenin s kovy a P v mikroorganismech a detritu
4. 0,5M HCl (24 h, 25 °C)	RP P vázaný na uhličitany a v apatitech NRP kysele labilní organický P
5. 1M NaOH (24 h, 85 °C)	RP nedostupný a jiný organický P a reziduální Al a Fe

## 4. Závěry

Mobilita Al v povodí je řízena nejen jeho obsahem v půdě, ale především souborem faktorů, které rozhodují o jeho množství v dalších složkách povodí (voda, přítoky, opad, vegetace, atd.) a o transportu mezi nimi (množství  $Al_T$ ,  $Al_o$ ,  $Al_i$  atd.) Vyhodnocením těchto faktorů společně s detailním stanovením Al v jednotlivých půdních horizontech by mělo být základem pro monitoring transportu Al v povodí šumavských jezer. Vhodný postup pro sledování transportu Al v rámci povodí by měl zahrnovat:

- (1) Stanovení hlavních forem Al v půdě
- (2) Kvalitativní i kvantitativní vyhodnocení Al, který je vázán organicky i anorganicky v půdě a vyhodnocení odnosu Al při velkých srážkových událostech

Svrchní organické vrstvy acidifikovaných půd v povodích šumavských jezer obsahují významné množství Al v přístupných formách pro organismy. Ten je významný i z hlediska bilance přísunu Al z povodí do jezera.

Pro účely stanovení důležitých frakcí půdního Al v šumavských půdách se jako nejvhodnější jeví tyto metody:

- (1) Pro stanovení potenciálně toxického Al extrakce pomocí KCl se spektrofotometrickou koncovkou nebo s použitím titrační metody podle Thomase (1982)
- (2) Pro stanovení hydroxidů, oxidů a organicky vázaného Al použít šťavelanový výluh se spektrofotometrickou koncovkou.
- (3) Pro přesnější stanovení frakcí Al použít navíc sekvenční frakcionaci podle Psennera a Pucska, kterou je třeba zoptimalizovat pro potřeby měření Al
- (4) Pro případné stanovení konkrétních specií Al použít HPLC

Užitečné by mohlo být rovněž zapojení rostlinných fyziologů pro detailnější popsání transportu Al rostlinami.



## 5. použitá literatura

- Baker J. P., 1982: Effects of metals on fish associated with acidification. In: R. E. Johnson (ed.), *Acid Rain/Fisheries*: 165-176.
- Baker J. P. and Schofield C. L., 1982: Aluminum toxicity to fish in acidic waters. *Wat. Air Soil Pollut.*, 18: 289-309
- Barnes R. B., 1975: The determination of specific forms of aluminium in surface water. *Chem. Geol.*, 15: 177-191.
- Bergren D., Mulder J., 1995: The role of organic matter in controlling aluminum solubility in acidic mineral soil horizons. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, Vol. 59, No. 20: 4167-4180
- Bertsch P. M., Bloom P. R., 1996: Chemical Methods, Methods of Soil Analysis, Aluminum Vol. Part 3, SSSA, Madison, Book Series No. 5, 517-550.
- Bloom P. R., McBride M. C. and Weaver R. M., 1979: Aluminum organic matter in acidic soils: buffering and solution aluminum activity. *Soil Sci. Soc. Am.*, 43: 488-493.
- Bloom P. R., 1983: The kinetics of gibbsite dissolution in nitric acid., *Soil Sci. Soc. Am.*, 47: 164-168
- Bloom P. R. and Erich M. S., 1989: The quantitation of aqueous aluminum. In: G. Sposito (ed), *Env. Chemistry of Aluminum*, pp: 1-27.
- Borovec J. a Hejzlar J., 2001: Phosphorus fractions and phosphorus sorption characteristics of freshwater sediments and their relationship to sediment composition. *Arch. Hydrobiologie* 151: 687-703
- Borovec Z., 2000: Speciace prvků v kontaminovaných půdách, kalech, říčních a jezerních sedimentech, *Vodní hospodářství*, 2000, č. 01.
- Borůvka L., Kozák J., Drábek O., 1999: Species of Al ions in soil of north bohemian mountains as related to selected soil characteristics. *Rostlinná výroba*, 45, 5: 229-236.
- Cambell P. G. C., Bisson M., Bougie R., Tessier A., 1983: Speciation of aluminum on acidic freshwaters. *Anal. Chem.* 55: 2246-2252.
- Cappo K. A., Blume L. J., Raab G. A., Bartz J. K., Engels J. L., 1987: Analytical methods manual for Direct Delayed Response Project soil Survey. US EPA, Las Vegas, NE, USA.
- Cornelis R., Milačič R., 1988: Handbook of elemental Speciation II, Species in the food, environment, medicine and occupational health, Speciation of Aluminium: 44.
- Coulson C. B., Davies R. I. and Lewis, D. A., 1960a: Polyphenols in leaves, litter and superficial humus from mull sites. *J. Soil Sci.*, 11: 20-29.

- Cronan C. S., Walker W. J. and Bloom P. R., 1986: Predicting aqueous aluminum concentrations in natural waters. *Nature*, 324: 140-143.
- David M. B. and Driscoll C. T., 1984: Aluminum speciation and equilibria in soil solutions of a Haplorthod in the Adirondack Mountains, New York. *Geoderma*, 33: 297-318.
- DeConnick F., 1980: Major mechanisms in formation of spodic horizons. *Geoderma*, 24: 101-128.
- Dougan W. K., Walison A. L., 1974: The absorptiometric determination of aluminium in water. A comparison of some chromogenic reagents and the development of an improved, *method. Analyst*, 99:413-430.
- Drábek O., Borůvka Kozák J., 1999. Mengen.Spurelemente, Vol.2 0, Arbeitstagung:785-786.
- Drábek O., Borůvka L., Mládková L., Kocárek M., 2003: Possible method of aluminum speciation in forest soil. *Journal of Inorg. Biochem.* 97:8-15.
- Driscoll C. T., Baker J. P., Bisogni J. J. and Schofield C. L., 1980: Effect of aluminum speciation on fish in dilute acidified waters. *Nature*, 284: 161-164
- Driscoll C. T., 1984: A procedure for the fractionation of aqueous aluminum in dilute acidic waters. International. *Environ. Analyt. Chem.*, 16: 267-283.
- Driscoll Ch. T., Baker T. I., Bisogni I. I Schofield C.L., 1984, Aluminum speciation and equilibria in acidic surface waters of the adirondack region of New York state. In O. P. Bricker (Ed.), Geological Aspects of Acid Deposition. Butterworth Publ., Boston: 55-75.
- Driscoll C. T. and Bisogni J. J., 1984: Weak acid/base systems in dilute acidified lakes and streams in the Adirondack region of New York State. In: J. L Schnoor (ed.), Modeling of Total Acid Precipitation Impacts: 53-72.
- Driscoll C. T., van Breemen N. and Mulder J., 1985: Aluminum chemistry in a forested Spodosol. *J. Soil Sci. Soc. Am.*, 49: 437-444.
- Driscoll Ch. T., 1985: Aluminium in Acid Surface Waters Chemistry, Transport, and Effects, *Environ. Health Perspect.*, 63: 93-104.
- Driscoll Ch. T., Schecher W. D., 1988: The chemistry of aluminum in the environment, *Environ. Geochem. and H.*:28-45
- Exley C., 2003: A biogeochemical cycle for aluminium. *Jour. of Inorg. Biochem*, 97: 1-7
- Farmer V. C., Russell J. D. and Berrow M. L., 1980: Imogolite and proto-imogolite allophane in spodic horizons: evidence for a mobile aluminum silicate complex in podzol formation. *Soil Sci.*, 31: 673-684.
- Farmer V. C. and Fraser A. R., 1982: Chemical and colloidal stability of soils in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system: their role in podzolization. *Soil Sci.*, 33: 737-742.
- Fernandez I., 1987: Field Study Program Elements to Assess the Sensitivity of Soils to Acidic Deposition Induced Alterations in Forest Productivity. Technical Bulletin, No. 404. National Council of the Paper industry for Air and Stream Improvement, Inc. New York, New York.
- Foy C. D., 1974: Effects of aluminum on plant growth. In: E. W. Carson (ed.), *The Plant Root and its Environment*, 601-642
- Garrels R. M., MacKenzie, F. T. and Hunt C., 1975: *Chemical Cycles and the Global Environment*. Wm Kaufman Inc, Los Altos.
- Gensemer R. W., Playle R. C., 1999: The Bioavailability and Toxicity of Aluminum in Aquatic Environments. *Env. Sci. and Tech.*, 29: 315 - 450
- Giesler R., Ilvesniemi H., Nyberg L., van Hees P., Starr M., Bishop K., Kareinen T., Lundström T. S., 2000: Distribution and mobilization of Al, Fe and Si in free podzolic soil profiles in relation to the humus layer. *Geoderma* 94: 249-263.
- Giesler R., Petersson T., Högberg P., 2002: Phosphorus limitation in Boreal Forests. Effects of Aluminum and Iron Accumulation in the Humus Layer. *Ecosystems* 5:300-314.
- Golub M. and Domingo J. L., 1996: What we know and what we need to know about developmental aluminium toxicity. *J.Toxicol. Env. Health*, 48: 585-597.
- Gosh K. and Schnitzner M., 1981: Macromolecular structure of humic substances. *Soil Sci.*, 129: 266-276.
- Hedlund T., Sjöberg S. and Ohman L. O., 1987: Equilibrium and structural studies of silicon (IV) and aluminum (III) in aqueous solution. 15. a potentiometric study of a speciation and equilibria in the Al-CO<sub>2</sub>(g)-OH system. *Acta Chem. Scand.*, 41:197-207.
- Hem J. D., 1978: Abundance (of aluminum) in natural waters and the atmosphere. In: K. H. Wedepohl (ed.), *Handbook of Geochem.*: 132-133
- Hiradate S., Yamaguchi N. U, 2003: Chemical species of Al reacting with soil humic acids, *Journal of Inorg. Bioch.* 97:26-31.
- Hruška J., Cienciala E., Moravčík P., Navrátil T., Hofmeister J., 2001: Dlouhodobá Acidifikace a nutriční degradace lesních půd-limitující faktor současného lesnictví I. *Lesní práce*, 12.
- Hruška J., Kopáček J., 2005: Kyselý déšť stále s námi, zdroje, mechanismy, účinky, minulost a budoucnost, *Planeta*, ISSN 1213-3393
- Hutchinson G. E., 1945: Aluminum in soils, plants and animals. *Soil Sci*, 60: 29-40.
- Chenery E. M., 1948: Aluminum in the plant world: I. general survey in dicotyledons. Royal

- Botanical Gardens Kew, 2: 173-179.
- Illmer P., Marschall K., Schinner F., 1995: Influence of available aluminium on soil microorganisms. *Letters in Appl. Microbiol.*, 21: 393-397
- Illmer P., Mutschlechner W., 2003: Effect of temperature and pH on the toxicity of aluminium towards two new, soil born species of *Arthrobacter* sp.. *J. Basic Microbiol.*, 44: 98-105
- Jelínek E. 2008: Moderní analytické metody v geologii, "Pražské analytické centrum inovací" CZ.04.3.07/4.2.01.1/0002,36
- Johnson A. H. and Siccama T. G., 1979: Effect of vegetation on morphology of Windsor soils, Litchfield, Connecticut. *J. Soil Sci. Am.*, 43: 1199-1200.
- Johnson N. M., Driscoll C. T., Eaton J. S., 1981: Acid rain, dissolved aluminum and chemical weathering at the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 1421-1437.
- Johnson N. M., 1984: Acid rain neutralization by geologic material. In: O. P. Bricker (ed.). *Geolog. Aspects of Acidic Deposition*: 37-53.
- Kalff J., 2001: Lymnology, 137-156
- Kaňa J., 2001: Faktory ovlivňující koncentraci hliníku v šumavských jezerech [Factors affecting aluminum concentrations in the bohemian forest lakes]. Master thesis, Faculty of Biological sciences, University of South Bohemia, České Budějovice, 46 pp (in Czech). (Library of the Faculty of Biological Sciences, University of South Bohemia).
- Kaňa, J. a Kopáček, J., 2005: Impact of soil sorption characteristics and bedrock composition on phosphorus concentrations in two Bohemian Forest lakes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 173 (1-4): 243-259.
- Kopáček J., Hejzlar J., Stuchlík E., Fott J., Veselý J., 1998: Reversibility of acidification of mountain lakes after reduction in nitrogen and sulphur emissions in Central Europe. 5 s. *Limn. and Oceanogr.*, 43 [2]: 357-361.
- Kopáček J., Hejzlar J., Porcal P., 2000: Seasonal patterns in chemistry of tributaries to Plešné and Čertovo Lakes in the 1998 hydrological year. *Silva Gabreta*, 4:105-116.
- Kopáček J., Hejzlar J., Kaňa J., Porcal P., 2001: Element budgets in three Bohemian Forest lakes and their watersheds in the 2000 hydrological year: I. Čertovo lake. *Silva Gabreta*:35-53.
- Kopáček J., Hejzlar J., Kaňa J., Porcal P., 2001: Element budgets in three Bohemian Forest lakes and their watersheds in the 2000 hydrological year: II Černé lake. *Silva*

*Gabreta*:53-73..

- Kopáček J., Hejzlar J., Kaňa J., Porcal P., 2001: Element budgets in three Bohemian Forest lakes and their watersheds in the 2000 hydrological year: III. Plešné lake. *Silva Gabreta*: 73- 87.
- Kopáček J., Kaňa J., Šantrůčková H., Pícek T., Veselý J., 2002a: Chemical and biochemical characteristics of soil in watersheds of the Bohemian Forest lakes: I Plešné lake. *Silva Gabreta*,8: 67-94
- Kopáček J., Kaňa J., Šantrůčková H., Pícek T., Veselý J.,2002b: Chemical and biochemical characteristics of soil in watersheds of the Bohemian Forest lakes: II Čertovo and Černé lake.*Silva Gabreta*, 8: 43-66.
- Kopáček J., Borovec J., Hejzlar J., Ulrich K. U., Norton S. A., Amirbahman A., 2005: Aluminum control of phosphorus sorption by lake sediments. *Environ. Sci. & Tech.*, 39 (22): 8784–8789.
- Kopáček J., Klementová Š., Norton S. A, 2005: Photochemical production of ionic and particulate aluminum and iron in lakes. *Environ. Sci. & Tech.*, 39 (10): 3656–3662.
- Kopáček J., Turek J., Hejzlar J., Kaňa J., Porcal P., 2006: Element fluxes in watershed-lake ecosystems recovering from acidification: Čertovo Lake, the Bohemian Forest, 2001-2005. *Biologia*, 61 (Suppl. 20): S413–S426.
- Kopáček J., Vrba J., 2006: Integrated ecological research of catchment-lake ecosystems in the Bohemian Forest (Central Europe): A preface, *Biologica*, 20: 363-370
- Kopáček J. a Kaňa J., 2009: Aluminium pools and fluxes in forested catchments of two acidified mountain lakes. The Natural History of Aluminium:From Non-Selection to Natural Selection Eighth Keele Meeting on Aluminium, Book of Abstracts: 45
- Kroglund F., Finstad B., Stefansson S. O., Nilsen T. O, Kristensen T., Rosseland B. O., Teien H. C., Salbu, 2007:Exposure to moderate acid water and aluminum reduces Atlantic salmon post-smolt survival, *Aquaculture*, 273:360–373.
- Lazerte B. D., 1984: Forms of aqueous aluminum in acidified catchments of central Ontario: a methodological analysis. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 41: 766-776.
- Lazerte B. D., Chun C., Evans D., and Tomassino, F., 1987: Aluminum is easily and correctly speciated in dilute acidic waters. Unpub. Rept. Ont. Min. Env., Dorset, Ont. Canada.
- LaZerte B. D., van Loon G. and Anderson B., 1997: Aluminum in water, In: *Research Issues in Aluminum Toxicity*, pp. 17–45. (Yokel, R. A. and Golub, M. S., Ed.) Washington, DC, Taylor and Francis.

- Luciak G. M. and Huang P. M., 1974: Effect of monosilicic ion hydrolytic reactions of aluminum. *Proc. Soil Sci Soc. Am.*, 38: 235-244.
- Malát M., 1973. Absorbční anorganická fotometrie, Academia, Praha.
- May H. M., Helmke P. A. and Jackson M. L., 1979: Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydroxyaluminum in aqueous solutions at 25°C. *Geochim. cosmochim. Acta*, 43: 861- 868.
- McBride M. B. and Bloom P. R., 1977: Adsorption of aluminum by asmetite. H. an  $Al^{3+}$  -  $Ca^{2+}$  exchange model. *Soil Sci. Soc. Am.*, 41: 1073-1077
- McKeague J. A., Brydon J. E. and Miles N. M., 1971: Differentiation of forms of exchangeable iron and aluminum in soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 35: 33-3.
- Meiwes K. J., Khanna P. K. and Ulrich B., 1984: Retention of sulfate by an acid brown earth and its relationship with atmospheric input of sulfur of forest vegetation. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.*, 143: 2400-2411.
- Messenger A. S., 1975: Climate, time and organisms in relation to podzol development in Michigan sands II. relationships between chemical element concentrations in mature Tree foliage and upper soil horizons. *Soil Sci. Soc. Am.*, 39: 698-702
- Miyasaka S. C., Hue N. H. and Dunn M. A., 2007: Aluminum. In: A.V. Barker and D.J. Pilbeam (eds), *Handbook of Plant Nutrition*, CRC press, Boca Raton, FL: 439-496.
- Monette M. Y. and McCormick S. D., 2008: Impacts of short-term acid and aluminum exposure on Atlantic salmon (*Salmo salar*) physiology: A direct comparison of parr and smolts, *Aquatic Toxicology*, 86: 216–226.
- Mulder J., Wit H. A., Boonen H.W. J., Bakken L.R., 2001: Increased levels of aluminium in forest soils: effects on the stores of soil organic carbon, *Water, Air and Soil Pollution* 130: 989-994.
- Muniz I. P. and Leivestad H. 1980: Toxic effects of aluminum on the brown trout *Salmo trutta* L. In: D. Drablos and A. Tollan (eds.), *Ecological Impact of Acid Precipitation*, 268-269.
- Nedbalová L., Vrba J., Fott J., Kohout L., Kopáček J., Macek M., Soldán T., 2006: Biological recovery of the Bohemian Forest lakes from acidification. *Biologia*, 61 (Suppl. 20): 453–465.
- Norton S. A., 1976. Changes in chemical processes in soils caused by acid precipitation. In: L. S. Dochinger and T. A. Seliga (eds.), pp:711 -724
- Norton S. A. and Henriksen A., 1983: The importance of CO<sub>2</sub> in evaluation of effects of acidic deposition. *Vatten*, 4: 346-354.

- Nygaard P. H., Wit H. A., 2004: Effect of elevated soil solution Al concentrations on fine roots in a middle-aged Norway spruce (*Picea abies* (L.)Karst.)stand, *Plant and Soil*, 265:131-140
- Oulehle F. A Hruška J., 2005: Tree species (*Picea abies* and *Fagus sylvatica*) effects on soil water acidification and aluminium chemistry at sites subjected to long-term acidification in the Ore Mts., Czech Republic. *Journal of Inorg. Biochem.*, 99: 1822–1829.
- Pavan M. A., Bingham F. T. and Pratt P. F., 1982: Toxicity of aluminum to coffee in Udisols and Oxisols amended with CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> and CaSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. *J. Soil Sci. Soc. Am.*, 46: 1201-1207
- Pelišek J., 1968: Přehled půdních poměrů Šumavy. Zpravodaj CHKO,3-5, České Budějovice-Plzeň.
- Picture of podzol, source Univerzity of Utah, 2009 30.3., [www.pedologie.cz](http://www.pedologie.cz).
- Pitter P., 1999: Hydrochemie, VŠCHT Praha.
- Psenner R., Pucsko R., 1988: Phosphorus fractionation: advantages and limit of the method for the study of sediment P origins and interactions. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.*, 30: 43-59.
- Reuss J. O. and Johnson D.W., 1985: Effect of soil processes on the acidification of water by acid deposition. *J. Environ. Qual.*, 14:26-31.
- Reuss J. O. and Johnson D.W., 1986: Acid Deposition and the Acidification of Soils and Water. Springer-Verlag, New York
- Richt 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. (Library of the Faculty of Biological Sciences, University of South Bohemia)
- Riise G., van Hees P., Lundström U., Strand L. T., 2000: Mobility of different size fractions of organic carbon Al, Fe, Mn and Si in podzols. *Geoderma*, 94: 237-247.
- Roberson C. E. and Hem J. D., 1967: Solubility of Aluminum in the Presence of Hydroxide, Fluoride and Sulfate, *U.S. Geolog. Survey Wat. Sup. Paper* 1827-1846.
- Sadler K., Lynam S., 1986: Water chemistry measurements, including inorganic aluminium and organic aluminium complexes in some Welsh and Pennine streams, CEGB Rept.,8.6
- Samec P., Vavřínek D., Macků J., 2008: Acidifikace versus pufrace lesních půd.

*Lesní práce*, 5.

- Schaumburg J., 2000: Long-term trends in biology and chemistry of the acidified Bavarian Forst lakes. *Silva Gabreta*, 4:29-40.
- Schecher W. D. and Driscoll C. T., 1987: An evaluation of uncertainty associated with aluminum equilibrium calculations. *Wat. Resour. Res.*, 23:525-534.
- Schnitzer M. and Skinner S. I. M., 1963a: Organic-metallic interactions in soils: 2. Reactions between forms of iron and aluminum and organic matter of a podzol Bh horizon. *Soil Sci.*, 96: 181-186.
- Schnitzer M. and Skinner S. I. M., 1963b: Organic-metallic interactions in soils: 1. Reactions between a number of metal ions and organic matter of a podzol Bh horizon. *Soil Sci.*, 96: 86-93.
- Schofield C. L. and Trojnar J. R., 1980: Aluminum toxicity to fish in acidified waters. In: Plenum press; T. Y. Toribara, M. W. Miller and P. E. Morrow (eds.). *Polluted Rain*:347-366.
- Schwesig D., Kalbitz K., Metzner E., 2003: Effect of aluminium on the mineralization of dissolved organic carbon derived from forest floors. *European J. of Soil Sci.*, 54: 311-322.
- Simonsson M., Berggren D., Gustafsson J. P., 1999: *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63:1116-1123.
- Steinberg C., Meier R., Emeis-Schwarz H., Krause-Dellin D., 1984c: Versauerung des Grossen Arbersees, dokumentiert durch paläolimnologische Untersuchungen. *Vom Wasser*, 63:35-56.
- Steinberg C., Nirschl H., Arzet K., 1985: Nachweis der versauerung im Rachelsee über paläolimnologische Studien. In: Nationalpark Bayerischer Wald, Tagungsbericht, 5:659-667.
- Steinberg C., Hartmann H., Arzet K., Krause-Dellin D., 1988: Paleoindication of acidification in Kleiner Abersee (Federal Republic of Germany, Bavaria Forest): *Journal of Paleolimnology*, 1:149-157.
- Strnad L., Mihaljevič M., Ettler V., Barsová L., Zuna M., Šebek O., 2008: Distribution of the Platinum Group Elements in Peat Deposit near a Historic Lead and Silver Mining District. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, DOI: 10.1007/s00128-008-9407-8
- Stumm W. and Morgan J. J., 1970: *Aquatic Chemistry*. Wiley-Interscience, New York.
- Thomas G. W., 1982: Exchangeable Cations. (In:). Page, A. L., Miller, R. M. & Keeney, D. R. (eds.). *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties –*



- Agronomy Monograph no. 9. 150–165. ASA & SSSA.
- Tomášek M., 2000: Půdy České republiky. Česká geologická služba Praha. ISBN, 978-80-7075-688-1.
- van Hees P., Lundström U. S., Starr M., Giesler R., 2000: Factors influencing aluminium concentrations in soil solution from podzols. *Geoderma* 94 : 289-310
- van Hees P., Lundström U. S., Giesler R., 2000: Low molecular weight organic acids and their Al-complexes in soil solution-composition, distribution and seasonal variation in three podzolized soils. *Geoderma* 94:173-200..
- Vangnechten J. H. D. and Vanderborght O. L. J., 1980: Acidification of Belgian moorland pools by acid sulphur-rich rainwater. In: D. Drablos and A. Tollan (eds.), *Ecological Impact of Acid Precipitation*:246-247.
- Veselý J., 1994: Investigation of the nature of the Šumava lakes:a review. *Časopis národního muzea, Praha, řada přírodovědná*, 163:103-120.
- Veselý J., Majer V., Kopáček J.,& Norton S.A., 2003: Increasing temperature decreases aluminum concentrations in Central European lakes recovering from acidification. *Limnol.Oceanogr.* 48: 2346–235.
- Vrba J., Kopáček J., Fott J., 2000: Long-term limnological research of the Bohemian Forest lakes and their recent status. *Silva Gabreta*, 4: 7-28.
- Vrba J., Kopáček J., Fott J., 2002: Šumavská ledovcová jezera na přelomu tisíciletí. *Živa*: 18-23.
- Vrba J., Kopáček J., Bittl T., Nedoma J., Štrojsová A., Nedbalová L., Kohout L., Fott J., 2006: A key role of aluminium in phosphorus availability, food web structure, and plankton dynamics in strongly acidified lakes. *Biologia*, 61 (Suppl. 20): S441–S451
- . Winge R. K., Fassel V. A., Kniseley R. N., Dekalb E., and Haas W. J., 1977: Determination of trace elements in soft, hard, and saline waters by the inductively coupled plasma, multi-element, emission spectroscopic (ICP-MAES) technique. *Spectrochim. Acta* 32B: 327-345.
- Welz B., Sperlig M., 1999: Atomic absorption spectrometry. VCH, Weinheim, FRG, p. 941.
- Wood J. M., 1985: Effects of acidification on the mobility of metals and metalloids: an overview. *Environ. Health Perspect.*, 63: 115-119.
- Zýka J., 1988: Analytická příručka 2, Praha, SNTL, 4. vydání:100.