

**Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Přírodovědecká fakulta**



**Použití metody DET na posouzení vlivu
oxického/anoxického prostředí a aplikace
bioaugmentačního přípravku na zadržování
P v sedimentech**

Magisterská diplomová práce

Václav Kotil

2011

Vedoucí práce: RNDr. Jakub Borovec, Ph.D.

Kotil, V., Použití metody DET na posouzení vlivu oxického/anoxického prostředí a aplikace bioaugmentačního přípravku na zadržování P v sedimentech (The assesment of the influence of oxic/anoxic environment and the aplication of bioaugmentation agent on the retention of phosphorus in sediment by the use of DET method) 47 p., Faculty of Sciences, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic.

Anotace

Cílem této práce bylo posouzení vlivu případných opatření (nastolení oxického/anoxického prostředí nebo aplikace bioaugmentačního přípravku) na zadržování fosforu v sedimentech. Pomocí manipulativního experimentu provedeného v laboratoři se sedimenty nádrže Vír jsme zjistili, že prokysličování nesnížilo koncentraci fosforu v pórové vodě sedimentů, ovšem mělo zásadní vliv na přítomnou formu fosforu. Při anoxické variantě pokusu jsme určili zdroje fosforu přibylého během experimentu. Zjistili jsme, že bioaugmentační přípravek neovlivnil koncentrace fosforu v pórové vodě sedimentů.

The aim of this work was to assess the influence of the potential arrangements (establishment of oxic/anoxic environment or aplication of bioaugmentation agent) on the retention of phosphorus in sediment. By the means of the manipulative experiment in the laboratory with sediments from the Vír reservoir we found out that the aeration didn't cause any reduction in the concentration of phosphorus in interstitial water but it has an essential impact on the form of phosphorus. In anoxic variant we determined the sources of extra phosphorus increased in concentration during the experiment. We found out that bioaugmentation agent had low impact on the concentration of phosphorus in interstitial water.

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

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

V Českých Budějovicích, 13.12.2011

Václav Kotil

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat Jakubovi Borovcovi za veškerou pomoc, kterou mi poskytl během i mimo období vzniku této diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat Petře Mošnerové především za její slohové cítění a Zdeňce Kotilové za podporu v období vzniku této diplomové práce.

Obsah

1. Úvod	1
2. Literární přehled	1
2.1. Sediment a fosfor	2
2.1.1. Redoxní potenciál	2
2.1.2. P se váže na Al, Ca	4
2.2. Fe – železo	6
2.2.1. Přítomnost Fe v sedimentu (Poměr Fe:P)	6
2.2.2. Přítomnost Sulfidů	6
2.2.3. Oxidace/Redukce	7
2.2.4. pH	8
2.3.5. Přítomnost aniontů ($\text{SO}_4^{\text{II-}}$, Org-kys, Si, As, Cl)	8
2.3. Biologické faktory ovlivňující zadržování či uvolňování fosforu v sedimentu	10
2.4. Bioaugmentace	11
2.5. DET	12
3. Cíle předkládané práce	14
4. Metodika	15
4.1. Příprava DET gelu	15
4.2. Příprava DET vzorkovače	15
4.3. Terénní odběr kórů a parametry experimentu	15
4.4. Rozbory a analýzy prováděné po uplynutí každého měsíce inkubace	16
4.4.1. Stanovení VNS	16
4.4.2. Měření pórové vody s DET gelovým vzorkovačem	16
4.4.3. Zpracování sedimentu	16
4.5. Analýza vzorků	17
4.6. Definice zkratk	18
4.7. Výpočty	18
5. Výsledky	19
5.1. Bilance P v kóru	19
5.2. Změny koncentrací stanovovaných analytů v pórové vodě v průběhu experimentu	20
5.2.1. Fosfor	20
5.2.2. Železo	20
5.2.3. Amoniak	21
5.2.4. Dusičnany	22
5.2.5. Sířany	22
5.3. Změny stanovovaných iontů ve vrstvách pórové vody v průběhu experimentu	23
5.3.1. Fosfor	23
5.3.2. Železo	24
5.3.3. Amoniak	25
5.4. Změny zastoupení frakcí fosforu a železa měřené pomocí DET	27
5.4.1. Fosfor	27
5.4.1.1. Určení vrstvy s největšími změnami	27
5.4.1.2. Určení převládající formy fosforu ve vodném výluhu (VRP_{voda})	28
5.4.1.3. Určení převládající formy fosforu v kyselinovém výluhu (VRP_{gel})	28
5.4.1.4. Určení převládající formy fosforu v pórové vodě (VRP)	29
5.4.2. Změny zastoupení frakcí železa měřené pomocí DET	29
5.5. Poměry Fe:P	30
5.5.1. Změny poměru $\text{VRFe}:\text{VRP}$ ve vrstvách pórové vody v průběhu experimentu	30
5.5.2. Změny poměru $\text{VRFe}_{\text{gel}}:\text{VRP}_{\text{gel}}$ ve vrstvách pórové vody v průběhu experimentu	31
5.5.3. Změny poměru $\text{VRFe}:\text{RRP}$ ve vrstvách pórové vody v průběhu experimentu	33
6. Diskuze	34
6.1. Změny koncentrací stanovovaných analytů v pórové vodě v průběhu experimentu	34
6.2. Ovlivnění koncentrací síranů bioaugmentačním přípravkem	34
6.3. Ovlivnění koncentrace fosforu oxidačně-redukčními procesy v pórové vodě	35
6.3.1. Ovlivnění koncentrace fosforu oxickým prostředím ve svrchní vrstvě pórové vody na konci experimentu	35
6.3.2. Identifikace zdrojů P v pórové vodě sedimentů inkubovaných tři měsíce v redukční atmosféře	36
6.4 - Změny poměru $\text{VRFe}_{\text{gel}}:\text{VRP}_{\text{gel}}$ = sraženiny Fe-P	39
8. Seznam použité literatury	41

1. Úvod

Jedním z největších problémů v České republice je zhoršená kvalita stojatých vod, zapříčiněná antropogenní eutrofizací (nadměrný růst primární produkce způsobený obohacením vodního prostředí fosforem pocházejícího z lidských aktivit). Masivní rozvoj řas a sinic je spojen s mnoha problémy včetně ohrožení zdraví lidí, omezením rekreačního využití, zvýšenými náklady na úpravu pitné vody nebo ztrátou rybí obsádky.

Největší část fosforu ve vodním tělese je uložena v sedimentu, a proto sediment sehrává významnou úlohu v koloběhu fosforu. Dostupnost tohoto zdroje je závislá na schopnosti sedimentu zadržovat fosfor.

Znalost složení a funkce sedimentu je důležitou podmínkou při managementu vodních těles. Může docházet k uvolňování nebo zadržování fosforu v sedimentu. Existuje mnoho mechanismů ovlivňujících tyto procesy. Jedním z hlavních je vazba fosforu s železem. Důkladnější poznání vzájemné interakce cyklů fosforu a železa nám umožní lepší předpověď „chování“ sedimentů za různých podmínek.

Jedním z možných přístupů studia sedimentů je manipulativní experiment v laboratorních podmínkách. Na rozdíl od pokusu *in situ* je při tomto experimentu zabráněno přirozeným podmínkám např. sedimentaci, avšak je umožněna lepší kontrola a udržení stálých (fyzikálních) parametrů. Ke vzorkování pórové vody při tomto experimentu byla zvolena relativně nová metoda DET, která vyniká vysokou schopností rozlišení profilu pórové vody. Právě toto rozlišení dělá z metody DET jedinečný nástroj na zkoumání nejsvrchnějších několika mm pórové vody, které jsou nazývány „hot spots“ mikrobiální aktivity a otevřenou knihou v předpovědi chování sedimentu.

Použitím našeho manipulativního experimentu jsme chtěli ověřit vhodnost managementových opatření, jako je provzdušňování hypolimnia a použití bioaugmentačního přípravku, na schopnost sedimentu zadržovat fosfor. Dalším dílčím cílem je navázat na diplomovou práci Bc. Zuzany Jarolímové a ověřit metodu DET při rozšířeném analyzování vzorku.

2. Literární přehled

2.1. Sediment a fosfor

Změna redoxního potenciálu a chemické faktory ovlivňují zadržování či uvolňování fosforu v sedimentu. Obecně teplota ovlivňuje biologickou i chemickou reaktivitu. S rostoucí teplotou se zrychluje průběh chemických reakcí i aktivita organismů. Na druhou stranu se snižuje rozpustnost plynů ve vodě, což je významné především pro kyslík. V sedimentech s vyšší teplotou stoupá aktivita mikroorganismů a tím se zvyšuje rychlost rozkladu. S rychlostí rozkladu se snižuje obsah kyslíku a sediment se stává anoxický. Tyto děje se mohou vyskytovat například v letním období ve stratifikovaných jezerech a v těchto typech vod se ze sedimentu často uvolňuje i fosfor.

2.1.1. Redoxní potenciál

Sled oxidačně-redukčních reakcí

Oxidačně-redukční potenciál je sled redukčních a oxidačních chemických reakcí ve vodním prostředí. Oxidačně-redukční potenciál je schopnost látek přijímat nebo poskytovat elektrony, tedy se redukovat či oxidovat. V sedimentech se vyskytují ty heterotrofní organizmy, které byly schopné převládnout v mikrobiálním společenstvu a to jsou ty, které oxidují organické látky způsobem s efektivnějším získáváním energie.

Alewell et al. (2008) popsali, že řetězec oxidačně-redukčních reakcí je závislý na dostupnosti donorů elektronů (DOC). V prostředích s vysokou dostupností donorů elektronů nebyly procesy připisované nízkému redoxnímu potenciálu „vykonkurovány“ a probíhaly současně. To naznačuje, že v takovémto oxickém prostředí je dostatečné množství ekologických nik, kde anaerobní mikroorganismy mohou přežít či prosperovat. Pokud není dostatek donorů elektronů (málo DOC), pak následuje obvykle uváděný sled redukčně-oxidačních reakcí.

Tento sled reakcí začíná s energeticky nejvýhodnější, oxidací organické hmoty doprovázené redukcí kyslíku, což popisuje reakce: organický uhlík + $O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ (Reynolds and Davies 2001). Kyslík se do sedimentu dostává difúzí přes vodní sloupec z atmosféry, kde je jeho koncentrace stabilní. Dalším zdrojem kyslíku je činnost fototrofních organismů ve vodním sloupci či na povrchu sedimentu.

Při vyčerpání kyslíku nabývají na důležitosti další oxidačně-redukční systémy s čím dál nižším oxidačně-redukčním potenciálem a zároveň s nižším ziskem energie. Na počátku této řady reakcí je v evoluci Země starší než kyslíkaté dýchání, dusičnanové dýchání = denitrifikace. Denitrifikace je proces, při kterém je NO_3^- redukován převážně na N_2 . Denitrifikace není jedna reakce, ale sled reakcí $NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$, při kterých se z dusičnanů postupnými reakcemi stává plynný dusík. Někdy však může být konečným produktem N_2O . Energie potřebná pro organismy je získávána oxidací organické hmoty nebo jiných redukovaných sloučenin, např.

FeS (Golterman 2004). V přítomnosti nadbytku dusičnanů v sedimentu se omezí redukce síranů a produkce metanu (Wauer et al. 2005).

Následuje redukce Mn^{IV} na Mn^{II} . Není známo, že by mangan a fosfor tvořily komplex nebo sloučeninu (Golterman 2004). Skoog and Arias-Esquivel (2009) neprokázali žádný vztah uvolněného fosforu a manganu z anoxického sedimentu. Množství manganu představuje většinou pouze 10% objemu oxidů železa, ale jeho vyšší relativní elektronová aktivita může mít významnou roli pro mikroorganismy. Když je v sedimentu přítomen mangan, organismy redukující Fe^{III} preferují redukci Mn^{IV} (Lovley 1991).

Další reakce v redoxní řadě, redukce Fe^{III} na Fe^{II} , je zvláště důležitá v anoxických vodních či půdních prostředích. Ve vodách obsahujících kyslík je Fe^{III} nejstabilnější forma výskytu železa (Pitter 1999). Za oxických podmínek se většina železa vyskytuje ve sražené formě, kdy je ve vodním prostředí rozpuštěno jen velmi malé množství, obvykle pod $1 \mu mol l^{-1}$ (Pitter, 1999). V prostředí, kde byly výše zmíněné akceptory elektronů již vyčerpány, začnou organismy redukovat železo na Fe^{II} . V bezkyslíkatém redukčním prostředí se Fe^{II} vyskytuje jako rozpuštěné.

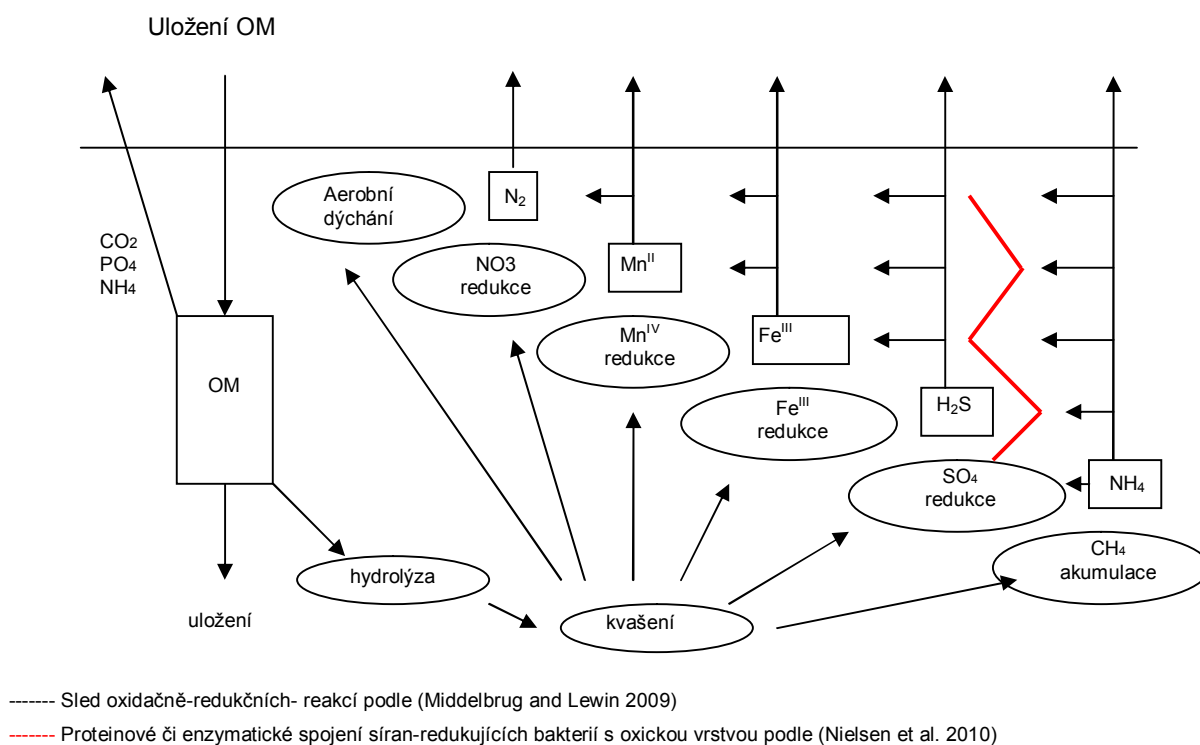
Po vyčerpání Fe^{III} je dalším zdrojem elektronových akceptorů redukce SO_4^{2-} přes S na H_2S . Redukce síranů je inhibována za přítomnosti Fe^{III} (Jordan et al. 2008).

Procesy redukce síranů a Fe^{III} mohou probíhat ve stejné vrstvě, protože částice Fe^{III} může být obklopena vrstvou již rozpuštěného Fe^{II} , která ji chrání před Fe-redukujícími bakteriemi (Hyacinthe and Cappellen 2004). Když se obal z Fe^{II} rozruší srážením se sulfidem, uvolní se další Fe^{III} k redukci, s čímž je spojeno další uvolnění fosforečnanu (Jordan et al. 2008).

V silně redukčních podmínkách používají methanogenní bakterie k rozkladu organické hmoty jako akceptor elektronů samotnou organickou hmotu nebo oxid uhličitý. Při tomto typu reakce se uvolňuje relativně velmi málo energie. Methanogeneze může probíhat současně s redukcí síranů, avšak redukce síranů je podstatně rychlejší proces (Golterman 2004). Winfrey a Ward (1983) uvádí, že redukce síranů byla 100-1000x rychlejší a po vyčerpání síranů se produkce methanu zrychlila. Oddělenost methanogeneze a redukce síranů také záleží na zbývajícím substrátu v sedimentu. Za přítomnosti H^+ a CH_3COOH jsou síran redukující bakterie konkurenceschopnější než methanogenní bakterie, ale za přítomnosti CH_3OH je tomu naopak (Golterman 2004).

Tento klasický pohled doplňuje nová práce Nielsen et al. (2010), ve které byla zdokumentována rychlá změna koncentrací sulfidu ve vrstvě síranové redukce při prokysličení povrchu sedimentu. Oxidace sulfidu v hloubce 10 mm se objevila méně než za jednu hodinu. Tato rychlost nemůže být vysvětlena molekulární difúzí. Proto autor navrhuje vysvětlení mimobuněčným přenosem elektronů. Tento přenos by měl být uskutečněn nanovláknky bakterií. To znamená, že i jiné anoxické reakce jsou nepřímo ovlivněny tímto přenosem elektronů.

Obr. 1.: Sled oxidačně-redukčních reakcí



2.1.2. P se váže na Al, Ca

Al - Hliník

Železo a hliník jsou rozšířené a reaktivní prvky, s velkou variací geochemických a chemicko-ekosystémových rolí (Tipping et al 2002).

Al (hydro)oxidy jsou primární sorbent fosforu ve většině půd (Borch and Fendorf 2008). Rozpustnost hliníku je ovlivňována pH, kdy pro stabilitu sloučenin hliníku a fosforu je nejvhodnější rozmezí pH 5 až 7, v závislosti na koncentraci (vyšší poměr P:Al přesouvá optimum pro nejnižší rozpustnost do kyselější oblasti) (Pitter 1999). V alkalickém prostředí je srážení fosforečnanů málo účinné.

Rozpustnost hliníku není závislá na oxidačně-redukčním potenciálu. Nejméně tři desetiletí se v Severní Americe a v Evropě používá aplikace sloučenin hliníku pro snížení mobility fosforečnanů v jezerních sedimentech bez ohledu na redoxní stav (Rydin et al. 2000).

Kopáček et al. (2005) uvádí, že v sedimentech s poměrem $\text{Al}(\text{OH})_3$: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ větším než 3 jsou oxidy hliníku schopny zadržet fosfor uvolněný z redoxně labilních oxidů železa.

Ca - Vápník

Apatit, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, je všudypřítomný minerál. Obsahují ho vyvřelé, metamorfické i sedimentární horniny. Tato forma vápníků je pokládána za nerozpustnou (rozpustnost ve vodě

je kolem 1 mg l^{-1}). Značné množství Ca se do vod dostává rozpouštěním z fosilních vápenců (Golterman, 2004).

Opačným dějem než uvolnění vápníku je jeho srážení. Vápník se sráží jako CaCO_3 (kalcit) za vzniku špatně rozpustné sraženiny. V přítomnosti fosforečnanů mohou být do této sraženiny také začleněny. Srážení nemusí být zapříčiněno pouze geologickými, ale také biogenními procesy.

Vysokou aktivitou fotosyntetizujících organismů bývá často zvýšeno pH. Srážení vápníku a fosforečnanu je účinné v neutrální a alkalické oblasti (Pitter 1999). Termín „negativní zpětná smyčka vodní primární produkce“ je používán k označení limitace fosforem ve vodách s vysokým obsahem vápníku, kdy je zvýšení koncentrace fosforečnanů doprovázeno vyšší fototrofní aktivitou, a tím dochází k biogennímu vysrážení fosforečnanů a omezení primární produkce. Tento mechanismus byl dobře zdokumentován v případové studii provedené Hamilton et al. (2009), kteří uvádí, že v jezeře s vodou s vysokými koncentracemi kationtů Ca a Mg byla primární produkce limitována fosforem. V této studii byly do jezerní vody po 45 dní dodávány živiny, což vyvolalo zvýšení primární produkce. Vyšší aktivita fotoautotrofů snižovala obsah oxidu uhličitého se souběžným růstem pH na hodnoty 9-10, což zvýšilo srážení kalcitu. Nadpoloviční množství přidaného fosforu bylo vysráženo a snížilo primární produkci.

Srážecí reakce tkví v interakci mezi rozpouštěnými fosforečnany a povrchem sraženin vápníku. Při růstu krystalů je fosforečnan na povrchu přerostlý nově vzniklým krystalem (House and Donaldson 1986). Vysoká koncentrace fosforečnanu může inhibovat růst krystalů kalcitu, až k úplnému zastavení reakce (House 1987).

Rodríguez et al. (2008) zkoumal srážení fosforu ve slaném jezeře Salton Sea (Mexico, USA). Toto jezero je charakterizováno jako eutrofní, s vysokou sedimentací OM, vysokou koncentrací živin, nízkým uvolňováním P ze sedimentu, nízkými koncentracemi rozpouštěného kyslíku a následným úhynem ryb. Mechanismus zadržování fosforu sedimenty se v Salton Sea liší od sladkovodních jezer mírného pásu, kde se fosfor sráží s Fe^{III} . Zde je většina železa vázaná se sírou a má minoritní podíl na srážení fosforu. V Salton Sea se redukuje velké množství síranů, s čímž je spojeno uvolnění hydrogenuhličitanu podle reakce: $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$. Výsledkem je zvýšení pH, při kterém dochází k srážení fosforu a vápníku. Zde je 80-100% fosforečnanů vysráženo s kalcitem.

Jordan et al. (2008) studoval jiný ekosystém, mezohalinní deltu řeky Patuxent, pro kterou uvádí sled uvolňování (Fe, P, H_2S) ze sedimentu s klesajícím redoxním potenciálem. Nejprve se uvolňovaly ionty Fe^{II} , které pocházely ze sraženiny s fosforečnanem. Kdy uvolněné fosforečnany se srážely s uhličitanovým fluor-apatitem $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6\text{F}_2$. Pokles koncentrace Fe^{II} byl zapříčiněn akumulací sulfanu. S akumulací dihydrogen sulfidu se snižovalo uvolňování železa a zvyšovalo uvolňování fosforečnanu (dihydrogen sulfid reagoval s železem za vzniku FeS a s přibývajícím H_2S se začal rozpouštět uhličitanový fluor-apatit a uvolňoval se fosforečnan).

Ve vodách s vysokými koncentracemi kationtů Ca a Mg (i ve vodách s jejich nízkými koncentracemi, pokud je pH i koncentrace fosforečnanu dostatečně vysoká) mohou probíhat dva procesy vazby fosforečnanů navzájem (vazba s Fe a Ca), kdy množství vázaného fosforu jedním

procesem je závislé na pH a ovlivněno koncentrací železa, vápníku i fosforečnanů (Golterman 2004).

2.2. Fe – železo

Sedimenty sladkovodních jezer obvykle obsahují 3-5% železa v sušině (Davison et al. 1991). Vazba železa a fosforu je známá mnoho let. Klasický model vytvořený z prací Einsele 1936, 1938, Mortimer 1941, 1942 popisuje uvolnění fosforu ze sedimentu, při změně redoxního potenciálu, které je zapříčiněno zrušením vazby fosforu se železem. Hlavním principem je tvorba Fe^{III} sraženiny v oxických podmínkách. Ve sladkovodních podmínkách může Fe a P vytvořit sraženinu vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ nebo jiné nestechiometrické sraženiny (Nriagu and Dell 1974, Jordan et al. 2008). Tyto sraženiny naváží fosforečnan, a tím ho vyjmou z koloběhu vodního ekosystému. Při snížení oxidačně-redukčního potenciálu se sraženina rozpustí a uvolní se Fe^{II} a fosforečnan, který je zdrojem pro primární produkci.

2.2.1. Přítomnost Fe v sedimentu (Poměr Fe:P)

Železo nemůže vázat fosfor, pokud v sedimentu není v dostatečném množství. Poměr Fe:P je používán jako potenciál volného vazebného místa na povrchu železa (Martynova 2011). Jedním z možných přístupů je srovnávat celkový obsah železa a fosforu v sedimentu. Touto problematikou se zabýval Jensen et al. (1992) který v 15-ti mělkých dánských jezerech zjistil molární poměr VFe:VP 8:1, kdy je fosfor v sedimentu za oxických podmínek vázán železem.

Dalším přístupem je stanovení poměru železa a fosforu v pórové vodě, kdy se většinou používá poměr veškeré rozpuštěné železo (VRF_e) : veškerý rozpuštěný fosfor (VRP). Poměr Fe:P v pórové vodě se považuje jako indikátor naznačující uvolňování/zadržení fosforu v sedimentu (Gunnars and Blomqvist 1997, Smolders et al 2010). Sedimenty v oxickém prostředí s molárním poměrem Fe:P ~ 2 a více mají dostatečné množství železa k zadržení fosforu (Tessenow 1974, Gunnars and Blomqvist 1997, Lehtoranta and Heiskanen 2003). Avšak při jiných pokusech byly zjištěny odlišné hodnoty, buď nižší molární poměr Fe/P ~1 (Smolders et al. 2001) a nebo vyšší molární poměr Fe:P u nově vzniklé sraženiny ~5 při pH 7 (Lijklema 1980).

2.2.2. Přítomnost sulfidů

Důvodem uvolňování fosforu ze sedimentu nemusí být jen redukční podmínky. Již v pracích Hasler and Einsele (1948) a Ohle (1938, 1954) bylo prokázáno, že uvolňování fosforu ze sedimentu bylo spojeno s vysokými koncentracemi síranů. Úroveň koncentrace síranů, které ovlivňují uvolňování fosforu ze sedimentu (vody s koncentrací 3000 - 30 000 $\mu\text{M SO}_4^{\text{-II}}$ mají potenciál uvolňovat fosfor v redukčním i oxickém prostředí, vody s koncentrací 100-300 $\mu\text{M SO}_4^{\text{-II}}$ mají potenciál uvolňovat fosfor ze sedimentu pouze v redukčním prostředí a vody s koncentrací

pod $60 \mu\text{M SO}_4^{\text{II}}$ většinou uvolňují velmi nízké koncentrace fosforu ze sedimentu v oxickém i redukčním prostředí) (Caraco et al. 1989).

Při poklesu redoxního potenciálu ve vodách bohatých na sírany vznikají redukcí síranů sulfidy. Vzniklý H_2S reaguje s již rozpuštěným Fe^{II} za vzniku sraženiny FeS (Caraco et al. 1993). Tento proces je v přírodních sedimentech nevratný, protože během další diagenese může být FeS přeměněno na pyrit (FeS_2), který je konečným produktem a takto vázané železo je vyloučeno z koloběhu (Gächter and Müller 2003). V práci Smoldes et al. (2010) se uvádí, že až 80% veškerého železa bylo vázáno se sírou. Fosforečnan uvolněný ze sraženiny železa difunduje po koncentračním spádu do oxické zóny, kde by vytvořil potencionální sraženinu s železem, kdyby železo již nebylo vysrážené sulfidem (Caraco et al. 1989). Ve sladkovodních ekosystémech bývá poměr Fe:P vyšší a koncentrace síranů nižší než v mořských ekosystémech, a proto je tento proces významný převážně v mořských ekosystémech (Caraco et al. 1989, 1993).

2.2.3. Oxidace/redukce

Redukce

Redukční rozpouštění Fe^{III} může probíhat dvěma procesy: bioticky (pomocí enzymů) a abioticky (Borch and Fendorf 2008). Hlavní abiotická redukce Fe^{III} probíhá oxidací hydrogensulfidu (Neal et al. 2001), dalšími zdroji redukce jsou askorbát, cystein, huminové kyseliny a fotochemicky aktivní reduktanty jako např. oxalát (Borch and Fendorf 2008).

Přímá mikrobiální (enzymatická) redukce spojená s oxidací organických látek nebo H_2 železo-redukujícími bakteriemi je hlavním mechanismem redukce Fe^{III} v anaerobních nesulfidických sedimentech. Bakterie neredukují Fe^{III} pouze za účelem získat energii uvolněnou z reakce, avšak bakterie mohou uvolňovat exudáty, jejichž pomocí rozpouštějí Fe^{III} a zvyšují koncentraci Fe^{II} ve svém okolí (Boyea et al. 2006).

Oxidace

Když se Fe^{II} dostane do kontaktu s O_2 či jiným oxidantem, je oxidováno na Fe^{III} . V aerobním prostředí při neutrálním pH je chemická oxidace Fe^{II} pomocí O_2 rychlým a dominantním procesem (Weber 2001). Rychlost této reakce je v řádech minut až hodin (Gunnars and Blomqvist 1997). V mořské vodě se polovina Fe^{II} zoxidovala během 2 až 70 minut (Zhuang et al. 1995), ve sladkovodním prostředí proběhla oxidace během 7 h (Gunnars et al. 2002). Není jasné, zda má katalytická činnost mikroorganismů v Fe^{II} oxidaci rozpuštěným kyslíkem nějaký kvantitativní význam (Weber et al. 2006). Oxidace Fe^{II} je závislá na pH, v kyselejší oblasti probíhá oxidace pomaleji (Gunnars et al. 2002). Chemická oxidace Fe^{II} dusičnanem dosud nebyla objevena (Weber et al. 2001).

Fe^{II} a jeho redoxní reaktivita je zvláště důležitá pro procesy v anoxických vodních či půdních prostředích. Charakteristicky červeno-oranžové mikrobiální nárosty jsou nalézány na hranici mezi oxickou a anoxickou zónou, kde koncentrace kyslíku dovolí bakteriím „konkurovat“ s chemickými oxidačními procesy v oxidování Fe^{II} (Rentz et al. 2007). Mnoho mikroorganismů oxiduje Fe^{II} na Fe^{III} , kdy oxidace je výsledkem aktivity nitrát-redukujících nebo fotoautotrofních bakterií, které používají Fe^{II} jako donor elektronů (Fortin and Langley 2005). Bakterie rodu *Geobacter* jsou schopné jak redukovat železo, tak s pomocí dusičnanu železo oxidovat (Weber et al. 2006).

V kyselém prostředí, jako jsou důlní vody či horké prameny, je mikrobiálně katalytická oxidace Fe^{II} dominantním procesem (Baker and Banfield 2003).

Oxidy železa biogenního původu se utváří jako nanokrystaly s širokou variabilitou morfologie a paletou minerálů. Tyto minerály se formují jako výsledek přímých metabolických aktivit nebo pasivní sorpce (Fortin and Langley 2005).

2.2.4. pH

Hodnota pH je ovlivňována mnoha procesy a reakcemi. Mezi nejdůležitější procesy patří mineralizace sedimentujících částic. Při jejich aerobní či anaerobní mineralizaci dochází k poklesu pH jako výsledek produkce kyselin a/nebo oxidu uhličitého (Lijklema 1980). Opačným, avšak též velmi významným procesem je fotosyntéza. V sulfidických vodách je opačným procesem redukce síranů (Caraco et al. 1993). Pitter (1999) uvádí: nejvýznamnější procesy měnící hodnotu pH: Procesy snižující pH (hydrolyza iontů kovů, oxidace Fe, Mn a sulfidů, nitrifikace, vylučování uhličitánů, methanogeneze) a procesy zvyšující pH (redukce Fe a Mn, denitrifikace, adsorpce iontů na oxidech a hlinitokřemičtanech).

Hodnota pH a poměr Fe:P jsou obzvláště důležité v určení účinnosti zadržování fosforu v sedimentu pomocí oxidů železa (Lijklema 1980). Sediment, jako místo intenzivní mineralizace, může mít vhodnější pH pro vazbu Fe a P než vodní sloupec (Golterman 2004). Fosforečnan se může zabudovat do oxidů železa v rozsahu pH 3-9 (Lijklema 1980, Simmons 2010). Nejúčinnější srážení fosforečnanu bylo zjištěno při pH cca 5 (Lijklema 1980). Efekt uvolnění fosforečnanu ze sedimentu zapříčiněný zvýšením pH byl dobře dokumentovaný na případové studii Seitzinger (1991). V měkkých vodách delty řeky Potomac se zásluhou fotosyntézy zvýšilo pH vody k 9.5, což bylo doprovázeno masivním uvolňováním fosforu ze sedimentu.

Efekt uvolňování fosforu navázaného na železo při vyšších hodnotách pH je připisován kompetici s hydroxylovými anionty (Lijklema 1980).

2.3.5. Přítomnost aniontů (SO_4^{2-} , org-kys, Si, As, Cl)

Oxidy železa se mohou srážet s různými sloučeninami. Afinita fosforečnanu k oxidům kovů (především železa) je relativně velká, avšak vazebné místo fosforu může být obsazeno

kompetujícími anionty. Účinnost kompetice jiných aniontů ovlivňují parametry jako koncentrace fosforečnanu a aniontů, pH, teplota atd.

Organické kyseliny

Jedním z kompetitorů fosforečnanů jsou organické kyseliny. Mechanismus sorpce huminových látek a jednoduchých slabých organických kyselin je podobný (Filius et al. 1997). Účinnost, se kterou organická kyselina kompetuje fosforu, je závislá na počtu karboxylových skupin (Geelhoed et al. 1998). Huminové kyseliny a fulvo kyseliny silně konkurují fosforečnanu ve vazbě na goethit (Sibanda and Young 1986). Dále snižují adsorpci fosforečnanů více dvojsytné a trojsytné organické kyseliny oproti jednosytným kyselinám, které mají vliv zanedbatelný (Antelo et al. 2007).

Nejen síla vazby, ale i další faktory ovlivňují konečné množství navázané látky na povrch oxidů železa. Vazba Fe–O–P je mnohem silnější než vazba s organickou kyselinou (Fillus et al. 1997), avšak adsorpce je závislá na pH, množství fosforečnanu a železa. Vazba oxidů železa v pH neutrálním prostředí je pevnější s fosforem, avšak při nízkých hodnotách pH stoupá kompetice organických kyselin (Sibanda and Young 1986, Fillus et al. 1997, Geelhoed et al. 1998, Antelo et al. 2007).

Kompetice organických kyselin a fosforu využívají vyšší rostliny, které uvolňují organické kyseliny s krátkými řetězci, aby uvolnily fosfor navázaný na oxidech železa (Kleeberg et al. 2010). Sojo and de Haan (1991) zjistili, že 60% Fe^{III} ve filtrovaném vzorku z neutrální jezerní vody bylo v organickém komplexu. Při měřeních na východu severního Atlantického oceánu bylo nalezeno 1.5 až 5-krát více železa komplexovaného s organickými ligandy než železa v rozpuštěné formě (Boye et al. 2006).

Křemík - Si

Společné uvolnění křemíku a fosforu v redukčních podmínkách zaznamenal již Mortimer (1941, 1942). Při redukčním rozpuštění oxidů železa se uvolňují do okolní pórové vody i sorbované ionty P a Si. Při anaerobii se do pórové vody snadněji uvolní fosfor oproti křemíku (Hartikainen 1996). Oba prvky (P, Si) jsou vázány na stejných sorpčních místech povrchu oxidů železa (Hartikainen 1996, Koski-Vähäla et al. 2001, Tallberg et al. 2009).

Schopnost křemíku konkurovat fosforu je silně spjatá s hodnotou pH (Koski-Vähäla et al. 2001). Konkurence křemíku roste se zvyšujícím se pH (Brinkman 1993). Nejvyšší sorpce byla zjištěna v oblasti pH kolem 9 (Obihara and Russell 1972, Hartikainen 1996). Zvýšení hodnoty pH a přítomnost aniontů křemíku působí synergicky na uvolňování fosforu z oxidů železa (Koski-Vähäla et al. 2001).

Kombinace zvýšeného pH a zvýšené koncentrace křemíku může nastat především v mělkých nádržích po jarním rozvoji rozsivek. Nízká teplota vody a dostatečná koncentrace křemíku na jaře umožňuje rozvoj rozsivkového společenstva ve vodním ekosystému. Poté

následuje pokles a zhroucení tohoto společenstva doprovázené uvolněním křemíku do sedimentu. Křemík může substituovat fosforečnan v oxidech železa (Hartikainen 1996, Koski-Vähäla et al. 2001).

Arzen - As

Arzen je chemickým analogem fosforu (Terwelle and Slater 1967) a může nahradit fosfor dokonce i v DNA (Wolfe-Simon et al. 2010). Fosforu je však podobný pouze arseničnan (V), ne arzenitan (III) (Manning and Goldberg 1996).

Stejně jako fosfor tak i arzen^V je termodynamicky stabilní v oxických podmínkách, při kterých se může sorbovat na oxidy železa (Terwelle and Slater 1967). As i P se sorbují na stejných vazebných místech povrchu goethitu (Hingston et al. 1971), avšak jak pro As, tak pro P existují některá specifická vazebná místa (Manning and Goldberg 1996). Chemické afinity As a P ke goethitu jsou za neutrálních podmínek rovnocenné (Manning and Goldberg 1996).

Ostatní anionty

Mezi další anionty, které mohou ovlivnit navázání fosforu na oxidy železa jsou: selenit, selenát, molybdenan a především síran či chlorid.

Dokonce chloridy s nízkou přitažlivostí mohou ovlivnit uvolňování fosforu z oxidů železa (Beltman et al. 2000). Caraco et al. (1989) navrhl, že sírany by mohly výrazně konkurovat s fosforečnany o sorpční místo na oxidech železa, i přesto, že fosforečnan má větší přitažlivost na goethit než síran (Simmons et al. 2010). Přímá konkurence o sorpční místa síranu a fosforečnanu byla prokázána, přičemž efekt konkurence síranů byl výraznější při nižších hodnotách pH (Geelhoed et al. 1998). Koncentrace navázaných síranů na povrch goethitu s rostoucím pH klesala až do pH 9, kdy OH⁻ ionty vykonkurovaly síran zcela (Geelhoed et al. 1998). Simons et al. (2010) provedl pokus, při kterém koncentrace síranu převyšovala fosforečnan 500x, i přesto byla adsorpce fosfátu redukována pouze o 10%. Přímá konkurence síranů o adsorpci na oxidech železa má malý vliv (Geelhoed et al. 1998).

2.3. Biologické faktory ovlivňující zadržování či uvolňování fosforu v sedimentu

Procesy mikrobiální aktivity ovlivňují cyklus fosforu ve vodním ekosystému mnoha přímými (příjem, uvolnění) i nepřímými (změnou pH např. dýcháním, produkcí látek blokujících volné místo na Fe, atd.) faktory. Sedimenty jsou komplexním systémem, kde není jednoduché odlišit příspěvek mikroorganismů k zadržování či uvolňování fosforečnanů ze sedimentu od vazby na železo (Gächter et al. 1988).

Mikroorganismy mohou svými metabolickými aktivitami měnit prostředí sedimentu. Základními činiteli jsou primární producenti, kteří příjmem oxidu uhličitého mohou zvýšit pH a produkcí O₂ mohou zvýšit redoxní potenciál. Primární producenti se však z důvodů nedostatku

světla na povrchu sedimentu vyskytovat nemusí. Ostatní organizmy svou respirací zvyšují koncentraci CO₂, a tím naopak snižují pH, a spotřebou akceptorů elektronů snižují redoxní potenciál. Uvolňování fosforu ze sedimentu může nastat také při kontaktu organismu s H₂S (Comeau et al. 1986).

Jedním z hlavních procesů probíhajících v sedimentu je rozklad organické hmoty. Uhlík zabudovaný do biomasy primárními producenty se stává zdrojem uhlíku pro dekompozitory a zbytek substrátu po prvních dekompozitech se stává dalším zdrojem uhlíku pro jiné dekompozitory atd. (Reynolds and Davies 2001). Při rozkladu organické hmoty se uvolňuje amoniak a fosforečnan a zvyšuje se alkalita (Sannigrahi and Ingnall 2005). Různý typ organické hmoty je mineralizován různou rychlostí. Nejvíce biomasy dekompozitorů se objevuje při rozkladu energeticky nejbohatší organické hmoty, což je doprovázeno uvolněním velkého množství fosforu ve formě fosforečnanu nebo organického fosforu (Reynolds and Davies, 2001).

Sannigrasi and Ingnall (2005) a Gächter et al. (1988) zastávají názor, že velká část fosforu uvolněného ze sedimentu při změně redoxního potenciálu nepochází z vazby na železo, ale z vnitrobuněčných polyfosfátových zásob mikroorganismů.

Je známo, že bakterie, kvasinky, houby a řasy jsou schopny ukládat do zásob fosforečnanu ve formě polyfosfátů, když jsou v přebytku (Reynolds et al. 1981, Gächter et al. 1988, Sannigrasi and Ingnall 2005). Akumulace fosforečnanu se děje v oxickém prostředí. Polyfosfáty hrají důležitou úlohu v sedimentu při uvolňování fosforu (Reitzel et al. 2007). Takto uskladněný fosfor uvolňují mikroorganismy v sedimentu stejně jako bakterie aktivovaného kalu ČOV v anoxických podmínkách (Hupfer et al. 2007). Když jsou O₂ a NO₃ vyčerpány, klesá poměr ATP:ADP (neprobíhá fosforylace), což stimuluje produkci ATP z uskladněného polyfosfátu. ATP je použito na syntézu acetyl koenzymu A a ten je dále přeměněn na acetoacetyl koenzym A, který slouží jako akceptor elektronů při katabolických reakcích (Wentzel et al. 1986).

Avšak Gächter et al. (1988) uvádí, že z našeho dosavadního poznání není možné určit, zda mikroorganismy úspěšně konkurují o fosforečnan s vazbou na železo či pouze přijímají fosforečnan, který zbyl po naplnění vazebných míst na železe.

2.4. Bioaugmentace

Bioaugmentace (zkráceně augmentace) je typ bioremediace, kdy se do sedimentu či půdy aplikuje původní, adaptované či geneticky upravené mikroorganismy k odstranění znečištění. Bioaugmentační mikroorganismy by neměly nahrazovat původní biomasu, ale podpořit vybrané stávající procesy. Často se používají vybrané druhy nebo společenstva aktivovaného kalu (Latest Reports from WRC South Africa).

Odstraňování fosforu pomocí bioaugmentace využívá principů popsaných výše, proto může fungovat pouze v oxickém prostředí. Běžný obsah fosforu v aktivovaném kalu je 2% v sušině, avšak u EBPR (enhanced biological phosphorus removal) to jsou 4-8%. Při odstranění fosforu se může dosáhnout účinnosti až 85% (Gebremariam et al. 2011). Mikroorganismy, které odstranily fosforečnan z pórové vody a uskladnily ho ve svých zásobách, by měly fosfor ze

sedimentu odstranit pomocí potravního řetězce. Firma Aquatic Biologists, Inc. produkující bioaugmentační přípravky předpokládá, že zoo-bičkovci, prvoci a vířníci by měli spásat bakterie plné fosforu a sami se stát zdrojem potravy vyšších článků potravního řetězce.

Úspěšná bioaugmentace vyžaduje nastavení četných podmínek, které nejsou u mnoha přípravků známy, a proto bioaugmentační pokusy často nedosahují požadovaných výsledků (Seviour et al. 2003).

Jedním z parametrů určujících úspěšnou bioaugmentaci je množství přidaných bakterií. Z reklamních materiálů firmy Aquatic Biologists, Inc vyplývá, že při přidání většího množství přípravku se dosáhne lepších výsledků, avšak Patureau et al. (2001) uvádí, že optimální přídavek je 10% veškeré biomasy ve více krocích. Dabert et al. 2005 přidal ve svém pokusu pouze 3% již přítomných bakterií.

V aktivovaném kalu se nevyskytují pouze PAO (fosfor akumulující organizmy), ale také jiné organizmy, které mohou PAO vykonkurovat. Jako největší konkurenti v prostředí střídání anoxických/oxických podmínek jsou GAO (glykogen akumulující organizmy) (Seviour et al. 2003). GAO neakumulují ani neuvolňují fosfor při střídání oxických podmínek, místo fosforu používají glykogen (Dabert et al. 2005). Poměr PAO:GAO může určovat účinnost EBPR (Seviour et al. 2003).

Dalším parametrem je teplota. firma Aquatic Biologists, Inc uvádí optimální teplotu v rozsahu 40-60 °C, avšak 16 autorů v přehledu Seviour et al. (2003) a Gebremariam et al. (2011) uvádí teplotní optimum PAO 20-30 °C. V práci Erdal et al. (2006) se uvádí, že PAO přijaly více fosforu při 5 °C než při 20°C. nižší teplota favorizuje PAO před GAO (Seviour et al. 2003, Gebremariam et al. 2011).

Hodnota pH je mnohdy diskutovaná jako faktor určující účinnost příjmu fosforu organizmy. Zvyšující se pH by mělo zvýšit konkurenceschopnost PAO. (Seviour et al. 2003, Gebremariam et al. 2011).

2.5. DET

DET-“diffusive equilibration in thin-films” - difúzí dosažený ustálený stav v tenké vrstvičce. Metoda DET je založena na stejném principu vyrovnání koncentrací jako dialýzní technika, avšak tekutý roztok vně membrány je nahrazen gelem (Davison et al. 1991). Gel je z velké části tvořen vodou a polyacrylamid nebo agaróza tvoří podpůrnou kostru (matrix) (Davison et al. 1994 Dočekalová et al. 2002). Proto můžeme také v literatuře nalézt termín hydrogel. Vzorovací zařízení se skládá ze vzorkovače, gelu a membrány. Vzorovače jsou obvykle tvořeny dvěma plochými plexiskly, kdy v jednom je otvor, který slouží k šetrnému vpravení hydrogelu do sedimentu. Mezi tyto plexisklové kryty se vloží gel, který je ze strany otvoru překryt membránou (Davison et al. 1994, Shuttleworth et al. 1999, Jarvie et al. 2008). Membrána slouží k mechanické ochraně a k vyloučení kontaminace pevnými půdními částicemi.

Výhodou metody DET je její rychlost, nenáročnost na vybavení a vysoké rozlišení v profilu pórové vody (Borovec et al. 2009). Gradienty v pórové vodě jsou obvykle velice ostré,

většinou nepřesahují 1-2 mm (Davison et al. 1994). Konvenční metody jako lisování či centrifugace mají limitaci v rozlišení měřeného profilu pórové vody. Běžné rozlišení je 1 cm kvůli konstrukčním limitům a možnostem s ohledem na velikost rukou (Krom et al. 1994). Metoda DET byla použita k měření koncentrací železa a manganu v profilu pórové vody s rozlišením 1 mm (Shuttleworth et al. 1999). Další výhodou je krátká doba inkubace v sedimentu. Na rozdíl od dialýzy, kdy doba potřebná k vyrovnaní koncentrací jsou dny až týdny (Krom et al. 1994), potřebuje metoda DET pouze hodiny, obvykle 24h (Zhang and Davison 1999, Jarvie et al. 2008, Monbet et al. 2008).

První hydrogel, který použil Davidson et al. 1991 byl složen z 15% acrylamidu a 0.3% AcrylAid cross linker. Později se začal zkoumat vliv různého složení gelu na měřicí vlastnosti. První ucelený pohled na toto téma přinesl přehled autorů Zhang and Davison (1999). Kombinace různých faktorů jako složení hydrogelu (koncentrace a typ monomeru, množství iniciátoru a katalyzátoru) a použitá teplota k polymerizaci umožňuje nekonečně mnoho variant přípravy gelu (Zhang and Davison 1999). Každý s těchto parametrů ovlivňuje vlastnosti gelu. Velikost pórů určuje rychlost vyrovnaní koncentrací iontů při expozici a je závislá na koncentraci monomeru v gelu. Při nízké koncentraci monomeru (Bis cross-linker) se gel stává lámavý (Zhang and Davison 1999).

V Metodě DET byly zaznamenány problémy při měření iontů v nízkých koncentracích. Tento problém byl přisouzen negativním nábojům na povrchu gelu, které mohou vázat kationty (Zhang and Davison 1999). Problém se snažil vyřešit Zhang and Davison (1999) a Warnken et al. (2005) tím, že byl gel před použitím skladován v dusičnanu sodném. Toto skladování přináší nevýhodu v nemožnosti měření dusičnanů, které jsou důležitou součástí oxidačně-redukčních reakcí probíhajících v sedimentu. Warnken et al. (2005) předpokládá, že volná vazebná místa v gelu mohou v přírodních vodách zaplnit přítomné kationty vápníku a hořčíku. Při měření pórové vody nebylo uskladnění v dusičnanu použito (Jarvie et al. 2008, Monbet et al. 2008, Palmer et al. 2010, Ding et al. 2010)

Metoda DET byla poprvé použita k měření rozpuštěného železa (Davison et al. 1991). První měření fosforu provedl až Jarvie et al. (2008) a od té doby i další autoři (Monbet et al. 2008, Palmer-Felgate et al. 2010, Ding et al. 2010).

3. Cíle předkládané práce

Cíl 1).

A) Ověřit účinnost aplikace umělého provzdušňování hypolimnia na schopnost sedimentu nádrže Vír zadržovat P.

B) Předpovědět potenciál uvolňování fosforu ze sedimentů nádrže Vír při nastalých anoxických podmínkách.

Cíl 2). Ověřit účinnost bioaugmentačního přípravku na snížení uvolňování fosforu ze sedimentu.

Cíl 3). Identifikace, propojení a využití informací v cyklech fosforu a železa v úzkém rozlišení vrstev pórové vody sedimentu během dlouhodobého experimentu v oxidačně-redukčním prostředí.

4. Metodika

4.1. Příprava DET gelu

Před samotným měřením vzorkovačem DET byl vyroben hydrogelový polymer, který byl tvořen z 15 % polyakrylamidu, 0,3 % crosslinker (N,N-1-methylenbisakrylamid), peroxosíranu amonného, TEMED (20 μ l na 20 ml roztoku) a deionizované H₂O (Davidson et al. 1994). Vzniklý roztok byl vlit mezi dvě tabulky skla. Při lití roztoku bylo nutné zabránit vzniku bublinek vzduchu. Při polymerizaci gelu dochází ke ztužování, které je doprovázeno dehydratací. Jako následek tohoto procesu se gel začíná deformovat. Při tomto procesu se vznikající gel doplňoval deionizovanou vodou, aby nedošlo k jeho porušení. Po 24 h byl gel vyjmut z tabulek skla a ponořen do lázně s deionizovanou vodou. Zde plát gelu v poměru 1:1 nabobtnal a plně se hydratoval. V této části přípravy gelu byla pravidelně 2x týdně vyměňována voda po dobu 1 měsíce (kvůli vylouhování iontů obsažených v gelu a zabránění vzniku mikrobiálních nárostů).

4.2. Příprava DET vzorkovače

Z hydratovaného gelového plátu byly vyřezány na předem vyčištěném skle obdélníky gelu 2,3 x 8,8 cm. Tyto obdélníky gelu byly položeny na plexisklové vzorkovače a poté přikryty polyetersulfonovou membránou s porozitou 0,4 μ m a plastovým okénkem. Všechny vrstvy byly sešroubovány dohromady. Takto připravené vzorkovače byly vloženy minimálně 24h před expozicí do nádoby s deionizovanou vodou probublávanou dusíkem. Vzorkovače zbavené kyslíku byly po dobu 18 hodin inkubovány v kórech.

4.3. Terénní odběr kórů a parametry experimentu

Z lokality Vír bylo 24. dubna 2009 odebráno trubicovým odběrákem 38 vzorků intaktních kórů sedimentů, které byly rozděleny do pěti skupin. První skupina (2 kóry) byla použita jako referenční. Zbylá skupina kórů byla rozdělena na polovinu, kdy jedna byla inkubována v oxické atmosféře (normální atmosféra s 21% O₂; „oxické sedimenty“) a druhá v redukční atmosféře (N₂, 5.0; „redukční sedimenty“). Kóry v redukční variantě byly uzavřeny v plastovém boxu s přepadem umístěným na dně boxu. Do poloviny kórů z každé varianty byl přidán bioaugmentační přípravek (Aqua Clean, G-Servis, s.r.o.) tato varianta je dále v práci označována jako „s augmentací“. Bioaugmentace byla aplikována tak, že 0,5 g přípravku bylo smícháno se 2 ml destilované vody a vzniklá suspenze byla přilita do vody nad sedimentem vybraného kóru. Vzorky bez bioaugmentačního přídatku jsou dále označovány jako „kontrola“.

K míchání vody nad sedimentem byl použit systém regulovatelných hadiček, které přiváděly plyny (vzduch, dusík) nad sediment. Množství vhaněného plynu do jednotlivých kórů bylo kontrolováno opticky. Kóry byly umístěny v inkubačním boxu s cirkulací a konstantní teplotou 8°C po dobu trvání pokusu – tři měsíce. Každý měsíc bylo prováděno kontrolní měření.

4.4. Rozbory a analýzy prováděné po uplynutí každého měsíce inkubace

Po každém měsíci inkubace byly vždy rozebrány tři kóry každé varianty (O₂-Oxická kontrola, O₂A-oxická s augmentací, N₂-redukční kontrola, N₂A-redukční s augmentací). Dále je uveden postup měření u jednotlivých kórů.

4.4.1. Stanovení VNS

Nejprve byl změřen objem vody nad sedimentem (VNS). Poté bylo odebráno 12 ml VNS, které byly přefiltrovány přes skleněný filtr s porozitou 0,4 µm (GF MN-5, Machrey-Nagel).

4.4.2. Měření pórové vody s DET gelovým vzorkovačem

PO odebrání VNS byly do jednotlivých kórů exponovány DET vzorkovače. Jejich umístění probíhalo velmi rychle (cca 15s), takže kontaminace vzdušným kyslíkem byla minimální. Vzorkovače byly umístěny tak, aby byl gel 3 cm nad sedimentem a 5,8 cm v sedimentu.

Při vyndávání plastových vzorkovačů bylo postupováno co nejrychleji, aby se zabránilo vytékání či vysychání vody z gelu a vyrovnávání koncentrací iontů v jednotlivých vrstvách. Vzorkovače byly důkladně omyty stříčkou s deionizovanou vodou, aby gel nebyl kontaminován částicemi sedimentu. Po rozšroubování vzorkovače byl gelový obdélník vyndán nerezovou pinzetou na předem umyté sklo a nerezovým nožem byly z obdélníku odřezávány proužky gelu. Z gelu, který vyčníval nad sedimentem, byly uříznuty 3 proužky 2,3x1 cm. Z gelu uvnitř sedimentu byly následně odřezány 4 proužky 2,3x0,5 cm, 2 proužky 2,3x1 cm a 1 proužek 2,3x0,8 cm. Každý proužek byl umístěn do plastové lahvičky.

Byla zjištěna hmotnost každé lahvičky před a po umístění gelu k zjištění přesné váhy gelu (váha gelu x sušina gelu = objem pórové vody). Poté bylo přidáno ke každému gelu 8 ml IC vody (Water for ion chromatography, CatNo. 00612-5L, Fluka). Zpětné vyrovnání koncentrací iontů trvalo 18h. Vzorky byly v té době přechovávány v lednici při 8 °C.

4.4.3. Zpracování sedimentu

Z kórů byly vždy odebrány vrstvy sedimentu 0-1, 2-3 a 4-5 cm. Každá vrstva byla rozdělena na dvě části. V první části byl zjištěn obsah sušiny (po vysušení do konstantní

hmotnosti při 105°C) a její ztráta žíháním (při 550°C a 800°C). Druhá část vzorku byla lyofilizována.

4.5. Analýza vzorků

Analýza VNS: Ve vzorku byla stanovena koncentrace amoniakálního dusíku ($\text{NH}_4\text{-N}$), rozpuštěného reaktivního fosforu (RRP) a dále po mineralizaci koncentrace veškerého rozpuštěného fosforu (VRP) a veškerého rozpuštěného železa (VRFe). Zbytek vzorku byl uskladněn v -10°C k dalším analýzám.

Analýza pórové vody: Ve vodném extraktu gelů byly stanoveny koncentrace $\text{NH}_4\text{-N}$, RRP_{Voda} , $\text{NO}_3\text{-N}$ a $\text{SO}_4^{\text{II-}}$ a dále po mineralizaci koncentrace VRP_{Voda} a $\text{VRFe}_{\text{Voda}}$. Zbýlý objem vzorku (2 ml) byl uskladněn v -10°C k dalším analýzám.

Proužek gelu byl poté předán do skleněné zkumavky a louhován v 8 ml 0,2 M HClO_4 po dobu 18 hodin. V jedné polovině výluhu byly bez mineralizace stanovovány koncentrace rozpuštěného reaktivního fosforu (RRP_{gel}) a rozpuštěného reaktivního železa (RRFe_{gel}). V druhé polovině vzorku byly po mineralizaci stanovovány koncentrace (VRP_{gel}) a veškerého rozpuštěného železa (VRFe_{gel}).

Analýza celkových obsahů: Lyofilizované částice sedimentu byly mineralizovány koncentrovanou HNO_3 a 0,2 M HClO_4 . V mineralizátu byl stanoven celkový obsah P (Kopáček and Hejzlar 1995) a Fe (Hejzlar and Kopáček 1998).

Vzorky byly analyzovány v laboratoři BC AVČR, HBÚ, s použitím průtokového analyzátoru Lachat Quick Chem 8500 (Hach Lange, USA) a kapalinového chromatogramu ICS 3000 (Dionex, USA). Metody stanovení jednotlivých analytů jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1. Seznam použitých analytických metod pro stanovení některých parametrů ve vzorcích. FIA=průtokový analyzátor, ICS=kapalinový chromatogram.

stanovovaný analyt	zkratka	stroj	metoda
amoniakální dusík	$\text{NH}_4\text{-N}$	FIA	
veškerý rozpuštěný P ve vns	VRP VNS	FIA	Kopáček and Hejzlar, 1995
rozpuštěný reaktivní P ve vodném výluhu	RRP_{Voda}	FIA	Murphy and Riley 1962
veškerý rozpuštěný P ve vodném výluhu	VRP_{Voda}	FIA	Kopáček and Hejzlar 1995
veškeré rozpuštěné Fe ve vodném výluhu	$\text{VRFe}_{\text{Voda}}$	FIA	Hejzlar and Kopáček 1998
rozpuštěný reaktivní P v kyselinovém výluhu	RRP_{gel}	FIA	Kopáček and Hejzlar 1995
veškerý rozpuštěný P v kyselinovém výluhu	VRP_{gel}	FIA	Kopáček and Hejzlar 1995
rozpuštěné reaktivní Fe v kyselinovém výluhu	RRFe_{gel}	FIA	Hejzlar and Kopáček 1998
veškeré rozpuštěné Fe v kyselinovém výluhu	VRFe_{gel}	FIA	Hejzlar and Kopáček 1998
dusičnanový dusík	$\text{NO}_3\text{-N}$	ICS	
sírany	$\text{SO}_4^{\text{II-}}$	ICS	

4.6. Definice zkratk

$$VRP_{Voda} - RRP_{Voda} = RNP_{voda}$$

$$VRP_{gel} - RRP_{gel} = RNP_{gel}$$

$$RRP_{Voda} + RRP_{gel} = RRP$$

$$VNP_{Voda} + VNP_{gel} = VNP$$

$$RRP_{Voda} + RRP_{gel} + RNP_{voda} + RNP_{gel} = VRP$$

$$VRFe_{gel} - RRFe_{gel..} = RNFe_{gel}$$

$$VRFe_{Voda} + RNFe_{gel} + RRFe_{gel} = VRFe$$

4.7 Výpočty

Množství P v částicích daného kóru

$$Y_P = (C \cdot V_s) / (V_g \cdot M_P) - X_P$$

Obsah prvku (P, Fe, N, S) v molech v pórové vodě daného kóru.

$$X_{P, Fe, N, S} = ((C_1/M)/(1/V_1)) + ((C_2/M)/(1/V_2)) + \dots + ((C_n/M)/(1/V_n))$$

$$V = (\pi \cdot r^2 \cdot v) \cdot S\check{S}$$

Množství P ve VNS

$$Z_P = (C_{VNS} \cdot V_{VNS}) / M_p$$

$$V_{VNS} = (\pi \cdot r^2 \cdot v)$$

Vysvětlivky:

Y_P = obsah P (μmol) v částicích daného kóru

C = koncentrace v $\mu\text{g/g}$

V_s = objem sedimentu kóru

V_g = objem 1 g sedimentu

M_P = molární hmotnost P

$X_{P, Fe, N, S}$ = obsah prvku v μmol (P, Fe, N, S) v pórové vodě daného kóru

C_1, C_2, C_n = koncentrace prvku v mg/l v dané vrstvě pórové vody

$n = 8$

M = molární hmotnost (P, Fe, N, SO_4)

r = vnitřní poloměr kóru (cm)

v = výška (hloubka sedimentu) (cm)

$S\check{S}$ (vlhkost %) = $(100 - \text{obsah sušiny}) / 100$

Z_P = obsah P ve VNS (μmol)

C_{VNS} = koncentrace ve VNS (mg/l)

V_{VNS} = objem VNS (l)

V = objem vrstvy (l)

5. Výsledky

5.1. Balance P v kóru

Celkový P v kóru byl tvořen fosforem v částicích, v pórové vodě a ve vodě nad sedimentem. Obsah P v jednotlivých vrstvách kóru sloužil k odhalení případné nehomogenity mezi kóry. Dalším účelem tohoto měření bylo sledování, zda P přechází mezi jednotlivými frakcemi.

Obsah P v částicích tvořil více než 99% veškerého P v kórech (Tabulka 2). Nebyly zjištěny změny obsahu P v žádném z kórů, proto lze usoudit že v žádném z kórů nebyly zásadní rozdíly.

Obsah P v částicích sedimentu byl zjištěn o tři řády vyšší než obsah P v pórové vodě a ve vodě nad sedimentem. Množství P, který se přesunul z jedné do druhé fáze sedimentu nebylo dostatečně velké vzhledem k běžné chybě stanovení (max 10%), proto nebylo možné určit úbytek či nárůst obsahu P zapříčiněný přesunem z/do pórové vody nebo vody nad sedimentem.

Tabulka 2. Obsah P (μmol) v částicích sedimentů získaný průměrem triplikátu (\pm směrodatná odchylka=SD, $n=3$) každé varianty (O_2A -Oxická s augmentací, O_2 -Oxická, N_2A -Redukční s augmentací, N_2 -Redukční) v průběhu pokusu probíhající tři měsíce.

Čas (měsíc)	Varianta	TP (μmol)			
		O_2A	O_2	N_2A	N_2
1		7825 ± 371	8373 ± 1037	8520 ± 413	8227 ± 436
2		7951 ± 434	8170 ± 1364	8701 ± 318	8008 ± 574
3		8219 ± 1098	8247 ± 1093	8725 ± 303	8638 ± 240

Nebyly zjištěny rozdíly v obsahu P v pórové vodě ve variantách augmentace/kontrola. V pórové vodě sedimentů inkubovaných v oxické atmosféře byly v průběhu experimentu měřeny nižší hodnoty obsahu P, zatím co v pórové vodě sedimentů inkubovaných v redukční atmosféře byly zjištěny v průběhu experimentu vyšší obsahy P (Tabulka 3).

Tabulka 3. Obsah VRP (μmol) v pórové vodě sedimentů získaný průměrem triplikátu (\pm SD, $n=3$) každé varianty (O_2A -Oxická s augmentací, O_2 -Oxická, N_2A -Redukční s augmentací, N_2 -Redukční) v průběhu pokusu probíhající tři měsíce.

Čas (měsíc)	Varianta	VRP (μmol)			
		O_2A	O_2	N_2A	N_2
1		$5,6 \pm 0,6$	$5,9 \pm 0,2$	$7,2 \pm 0,3$	$6,6 \pm 0,2$
2		$4,9 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,4$	$8,4 \pm 0,1$	$10,1 \pm 0,4$
3		$3,7 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,3$	$10,4 \pm 0,3$	$10,4 \pm 0,3$

Nebyly zjištěny výrazné změny v obsahu P ve vodě nad sedimentem v průběhu času (Tabulka. 4). Voda nad sedimentem v oxické atmosféře obsahovala řádově méně P než voda nad sedimentem v redukční atmosféře.

Tabulka 4. Obsah VRP (μmol) ve vodě nad sedimentem získaný průměrem triplikátu ($\pm\text{SD}$, $n=3$) každé varianty (O_2A -Oxická s augmentací, O_2 -Oxická, N_2A -Redukční s augmentací, N_2 -Redukční) v průběhu pokusu probíhajícím tři měsíce.

Čas (měsíc)	Varianta	VRP (μmol)			
		O_2A	O_2	N_2A	N_2
1		$0,1 \pm 0,00$	$0,3 \pm 0,04$	$3,5 \pm 0,41$	$3,7 \pm 0,37$
2		$0,4 \pm 0,11$	$0,6 \pm 0,18$	$2,3 \pm 0,38$	$1,1 \pm 0,18$
3		$0,1 \pm 0,06$	$0,3 \pm 0,10$	$3,0 \pm 0,28$	$1,0 \pm 0,41$

5.2. Změny koncentrací stanovovaných analytů v pórové vodě v průběhu experimentu

5.2.1. Fosfor

V tabulce 5 je zobrazen souhrn průměrných hodnot koncentrací VRP v pórové vodě v průběhu experimentu.

Oxické sedimenty: Po prvním měsíci inkubace byly naměřeny vyšší koncentrace VRP ($1,8 \pm 0,2 \text{ mg l}^{-1}$). Druhý měsíc byly naměřeny nižší hodnoty než první měsíc. V třetím měsících inkubace byly naměřeny koncentrace VRP pod výchozí stav ($1,0 \pm 0,3 \text{ mg l}^{-1}$).

Redukční sedimenty: S delší dobou inkubace byla naměřena vyšší koncentrace, kdy nejvyšší koncentrace byly naměřeny v pórové vodě sedimentů inkubovaných tři měsíce ($3,1 \pm 0,3 \text{ mg l}^{-1}$).

Tabulka 5. Koncentrace VRP (mg l^{-1}) v pórové vodě sedimentů získaná průměrem triplikátu ($\pm \text{SD}$, $n=3$) každé varianty (O_2A -Oxická s augmentací, O_2 -Oxická, N_2A -Redukční s augmentací, N_2 -Redukční) v průběhu pokusu probíhajícím tři měsíce.

Čas (měsíc)	Varianta	VRP (mg l^{-1})			
		O_2A	O_2	N_2A	N_2
0		$1,2 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$
1		$1,7 \pm 0,6$	$1,8 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,2$
2		$1,5 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,4$
3		$1,1 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,3$

5.2.2. Železo

V tabulce 6 je zobrazen souhrn průměrných hodnot koncentrací VRFe v pórové vodě břehem experimentu.

Oxické sedimenty: Po prvním měsíci inkubace byly naměřeny vyšší koncentrace VRFe ($29,4 \pm 3 \text{ mg l}^{-1}$). Po dvou a třech měsících inkubace byly naměřeny průměrné koncentrace VRFe nižší než v pórové vodě sedimentů neinkubovaných. Po třech měsících inkubace byla naměřena nejnižší průměrná hodnota VRFe ($17,6 \pm 4 \text{ mg l}^{-1}$).

Redukční sedimenty: V pórové vodě sedimentů inkubovaných jeden, dva i tři měsíce byly naměřeny srovnatelné průměrné hodnoty koncentrací VRFe.

Tabulka 6. Koncentrace VRFe (mg l^{-1}) v pórové vodě sedimentů získaná průměrem triplikátu ($\pm \text{SD}$, $n=3$) každé varianty (O_2A -Oxická s augmentací, O_2 -Oxická, N_2A -Redukční s augmentací, N_2 -Redukční) v průběhu pokusu probíhajícího tři měsíce.

Čas (měsíc)	Varianta	VRFe (mg l^{-1})			
		O_2A	O_2	N_2A	N_2
0		$22,5 \pm 3$	$22,5 \pm 3$	$22,5 \pm 3$	$22,5 \pm 3$
1		$28,7 \pm 5$	$29,4 \pm 3$	$35,4 \pm 5$	$32,4 \pm 2$
2		$21,9 \pm 4$	$19,7 \pm 3$	$28,1 \pm 1$	$33,8 \pm 2$
3		$17,6 \pm 4$	$17,6 \pm 4$	$29,2 \pm 6$	$31,8 \pm 3$

5.2.3. Amoniakální-N

V tabulce 7 je zobrazen souhrn průměrných hodnot koncentrací amoniaku v pórové vodě v průběhu experimentu.

Oxické sedimenty: Po prvním měsíci inkubace byly naměřeny vyšší koncentrace amoniaku. Po druhém měsíci inkubace se lišily koncentrace amoniaku ve variantách s augmentací/kontrola. Koncentrace amoniaku v pórové vodě sedimentů inkubovaných tři měsíce byly zjištěny nižší oproti pórové vodě sedimentů inkubovaných dva měsíce.

Redukční sedimenty: V pórové vodě sedimentů byla v průběhu experimentu naměřena vyšší koncentrace amoniaku, kdy po druhém měsíci inkubace byla zjištěna nejvyšší hodnota koncentrace amoniaku ($14,8 \pm 2,6 \text{ mg l}^{-1}$). Po třetím měsíci inkubace byly naměřeny nižší koncentrace amoniaku než po druhém měsíci inkubace.

Tabulka 7. Koncentrace $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg l^{-1}) v pórové vodě sedimentů získaná průměrem triplikátu ($\pm \text{SD}$, $n=3$) každé varianty (O_2A -Oxická s augmentací, O_2 -Oxická, N_2A -Redukční s augmentací, N_2 -Redukční) v průběhu pokusu probíhajícího tři měsíce.

Čas (měsíc)	Varianta	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg l^{-1})			
		O_2A	O_2	N_2A	N_2
0		$4,4 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,2$
1		$6,2 \pm 0,8$	$7,9 \pm 1,9$	$6,2 \pm 1,0$	$5,6 \pm 0,7$
2		$14,9 \pm 3,7$	$23,9 \pm 2,6$	$14,8 \pm 2,8$	$14,8 \pm 2,6$
3		$9,8 \pm 2,5$	$10,9 \pm 1,3$	$13,9 \pm 0,8$	$13,0 \pm 1,5$

5.2.4 Dusičnany

V tabulce 8 je zobrazen souhrn průměrných hodnot koncentrací dusičnanů v pórové vodě v průběhu experimentu.

Oxické sedimenty: Po prvním měsíci inkubace byly naměřeny nižší koncentrace dusičnanů ($0,3 \pm 0,2 \text{ mg l}^{-1}$). Po druhém měsíci inkubace byl zjištěn nárůst průměrné koncentrace dusičnanů na $1,0 \pm 0,3 \text{ mg l}^{-1}$, avšak po třetím měsíci inkubace byly naměřeny nižší koncentrace dusičnanů (jako po prvním měsíci inkubace).

Redukční sedimenty: Po prvním měsíci inkubace byla zjištěna nízká průměrná koncentrace dusičnanů ($0,2 \pm 0,1 \text{ mg l}^{-1}$). Tyto hodnoty se neměnily v průběhu času ani varianty augmentace/kontrola.

Tabulka 8. Koncentrace $\text{NO}_3\text{-N}$ (mg l^{-1}) v pórové vodě sedimentů získaná průměrem triplikátu ($\pm \text{SD}$, $n=3$) každé varianty (O_2A -Oxická s augmentací, O_2 -Oxická, N_2A -Redukční s augmentací, N_2 -Redukční) v průběhu pokusu probíhajícího tři měsíce.

Čas (měsíc)	Varianta	$\text{NO}_3\text{-N}$ (mg l^{-1})			
		O_2A	O_2	N_2A	N_2
0		$1,4 \pm 0,6$	$1,4 \pm 0,6$	$1,4 \pm 0,6$	$1,4 \pm 0,6$
1		$0,3 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,2$
2		$1,0 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,8$	$0,2 \pm 0,0$	$0,3 \pm 0,1$
3		$0,3 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,6$	$0,2 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,1$

5.2.5 Síraný

V tabulce 9 je zobrazen souhrn průměrných hodnot koncentrací síranů v pórové vodě v průběhu experimentu.

Oxické sedimenty: V pórové vodě sedimentů ve variantách s augmentací byly zjištěny srovnatelné průměrné koncentrace síranů v pórové vodě v celém průběhu experimentu. Největší hodnota byla naměřena po prvním měsíci inkubace ($6,7 \pm 1,1 \text{ mg l}^{-1}$). V pórové vodě kontrolních sedimentů nebylo zjištěno podobné navýšení, naopak byly naměřena nižší hodnoty koncentrace síranů po prvním a druhém měsících inkubace.

Redukční sedimenty: V průběhu experimentu byla naměřena ve variantách s augmentací vyšší průměrná koncentrace síranů. Až po třech měsících inkubace byla naměřena průměrná koncentrace blížící se nule. V pórové vodě kontrolních sedimentů byly naměřeny koncentrace síranů nižší oproti variantám s augmentací (hodnoty pod detekčním limitem byly naměřeny již po dvou měsících inkubace).

Tabulka 9. Koncentrace SO_4^{II} (mg l^{-1}) v pórové vodě sedimentů získaná průměrem triplicátu (\pm SD, $n=3$) každé varianty (O_2A -Oxická s augmentací, O_2 -Oxická, N_2A -Redukční s augmentací, N_2 -Redukční) v průběhu pokusu probíhající tři měsíce.

Čas (měsíc)	Varianta	SO_4^{II} (mg l^{-1})			
		O_2A	O_2	N_2A	N_2
0		$6,2 \pm 1,9$	$6,2 \pm 1,9$	$6,2 \pm 1,9$	$6,2 \pm 1,9$
1		$6,7 \pm 1,1$	$2,5 \pm 1,3$	$3,7 \pm 1,6$	$1,4 \pm 0,7$
2		$4,4 \pm 1,8$	$2,3 \pm 1,4$	$0,7 \pm 0,8$	DL*
3		$5,2 \pm 2,5$	$5,2 \pm 3,8$	$0,1 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,4$

* DL= detekční limit

5.3. Změny stanovovaných iontů ve vrstvách pórové vody v průběhu experimentu

5.3.1. Fosfor

Změny koncentrací VRP ve vrstvách pórové vody sedimentů jsou zobrazeny v tabulce 10 a v Příloze I.

Oxické sedimenty: V pórové vodě sedimentů inkubovaných jeden a dva měsíce došlo ke zvýšení koncentrací VRP (viz Tabulka 5) k tomuto zvýšení došlo ve všech vrstvách (průměrně 1,6-ti násobné). Nejmenší navýšení bylo zjištěno ve vrstvě 0,5-1,5 cm. Po třetím měsíci inkubace byly naměřeny ve všech vrstvách srovnatelné hodnoty koncentrací VRP jako u pórové vody sedimentů bez inkubace.

Redukční sedimenty: V průběhu byla stanovována rostoucí koncentrace VRP, přičemž její největší nárůst byl zjištěn v horní vrstvě (0,5-1,5 cm). Po jednom měsíci inkubace byla zjištěna průměrně 2x vyšší koncentrace VRP. Po druhém měsíci inkubace byly zjištěny ve všech vrstvách srovnatelné koncentrace VPR. Nejvyšší koncentrace byla naměřena ve vrstvě 0,5-1,5 cm, kde byla oproti pórové vodě sedimentů bez inkubace 7,6-ti násobná ($3,3 \pm 0,96 \text{ mg l}^{-1}$).

Tabulka 10. Koncentrace VRP (mg l^{-1}) v pórové vodě sedimentů získaná průměrem triplikátu (\pm SD, $n=3$) ve vrstvách (0,5-1,5 cm, 2-3 cm, 4-5 cm) každé varianty (O_2A -Oxická s augmentací, O_2 -Oxická, N_2A -Redukční s augmentací, N_2 -Redukční) v průběhu pokusu probíhajícím tři měsíce.

Čas (měsíc)	Vrstva (cm) / Varianta	VRP (mg l^{-1})			
		O_2A	O_2	N_2A	N_2
0	0,5-1,5	$0,4 \pm 0,0$			
	2-3	$0,8 \pm 0,1$			
	4-5	$1,8 \pm 0,3$			
1	0,5-1,5	$0,8 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,2$
	2-3	$1,7 \pm 1,3$	$1,5 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,1$
	4-5	$2,1 \pm 0,5$	$3,0 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,2$
2	0,5-1,5	$0,8 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,0$	$2,6 \pm 0,1$	$3,3 \pm 1,0$
	2-3	$1,1 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,8$	$2,4 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,1$
	4-5	$2,2 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,1$
3	0,5-1,5	$0,5 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,3$
	2-3	$0,7 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,2$
	4-5	$1,8 \pm 0,6$	$1,5 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,3$

5.3.2. Železo

Změny koncentrací VRFe ve vrstvách pórové vody sedimentů jsou zobrazeny v tabulce 11 a v Příloze II. Největší změny byly zaznamenány ve vrstvě 0,5-1,5 cm.

Oxické sedimenty: Po prvním měsíci inkubace byla zjištěna ve většině vrstev vyšší průměrná koncentrace VRFe (průměrně 1,2-ti násobná) oproti pórové vodě sedimentů neinkubovaných. Po dvou měsících inkubace byly zjištěny srovnatelné průměrné hodnoty koncentrací VRFe ve vrstvách 2-3 a 4-5 cm oproti pórové vodě sedimentů bez inkubace, avšak ve vrstvě 0,5-1,5 cm byly naměřeny nižší koncentrace VRFe. Po třetím měsíci inkubace byly ve všech vrstvách naměřeny nižší koncentrace VRFe než v pórové vodě sedimentů bez inkubace. Nejnižší koncentrace VRFe byly zjištěny ve vrstvě 0,5-1,5 cm ve variantách s augmentací/kontrola (1 ± 1 a $2 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$).

Redukční sedimenty: Po prvním měsíci inkubace byly naměřeny vyšší koncentrace VRFe ve všech vrstvách, ve vrstvě 0,5-1,5 cm byl nárůst nejvyšší.

Tabulka 11. Koncentrace VRFe (mg l^{-1}) v pórové vodě sedimentů získaná průměrem triplikátu (\pm SD, $n=3$) ve vrstvách (0,5-1,5 cm, 2-3 cm, 4-5 cm) každé varianty (O_2A -Oxická s augmentací, O_2 -Oxická, N_2A -Redukční s augmentací, N_2 -Redukční) v průběhu pokusu probíhajícím tři měsíce.

Čas (měsíc)	Vrstva (cm) / Varianta	VRFe (mg l^{-1})			
		O_2A	O_2	N_2A	N_2
0	0,5-1,5	7 ± 3			
	2-3	19 ± 1			
	4-5	34 ± 3			
1	0,5-1,5	10 ± 3	9 ± 3	21 ± 1	14 ± 2
	2-3	18 ± 8	27 ± 3	33 ± 3	30 ± 3
	4-5	44 ± 6	42 ± 1	48 ± 8	46 ± 4
2	0,5-1,5	5 ± 4	3 ± 2	14 ± 1	23 ± 3
	2-3	19 ± 6	17 ± 4	26 ± 1	32 ± 2
	4-5	34 ± 2	31 ± 2	38 ± 2	41 ± 0
3	0,5-1,5	1 ± 1	2 ± 2	16 ± 4	20 ± 3
	2-3	14 ± 9	13 ± 6	28 ± 6	33 ± 1
	4-5	30 ± 5	31 ± 6	39 ± 8	33 ± 10

5.3.3. Amoniakální-N

Změny koncentrací amoniaku ve vrstvách pórové vody sedimentů jsou zobrazeny v tabulce 12 a v Příloze III. V pórové vodě sedimentů inkubovaných tři měsíce v oxické variantě byly naměřeny nižší koncentrace ve všech vrstvách než v pórové vodě sedimentů inkubovaných tři měsíce v redukční atmosféře.

Tabulka 12. Koncentrace $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg l^{-1}) v pórové vodě sedimentů získaná průměrem triplikátu (\pm SD, $n=3$) ve vrstvách (0,5-1,5 cm, 2-3 cm, 4-5 cm) každé varianty (O_2A -Oxická s augmentací, O_2 -Oxická, N_2A -Redukční s augmentací, N_2 -Redukční) v průběhu pokusu probíhajícím tři měsíce.

Čas (měsíc)	Vrstva (cm) / Varianta	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg l^{-1})			
		O_2A	O_2	N_2A	N_2
0	0,5-1,5	$2,6 \pm 0,1$			
	2-3	$4,0 \pm 0,4$			
	4-5	$5,9 \pm 0,2$			
1	0,5-1,5	$4,1 \pm 0,7$	$5,5 \pm 1,8$	$4,3 \pm 1,1$	$3,6 \pm 0,4$
	2-3	$5,8 \pm 0,5$	$7,0 \pm 1,5$	$5,8 \pm 0,8$	$5,2 \pm 0,6$
	4-5	$7,7 \pm 0,5$	$10,4 \pm 2,8$	$7,5 \pm 0,7$	$7,2 \pm 0,5$
2	0,5-1,5	$25,3 \pm 7,6$	$17,9 \pm 1,8$	$12,0 \pm 3,4$	$9,7 \pm 0,4$
	2-3	$7,0 \pm 1,2$	$22,6 \pm 1,5$	$14,8 \pm 2,2$	$12,5 \pm 0,6$
	4-5	$9,1 \pm 0,8$	$30,5 \pm 2,8$	$18,2 \pm 1,7$	$13,4 \pm 0,5$
3	0,5-1,5	$6,8 \pm 2,3$	$7,6 \pm 2,0$	$11,3 \pm 0,6$	$10,2 \pm 1,5$
	2-3	$8,5 \pm 2,8$	$9,1 \pm 1,1$	$12,2 \pm 0,4$	$11,5 \pm 1,3$
	4-5	$12,2 \pm 1,9$	$13,6 \pm 1,5$	$15,6 \pm 1,2$	$14,5 \pm 2,2$

5.3.4. Dusičnany

Změny koncentrací dusičnanů ve vrstvách pórové vody sedimentů jsou zobrazeny v tabulce 13 a v Příloze IV.

Oxické sedimenty: Po prvním měsíci inkubace byly zvýšené koncentrace dusičnanů naměřeny ve vrstvách pouze do hloubky 1 cm oproti pórové vodě sedimentů neinkubovaných (viz příloha IV). Znatelný nárůst koncentrace byl naměřen až v nejvyšší vrstvě pórové vody (0-0,5 cm). Po dvou měsících inkubace byly naměřeny vyšší koncentrace dusičnanů oproti pórové vodě sedimentů inkubovaných jeden měsíc (srovnatelné s koncentracemi dusičnanů naměřenými v pórové vodě sedimentů neinkubovaných). Po třetím měsíci inkubace byly naměřeny v pórové vodě sedimentů opět nízké koncentrace dusičnanů, které byly srovnatelné s koncentracemi naměřenými po prvním měsíci inkubace.

V pórové vodě sedimentů inkubovaných jeden měsíc a déle v redukční atmosféře byly naměřeny koncentrace dusičnanů blízké nule.

Tabulka 13. Koncentrace $\text{NO}_3\text{-N}$ (mg l^{-1}) v pórové vodě sedimentů získaná průměrem triplikátu (\pm SD, $n=3$) ve vrstvách (0,5-1,5 cm, 2-3 cm, 4-5 cm) každé varianty (O_2A -Oxická s augmentací, O_2 -Oxická, N_2A -Redukční s augmentací, N_2 -Redukční) v průběhu pokusu probíhajícím tři měsíce.

Čas (měsíc)	Vrstva (cm) / Varianta	$\text{NO}_3\text{-N}$ (mg l^{-1})			
		O_2A	O_2	N_2A	N_2
0	0,5-1,5	$2,3 \pm 1,4$			
	2-3	$0,9 \pm 0,6$			
	4-5	$0,6 \pm 0,4$			
1	0,5-1,5	$0,3 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$
	2-3	$0,2 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,0$	$0,1 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$
	4-5	$0,2 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,0$	$0,1 \pm 0,0$	$0,3 \pm 0,3$
2	0,5-1,5	$1,8 \pm 1,0$	$2,6 \pm 2,3$	$0,1 \pm 0,0$	$0,2 \pm 0,1$
	2-3	$1,2 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,6$	$0,1 \pm 0,0$	$0,2 \pm 0,0$
	4-5	$0,4 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,0$	$0,2 \pm 0,1$

5.3.5. Síraný

Změny koncentrací síranů ve vrstvách pórové vody sedimentů jsou zobrazeny v tabulce 14 a v Příloze V. V pórové vodě variant s přidáním augmentace inkubovaných jeden a dva měsíce v oxické i redukční atmosféře byly naměřeny vyšší hodnoty koncentrací síranů, především v horních vrstvách pórové vody sedimentů.

Oxické sedimenty: U variant s augmentací byly naměřeny vyšší koncentrace síranů po prvním měsíci v horních (do 2-3 cm) vrstvách sedimentu než ve variantě kontrola.

Redukční sedimenty: Ve variantách s augmentací byly zjištěny měřené koncentrace síranů hlouběji oproti kontrolním variantám. V pórové vodě sedimentů inkubovaných první měsíc byly síraný zaznamenány ve vrstvě 2-3 cm a po druhém měsíci inkubace pouze ve vrstvě 0,5-1

cm. Po třetím měsících inkubace nebyly zjištěny zvýšené koncentrace síranů v žádné z vrstev. V pórové vodě kontrolních sedimentů byl zjištěn rychlejší úbytek síranů. Vyšší koncentrace síranů byla zaznamenána pouze po prvním měsíci inkubace v nejnižší vrstvě 1-1,5 cm.

Tabulka 14. Koncentrace SO_4^{II} (mg l^{-1}) v pórové vodě sedimentů získaná průměrem triplikátu (\pm SD, $n=3$) ve vrstvách (0,5-1,5 cm, 2-3 cm, 4-5 cm) každé varianty (O_2A -Oxická s augmentací, O_2 -Oxická, N_2A -Redukční s augmentací, N_2 -Redukční) v průběhu pokusu probíhajícím tři měsíce.

Čas (měsíc)	Vrstva (cm) / Varianta	SO_4^{II} (mg l^{-1})			
		O_2A	O_2	N_2A	N_2
0	0,5-1,5	12,5 ± 1,8			
	2-3	5,8 ± 3,5			
	4-5	1,5 ± 0,9			
1	0,5-1,5	16,7 ± 2,7	7,6 ± 2,3	9,1 ± 4,8	4,1 ± 1,6
	2-3	3,8 ± 0,9	1,0 ± 1,0	0,8 ± 1,4	DL
	4-5	DL	DL	DL	DL
2	0,5-1,5	11,0 ± 2,3	7,7 ± 3,3	1,6 ± 2,2	DL
	2-3	4,7 ± 1,4	1,0 ± 1,1	DL	DL
	4-5	0,2 ± 0,2	DL	DL	DL
3	0,5-1,5	12,7 ± 6,4	11,2 ± 6,4	0,1 ± 0,1	0,4 ± 0,5
	2-3	2,9 ± 0,9	3,7 ± 3,9	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1
	4-5	0,9 ± 0,3	1,5 ± 1,1	DL	0,2 ± 0,2

* DL= detekční limit

5.4. Změny zastoupení frakcí fosforu a železa měřené pomocí DET

5.4.1. Fosfor

5.4.1.1. Určení vrstvy s největšími změnami

V přílohách VI a VII jsou uvedeny koncentrace RRP_{voda} , RNP_{voda} , RRP_{gel} , RNP_{gel} a jejich poměrné zastoupení v pórové vodě.

Účelem této kapitoly je určení vrstvy, ve které docházelo během experimentu k největším změnám. K tomuto určení jsme použili koncentrace a poměrné změny VRP_{voda} . Nejvyšší koncentrace VRP_{voda} byly zjišťovány většinou v horních vrstvách sedimentu (Tabulka 15). Principem vzniku vyšších koncentrací VRP_{voda} je, že v pórové vodě sedimentu může být tak nízký obsah Fe nebo tak vysoký obsah P, že zde není dostatek Fe k zachycení veškerého P. Dodáme-li takovému prostředí dostatek oxidujících látek (přesunutí gelu do okysličené vody), naměříme tento P nezachycený železem jako VRP_{voda} .

V pórové vodě sedimentů bez inkubace byla naměřena konstantní koncentrace VRP_{voda} , ale s hloubkou sedimentu byl zjištěn pokles poměrného zastoupení VRP_{voda} ve VRP.

Oxické sedimenty: Během experimentu byly měřeny vyšší koncentrace VRP_{voda} v horních vrstvách sedimentu. Nejvyšší koncentrace VRP_{voda} byla naměřena ve vrstvě 0-0,5 cm po třech měsících inkubace. V dolních vrstvách bylo také zaznamenáno zvýšení koncentrací VRP_{voda} , avšak ne tak výrazné.

Redukční sedimenty: V pórové vodě sedimentů inkubovaných tři měsíce byla největší koncentrace VRP_{voda} naměřená ve vrstvě 0-0,5 cm. V dolních vrstvách bylo také zaznamenáno zvýšení koncentrací VRP_{voda} , avšak ne tak výrazné.

Tabulka 15. Koncentrace a poměrné zastoupení VRP_{voda} ve variantě (O_2 –Oxická, N_2 –Redukční) bez inkubace a po třech měsících.

Varianta		VRP_{voda} (mg l^{-1}) a (% VRP)			
		O_2		N_2	
Čas (měsíc)	Vrstva (cm) / hodnota	(mg l^{-1})	(%VRP)	(mg l^{-1})	(%VRP)
0	0-0,5	0,05	15		
	4-5	0,05	3		
3	0-0,5	0,25	73	0,70	33
	4-5	0,18	12	0,30	10

5.4.1.2. Určení převládající formy fosforu ve vodném výluhu (VRP_{voda})

V příloze VI a VIII jsou uvedeny koncentrace a poměrné zastoupení RRP_{voda} a org-P (RNP_{voda}) ve vodném výluhu.

Účelem této kapitoly je určení převažující formy P ve vodném výluhu především ve vrstvě největších změn. V pórové vodě sedimentů inkubovaných v oxické atmosféře bylo v průběhu experimentu zjištěno vyšší zastoupení RNP_{voda} .

V pórové vodě sedimentů bez inkubace byla ve vrstvě 0-0,5 cm naměřena koncentrace RRP_{voda} $0,04 \text{ mg l}^{-1}$ (66% VRP_{voda}) a ve vrstvě 4-5 cm $0,05 \text{ mg l}^{-1}$ (94% VRP_{voda}).

Oxické sedimenty: V průběhu experimentu byly zjišťovány nižší koncentrace RRP_{voda} a vyšší koncentrace org-P (RNP_{voda}). Po třech měsících inkubace byly zaznamenány koncentrace RRP_{voda} pouze v nejnižších vrstvách pórové vody sedimentů. Po třech měsících inkubace byla ve vrstvě pórové vody 0-0,5 cm zjištěna nejnižší koncentrace RRP_{voda} ($0,004 \text{ mg l}^{-1}$ (2% VRP_{voda})).

Redukční sedimenty: V průběhu celého experimentu nebyla dominantní žádná forma P. Po prvním měsíci inkubace byla zjištěna dominantní forma RRP_{voda} , po druhém měsíci inkubace RNP_{voda} a po třetím měsíci RRR_{voda} .

5.4.1.3 Určení převládající formy fosforu v kyselinovém výluhu (VRP_{gel})

V příloze VI a IX jsou uvedeny koncentrace a poměrné zastoupení RRP_{gel} a org-P (RNP_{gel}) ve výluhu kyselinou.

Účelem této kapitoly je určení převažující formy P v kyselinovém výluhu především ve vrstvě největších změn (viz oddíl 5.4.1.1.). V pórové vodě sedimentů inkubovaných v oxické atmosféře byly v průběhu experimentu zjištěny nižší koncentrace i relativní zastoupení frakce RRP_{gel} . V pórové vodě sedimentů inkubovaných v redukční atmosféře byly v průběhu experimentu zjištěny vyšší koncentrace i relativní zastoupení RRP_{gel} .

V pórové vodě sedimentů bez inkubace byla naměřena koncentrace RRP_{gel} a procentuální zastoupení (vrstva 0-0,5 cm RRP_{gel} 0,07 mg l⁻¹ (25% VRP_{gel}) a 4-5 cm 1,5 mg l⁻¹ (85% VRP_{gel})).

Oxické sedimenty: V průběhu experimentu byly zjišťovány nižší koncentrace RRP_{gel} a vyšší koncentrace org-P (NRP_{gel}). Po třech měsících inkubace byla ve vrstvě pórové vody 0-0,5 cm zjištěna nejnižší koncentrace RRP_{voda} (0,004 mg l⁻¹ (2% VRP_{voda})).

Redukční sedimenty: V průběhu experimentu byly zjišťovány vyšší koncentrace RRP_{gel} a nižší koncentrace org-P (NRP_{gel}). Ve vrstvě pórové vody 0-0,5 cm třetí měsíc inkubace byly změřeny koncentrace RRP_{gel} až 1,3 mg l⁻¹ (92% VRP_{gel}).

5.4.1.4 Určení převládající formy fosforu v pórové vodě (VRP)

V příloze VI a X jsou uvedeny koncentrace a poměrné zastoupení RRP ($RRP_{voda} + RRP_{gel}$) a org-P ($NRP_{voda} + NRP_{gel}$).

Účelem této kapitoly je určení celkově převažující formy P v pórové vodě (vodný a kyselinový výluh). V pórové vodě sedimentů inkubovaných v oxické atmosféře byly zjištěny během experimentu nižší koncentrace i relativní zastoupení RRP oproti redukční atmosféře, kdy byly během experimentu zjištěny vyšší koncentrace i relativní zastoupení RRP.

V pórové vodě sedimentů bez inkubace byla ve vrstvě pórové vody 0-0,5 cm naměřena koncentrace RRP_{gel} 0,1 mg l⁻¹ (32% VRP) a ve vrstvě 4-5 cm 1,5 mg l⁻¹ (85% VRP).

Oxické sedimenty: Po třetím měsíci inkubace převládal ve frakci VRP_{voda} i VRP_{gel} org-P (RNP) především v horních vrstvách. Ve vrstvě pórové vody 0-0,5 cm byla zjištěna koncentrace RRP 0,01 mg l⁻¹ (3% VRP).

Redukční sedimenty: Po třetím měsíci inkubace byla zjištěna relativně nízká koncentrace frakce VRP_{voda} , proto zde dominance forem nebyla významná.

Ve frakci VRP_{gel} byly změřeny relativně velké absolutní koncentrace, a proto je převažující forma RRP určující pro celou pórovou vodu. Ve vrstvě pórové vody 0-0,5 cm byla zjištěna koncentrace RRP 1,7 mg l⁻¹ (81% VRP).

5.4.2. Změny zastoupení frakcí železa měřené pomocí DET

V příloze XI jsou uvedeny koncentrace všech frakcí železa v pórové vodě sedimentů inkubovaných v oxické/redukční atmosféře a variantě s augmentací/kontrola v průběhu experimentu. V pórové vodě sedimentů inkubovaných v oxické i redukční atmosféře a variantách

s augmentací/kontrola byly naměřeny konstantní koncentrace $VRFe_{\text{voda}}$ (průměrně $0,47 \pm 0,53 \text{ mg l}^{-1}$).

Frakce $RRFe_{\text{gel}}$ byla stanovena jako dominantní forma ve všech variantách v průběhu experimentu.

Koncentrace $NRFe_{\text{gel}}$ nad limitem detekce byly naměřeny pouze po prvním měsíci inkubace v redukční atmosféře a v kontrolním vzorku inkubovaném v oxické atmosféře. Maximální hodnota byla zaznamenána v pórové vodě kontrolních sedimentů inkubovaných v redukční atmosféře ve vrstvě 5-5,8 cm (18 mg l^{-1}).

Dominantní frakcí železa byla v průběhu experimentu stanovena forma $RRFe_{\text{gel}}$.

5.5. Poměry Fe:P

5.5.1. Změny poměru $VRFe:VRP$ ve vrstvách pórové vody v průběhu experimentu

V tabulce 16 jsou uvedeny molární poměry $VRFe:VRP$. Při změně molárního poměru $VRFe:VRP$ v pórové vodě lze usoudit, že koncentrace P a/nebo Fe přibývá/ubývá nestejnou rychlostí.

Oxické sedimenty: V pórové vodě horních vrstev sedimentů byly změřeny výrazně nižší hodnoty molárních poměrů $VRFe:VRP$ oproti pórové vodě neinkubovaných sedimentů. Nejnižší hodnota byla naměřena po třetím měsíci inkubace ve variantě s augmentací v pórové vodě vrstvy 0-0,5 cm ($0,6 \pm 0,1 \text{ mol}$). V dolních vrstvách nebyly zjištěny výrazné změny oproti pórové vodě neinkubovaných sedimentů.

Redukční sedimenty: Po prvním měsíci inkubace byl naměřen srovnatelný molární poměr $VRFe:VRP$ jako u pórové vody sedimentů neinkubovaných kromě absence zvýšených hodnot ve vrstvě 1-3 cm. Po druhém a třetím měsíci inkubace byly zjištěny srovnatelné průběhy molárních poměrů $VRFe:VRP$, které byly v celých profilech pórové vody změřeny nižší než v neinkubovaných sedimentech (viz Příloha XII Graf C a D).

Tabulka 16. Poměr VRF_e:VRP(mol) v pórové vodě sedimentů získaný průměrem triplikátu (\pm SD, n=3) ve vrstvách (0-0,5 cm, 0,5-1,5 cm, 2-3 cm, 4-5 cm) každé varianty (O₂A-Oxická s augmentací, O₂-Oxická, N₂A-Redukční s augmentací, N₂-Redukční) v průběhu pokusu probíhajícím tři měsíce.

Čas (měsíc)	Vrstva (cm) / Varianta	VRF _e :VRP(mol)			
		O ₂ A	O ₂	N ₂ A	N ₂
0	0-0,5	5,0 \pm 2,8			
	0,5-1,5	6,0 \pm 2,4			
	2-3	11,6 \pm 3,7			
	4-5	17,7 \pm 0,1			
1	0-0,5	4,7 \pm 1,0	4,7 \pm 1,7	4,3 \pm 1,5	4,1 \pm 1,5
	0,5-1,5	6,4 \pm 2,4	7,8 \pm 2,3	6,3 \pm 2,1	6,8 \pm 1,5
	2-3	7,1 \pm 0,0	9,1 \pm 2,8	8,5 \pm 1,0	8,1 \pm 0,8
	4-5	6,6 \pm 2,4	9,9 \pm 2,4	8,5 \pm 1,9	9,1 \pm 0,5
2	0-0,5	1,4 \pm 0,7	0,8 \pm 0,1	1,4 \pm 0,4	3,1 \pm 0,6
	0,5-1,5	2,6 \pm 3,1	2,1 \pm 2,4	2,2 \pm 0,6	3,6 \pm 0,7
	2-3	7,1 \pm 7,3	5,1 \pm 3,7	3,2 \pm 0,8	4,5 \pm 0,7
	4-5	7,9 \pm 5,6	8,1 \pm 6,2	4,3 \pm 1,1	5,0 \pm 0,7
3	0-0,5	0,6 \pm 0,1	1,1 \pm 0,2	1,4 \pm 0,5	2,4 \pm 0,5
	0,5-1,5	0,8 \pm 0,1	1,7 \pm 0,8	2,3 \pm 0,6	3,1 \pm 0,6
	2-3	3,0 \pm 2,4	3,0 \pm 2,4	3,2 \pm 0,7	4,0 \pm 0,2
	4-5	7,0 \pm 4,4	5,0 \pm 1,8	4,0 \pm 0,8	4,7 \pm 0,4

5.5.2. Změny poměru VRF_{e_{gel}}:VRP_{gel} ve vrstvách pórové vody v průběhu experimentu

Poměr VRF_{e_{gel}}:VRP_{gel} nás informuje o železité sraženině obsahující fosfor, která vznikne přesunutím pórové vody (viz 5.5.1) do prostředí s dostatečným množstvím kyslíku (např. dobře prokysličená VNS).

V tabulce 17 jsou shrnuty molární poměry VRF_{e_{gel}}:VRP_{gel}. Průběh poměrů VRF_{e_{gel}}:VRP_{gel} je srovnatelný s průběhem poměrů VRF_e:VRP, avšak většinou s vyššími hodnotami.

V horních vrstvách byly naměřeny nejnižší hodnoty (nejnižší ve vrstvě 0-0,5 cm ve variantách O₂ po druhém a O₂A po třetím měsíci inkubace). U sedimentů inkubovaných v redukční atmosféře nebyly zjištěny ve vrstvě 0-0,5 cm tak nízké hodnoty.

Tabulka 17. Poměr $VRFe_{gel}:VRP_{gel}$ (mol) v pórové vodě sedimentů získaný průměrem triplikátu (\pm SD, $n=3$) ve vrstvách (0-0,5 cm, 0,5-1,5 cm, 2-3 cm, 4-5 cm) každé varianty (O_2A -Oxická s augmentací, O_2 -Oxická, N_2A -Redukční s augmentací, N_2 -Redukční) v průběhu pokusu probíhající tři měsíce.

Čas (měsíc)	Vrstva (cm) / Varianta	$VRFe_{gel}:VRP_{gel}$ (mol)			
		O_2A	O_2	N_2A	N_2
0	0-0,5	5,4 \pm 1,8			
	0,5-1,5	13,5 \pm 2,3			
	2-3	14,7 \pm 0,3			
	4-5	10,9 \pm 0,3			
1	0-0,5	7,0 \pm 3,5	5,5 \pm 1,6	5,0 \pm 1,6	4,9 \pm 1,7
	0,5-1,5	8,0 \pm 2,4	11,2 \pm 3,0	8,5 \pm 2,2	9,0 \pm 1,1
	2-3	7,4 \pm 2,5	11,0 \pm 2,6	9,2 \pm 2,0	9,4 \pm 0,6
	4-5	13,0 \pm 5,5	8,1 \pm 1,0	10,9 \pm 2,8	9,7 \pm 0,1
2	0-0,5	1,4 \pm 0,6	0,8 \pm 0,3	2,7 \pm 0,3	3,8 \pm 0,6
	0,5-1,5	6,1 \pm 5,4	6,9 \pm 4,9	4,7 \pm 0,2	5,6 \pm 0,4
	2-3	9,9 \pm 1,4	8,1 \pm 5,2	6,7 \pm 0,6	7,1 \pm 0,3
	4-5	9,9 \pm 0,4	9,5 \pm 0,3	8,8 \pm 0,7	7,8 \pm 1,9
3	0-0,5	0,8 \pm 0,4	1,8 \pm 0,1	2,6 \pm 0,4	3,5 \pm 0,8
	0,5-1,5	4,5 \pm 2,9	6,2 \pm 2,2	4,0 \pm 0,8	4,9 \pm 0,5
	2-3	15,4 \pm 2,7	13,0 \pm 3,3	5,8 \pm 0,9	6,3 \pm 0,5
	4-5	11,4 \pm 2,9	13,4 \pm 2,1	7,8 \pm 0,6	6,6 \pm 1,5

V tabulce 18 jsou zobrazeny vrstvy sedimentu, kde byl v pórové vodě naměřen dostatek železa k navázání cca 100% přítomného fosforu.

V dolních vrstvách (pod 4-5 cm) již nebyly přítomny sírany ve všech variantách (viz Příloha V)), železo bylo již rozpuštěné a jeho množství převyšovalo množství fosforu. I přesto byly měřeny v těchto vrstvách malé koncentrace VRP_{voda} . Tyto koncentrace sloužily k přibližné kvantifikaci požadových hodnot VRP_{voda} . Pokud byly změřeny vyšší koncentrace VRP_{voda} než požadové koncentrace, znamená to, že v dané vrstvě nebylo dostatek Fe k navázání veškerého množství P, které by bylo možné navázat.

V tabulce 18 jsou uvedeny pouze hodnoty zjištěné u pórové vody sedimentů inkubovaných v redukční atmosféře, protože nízké koncentrace (VRP_{voda}) v pórové vodě oxických sedimentů neumožnily rozeznání přibýlého fosforu nad požadovými koncentracemi.

Při zvýšení koncentrací VRP_{voda} byl zjištěn molární poměr $VRFe_{gel}:VRP_{gel}$ průměrně 5,4 \pm 0,8. Vrstva, kde byl navázán veškerý fosfor byla v průběhu experimentu zaznamenána v hlubších vrstvách sedimentu.

Tabulka 18. Poměr $VRFe_{gel}:VRP_{gel}$ (mol) v pórové vodě různých vrstev sedimentu zjištěných při zvýšení koncentrací frakce VRP_{voda} v sedimentech inkubovaných v redukční atmosféře (N_2A –Redukční s augmentací, N_2 –Redukční) získaný průměrem triplikátu (\pm SD, $n=3$) v průběhu pokusu probíhající tři měsíce.

Atmosféra	Vrstva a poměr $VRFe_{gel}:VRP_{gel}$ (mol) při zvýšení koncentrací VRP_{voda}			
	N_2A		N_2	
Čas (měsíc)	Vrstva (cm)	poměr $VRFe_{gel}:VRP_{gel}$ (mol)	Vrstva (cm)	poměr $VRFe_{gel}:VRP_{gel}$ (mol)
1	0-0,5	5,0 \pm 1,6	0-0,5	4,9 \pm 1,7
2	1,0-1,5	6,0 \pm 0,3	1,5-2	5,9 \pm 0,0
3	1,5-2	4,8 \pm 0,9	1,5-2	5,6 \pm 0,5
X (Průměr)		5,2 \pm 0,9		5,5 \pm 0,7

5.5.3. Změny poměru $VRFe:RRP$ ve vrstvách pórové vody v průběhu experimentu

Molární poměr $VRFe:RRP$ uváděný v Tabulce 19 navazuje na zastoupení formy RRP v profilu pórové vody (kapitola 5.4.1.4).

Oxické sedimenty: I přes naměřené snížené hodnoty $VRFe$ po druhém a třetím měsíci inkubace v horních vrstvách sedimentu (viz Tabulce 11), byly ve vrstvách 0-2 cm naměřeny nejvyšší hodnoty molárního poměru $VRFe:RRP$. To naznačuje na dramatický úbytek RRP .

Redukční sedimenty: V průběhu experimentu byly naměřeny nižší hodnoty molárního poměru $VRFe:RRP$. Z toho lze usoudit na rychlejší mobilizaci RRP do pórové vody než $VRFe$.

Tabulka 19. Poměr $VRFe:RRP$ (mol) v pórové vodě sedimentů získaný průměrem triplikátu (\pm SD, $n=3$) ve vrstvách (0,5-1,5 cm, 2-3 cm, 4-5 cm) každé varianty (O_2A -Oxická s augmentací, O_2 -Oxická, N_2A -Redukční s augmentací, N_2 -Redukční) v průběhu pokusu probíhající tři měsíce.

Čas (měsíc)	Vrstva (cm) / Varianta	$VRFe:RRP$ (mol)			
		O_2A	O_2	N_2A	N_2
0	0,5-1,5	15,4 \pm 0,2			
	2-3	17,9 \pm 0,4			
	4-5	11,4 \pm 0,2			
1	0,5-1,5	29,0 \pm 14,5	21,4 \pm 7,1	8,6 \pm 1,2	10,3 \pm 1,5
	2-3	19,4 \pm 11,1	12,1 \pm 1,8	9,4 \pm 2,3	9,0 \pm 0,4
	4-5	14,3 \pm 6,6	9,2 \pm 0,7	10,3 \pm 2,1	9,1 \pm 0,5
2	0,5-1,5	39,4 \pm 19,4	56,0 \pm 33,2	4,6 \pm 1,3	7,0 \pm 0,3
	2-3	13,4 \pm 1,0	16,9 \pm 4,7	6,9 \pm 1,6	8,5 \pm 0,3
	4-5	10,6 \pm 0,2	11,8 \pm 1,3	8,8 \pm 2,4	10,3 \pm 0,2
3	0,5-1,5	47,7 \pm 29,6	39,9 \pm 22,4	3,9 \pm 0,8	5,1 \pm 0,5
	2-3	19,6 \pm 5,8	19,5 \pm 2,1	5,9 \pm 0,8	6,5 \pm 0,5
	4-5	12,6 \pm 3,8	14,2 \pm 2,1	7,9 \pm 0,7	8,9 \pm 0,6

6. Diskuze

6.1. Změny koncentrací stanovovaných analytů v pórové vodě v průběhu experimentu

Oxické sedimenty: Po jednom měsíci inkubace došlo ke zvýšení koncentrací VRP, VRFe, NH_4^+ a snížení NO_3^- , $\text{SO}_4^{=}$ především v pórové vodě dolních vrstev sedimentů. Zmíněné změny naznačují, že v těchto vrstvách pórové vody sedimentů nastaly redukční podmínky. V dalším průběhu pokusu byly redukční podmínky zatlačovány hlouběji do sedimentů. Tomu nasvědčuje vývoj koncentrací analytů po dvou měsících inkubace. Především z výskytu dusičnanů lze odvodit převládnutí oxických podmínek. Po třech měsících inkubace byly naměřeny minimální hodnoty koncentrací RRP a VRFe ($\sim 0 \text{ mg l}^{-1}$ do hloubky sedimentu 1 cm).

Redukční sedimenty: Po jednom měsíci inkubace byly zjištěny vyšší koncentrace VRP, VRFe a NH_4^+ . Veškeré dusičnany byly již po prvním měsíci inkubace z pórové vody vyčerpány. Rovněž byly naměřeny nižší koncentrace síranů. S délkou inkubace byly tyto změny koncentrací ještě umocněny, což naznačuje na prohlubující se redukční podmínky. Po třech měsících inkubace byly zjištěny srovnatelné koncentrace VRP ve všech vrstvách a při současném vyčerpání dusičnanů i síranů lze předpokládat, že by již k dalšímu zásadnímu uvolňování VRP do pórové vody nedocházelo.

6.2. Ovlivnění koncentrací síranů bioaugmentačním přípravkem

Oxické sedimenty: Naměřené vyšší koncentrace síranů v pórové vodě bioaugmentovaných sedimentů po prvním měsíci inkubace byly pravděpodobně spojeny s aktivitou přidaných bakterií. Tomu nasvědčuje průběh koncentrací v pórové vodě. Síraný v hlubších vrstvách spotřebovávány nebyly, avšak v horních vrstvách byly produkovány pravděpodobně stejným mechanismem jako v redukčních sedimentech (viz redukční sedimenty). Po druhém a třetím měsíci inkubace byl u variant bioaugmentace/kontrola zjištěn srovnatelný průběh. Tomu nasvědčují i zjištěné průběhy koncentrací síranů v pórové vodě (viz Příloha V).

Redukční sedimenty: Vyšší koncentrace v pórové vodě bioaugmentovaných sedimentů mohly být způsobeny bakteriemi schopnými oxidovat HS^- v anoxickém prostředí, které jsou obsažené v aktivovaném kalu (Jing et al. 2010) (mnoho bioaugmentačních přípravků je vyrobeno pomocí aktivovaného kalu viz. literární rešerše). Jako akceptor elektronů používají bakterie NO_3^- podle rovnic $\text{HS}^- + 2/5\text{NO}_3^- + 7/5\text{H}^+ \rightarrow \text{S}^0 + 1/5\text{N}_2 + 6/5\text{H}_2\text{O}$ (Jing et al. 2010) a $\text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_4^{=} + 2\text{H}^+$ (Bottrell et al. 2009). Tomu naznačuje i průběh křivek, kdy byla v pórové vodě dolních vrstev sedimentů naměřena nižší koncentrace síranů. Na povrchu sedimentu, který byl bioaugmentován byla zjištěna vyšší koncentrace síranů. Akumulace síranů byla po druhém měsíci inkubace méně patrná. To může být zapříčiněno vykonkurováním sulfid-oxidujících

bakterií původním společenstvem. Důvodem možná mohlo být složení organického substrátu (Cech and Hartman 1993).

6.3. Ovlivnění koncentrace fosforu oxidačně-redukčními procesy v pórové vodě

6.3.1. Ovlivnění koncentrace fosforu oxickým prostředím ve svrchní vrstvě pórové vody na konci experimentu

Nejsvrchnější vrstva sedimentu má nejlepší vypovídací schopnost o tom, zda sediment uvolňuje/zadržuje fosfor. V experimentu byla sledována horní vrstva pórové vody sedimentu (5 mm). Takto vysoké rozlišení bylo umožněno použitím metody DET. Na konci provzdušňovacího experimentu byly zjištěny srovnatelné koncentrace VRP jako koncentrace v pórové vodě sedimentů neinkubovaných (viz Příloha I), avšak došlo ke změně dominantní frakce (z ortofosforečnanu (RRP) na organický fosfor (RNP) (viz kapitola 5.4.1.4). Molární poměr VRF_e:VRP v pórové vodě zmiňované vrstvy neinkubovaných sedimentů byl 5. Na konci experimentu byl zjištěn nižší molární poměr VRF_e:VRP (0,8) (viz kapitola 5.5.1). Tyto hodnoty mohou vést k závěru, že procesy regenerující fosfor jsou silnější než procesy regenerující železo. Protože byla zjištěna lineární korelace mezi koncentrací amoniaku a fosforečnanu v pórové vodě, lze předpokládat, že stejným zdrojem obou analytů je OM (Kleeberg et al. 2010).

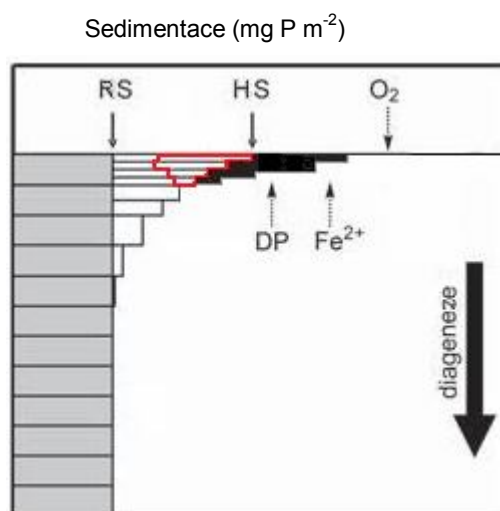
Dlouhodobým provzdušňováním nebylo zjištěno výrazné snížení koncentrace VRP (viz Tabulka 5). Snížení VRP bylo zaznamenáno převážně v nižších vrstvách (viz Tabulka 10). Vysvětlení nabízí např. Moosmann et al. (2006), který ve své práci uvádí, že díky zlepšení oxických podmínek se zvýšila mineralizace OM s následným zvýšením množství fosforu v pórové vodě. Tím byla maskována očekávaná schopnost sedimentu zadržovat fosfor. To podporuje práce Chen et al. (2011), kde se při provzdušňování sedimentu zvýšila koncentrace fosforu ve vodě nad sedimentem. Tento jev probíhal nejintenzivněji v horních vrstvách, ve kterých byl naměřen nejvyšší obsah P. Se stárnutím (hloubkou sedimentu) byl zjištěn nižší obsah P (Reitzel et al. 2007). Tento mechanismus je znázorněn na obr 2., kde množství fosforu sraženého železem je srovnatelné s množstvím fosforu uvolněného do pórové vody z OM, pravděpodobně jako v našem experimentu.

Pomocí procesů regenerujících fosfor v horních vrstvách oxických sedimentů je vytvářen převážně organický fosfor (Chen et al. 2011). Nejen procesy regenerující fosfor, ale i procesy odebírající P ze systému mohou přispět k převaze organické formy P. Jedním z těchto procesů je preferování fosforečnanu před organickým fosforem ve srážení s oxidy železa (Lilienfein et al. 2004, Ruttenberg and Sulak 2011). Dalším procesem je příjem fosforečnanů mikroorganismy. Uvolňování fosforečnanů z polyfosfátových zásob mikroorganismů v redukčních podmínkách bylo jedno z možných vysvětlení velmi nízkého poměru Fe:RRP (1:2) v práci Palmer-Felgate et al. (2011). Opačným dějem v oxických podmínkách může být vysvětlen velmi vysoký poměr VRF_e:RRP (45:1) (viz kapitola 5.5.3), především na povrchu sedimentu, který je označován jako „hot spot“ aktivity bakterií. Kombinace procesů preferujících využívání RRP (srážení Fe, příjem

mikroorganismy) a současná produkce organického P (rozklad organické hmoty) z/do pórové vody může mít za následek vyšší podíl koncentrací RNP na VRP (viz kapitola 5.4.1.4). V pórové vodě horních vrstev sedimentu dominoval převážně organický fosfor.

Podle celkových obsahů Fe a P v 0-5 cm sedimentech nádrže Vír byl hmotnostní poměr Fe:P 12 (data Hydrobiologického ústavu AV ČR). Tyto hodnoty jsou pod hranicí Fe:P 15, kterou uvádí Jensen et al. (1992) jako dostatečnou, při které je v sedimentu dostatek železa k navázání fosforu, a při které má sediment v oxických podmínkách dostatečnou retenční schopnost pro fosfor.

Obrázek 2. Schématická ilustrace efektu prokysličování sedimentu na vazby a diagenezi P. Černá výplň: zvýšení zadržování P vazbou s Fe v sedimentu zásluhou prokysličení. Bílá výplň: Dočasně uložený P (— mineralizované množství P, zapříčiněné zvýšením prokysličení). Šedá výplň: trvalá fixace P sedimentem. HS – hrubá sedimentace, RS – retence sedimentu, O₂ – difúze kyslíku, Fe²⁺ – difúze dvoumocného železa, DP – difúze rozpuštěného fosforu. Upraveno podle (Hupfer and Lewandovski 2008)



Možné důvody neúčinné kontroly zadržování P v sedimentu provzdušňováním hypolimnia:

I. Obsah Fe v sedimentu není dostatečný k navázání veškerého VRP v sedimentu. Při srážení je preferován lépe vázatelný RRP.

II. Stimulace organismů v sedimentu zlepšením oxických podmínek může vytvářet tolik fosforu, že je maskován úbytek P zapříčiněný srážením P železem.

III. Kombinace I. a II. důvodu.

6.3.2. Identifikace zdrojů P v pórové vodě sedimentů inkubovaných tři měsíce v redukční atmosféře

V pórové vodě sedimentů po třetím měsíci inkubace v redukční atmosféře byl zjištěn nižší molární poměr VRFe:VRP než u sedimentů neinkubovaných (ve vrstvě 0-5 mm byl na začátku experimentu 5 a na konci experimentu 1,5). Z absolutních čísel (Tabulka 5 a Tabulka 6) je patrné, že narůstaly koncentrace VRP i VRFe, avšak koncentrace P narůstaly rychleji. Tyto výsledky

vedou k úvaze o více zdrojích P (vyloučíme, že P pocházel ze sraženiny s poměrem Fe:P menším než 1:1). Většina P byla tvořena RRP (viz kapitola 5.4.1.4.).

Podle klasického modelu by hlavním zdrojem fosforu mělo být redukční rozpouštění železité sraženiny. Golterman (2001) se zabývá dalším zdrojem P, a to P uvolněným z anaerobní mineralizace OM. Gächter et al. (1988) upozorňuje na P uvolněný z polyfosfátových zásob bakterií při klesajícím redoxním potenciálu.

1) Výpočet železa uvolněného v redukčních podmínkách:

Redukční rozpouštění sraženého železa lze pokládat za hlavní zdroj železa v pórové vodě. Avšak dalším z procesů probíhajících v sedimentu a ovlivňujících obsah železa v pórové vodě je pyritizace (srážení S^{2-} a HS^- s železem) (von Gunter and Furrer 2000). Amirbahman et al. (2003) uvádí poměr srážení Fe:S 2:3, avšak stechiometrie při pyritizaci je velmi složitá (Pitter 1999, Amirbahman et al. 2003). Pokud se řídíme tímto poměrem, můžeme určit množství železa, které bylo sraženo produkty redukce síranů. Za předpokladu absence síranů v sedimentu by se toto množství železa uvolnilo do pórové vody. Proto je nutné jej přičíst k již uvolněnému železu, abychom získali „veškeré“ uvolněné železo v redukčních sedimentech. (výpočet jednotlivých hodnot viz kapitola 4.6).

$$\square S = S_0 - S_{3N}$$

$$Fe_S = \square S \cdot (2/3)$$

$$Fe_p = Fe_{3N} - Fe_0$$

$$\square Fe = Fe_S + Fe_p, \text{ kde}$$

S_0 = množství S v neinkubovaných kórech,

S_{3N} = množství S v kórech po třetím měsíci inkubace v redukční atmosféře,

$\square S$ = množství zredukované síry,

2/3 = molární poměr Fe:S udávaný literaturou,

Fe_S = železo sražené se sírou,

Fe_p = přibylé železo v pórové vodě sedimentů po třetím měsíci inkubace v redukční atmosféře

$\square Fe$ = množství zredukovaného železa,

2) Výpočet množství fosforu ze sraženiny s železem:

Zdroj P_{Fe} a $\square Fe$ je společný. Pokud známe poměr, v jakém se P a Fe srážely a množství Fe uvolněného redukčním rozpouštěním, jsme schopni určit množství P.

$$P_{Fe} = \square Fe / 6,2, \text{ kde}$$

P_{Fe} = fosfor pocházející z sraženiny s železem,

6,2 = průměrný molární poměr $VR_{Fe_{gel}}:VR_{P_{gel}}$ po třetím měsíci inkubace v redukční atmosféře (= 6,2)

Po provedení výpočtu jsme zjistili, že 46% P uvolněného v redukčních podmínkách pocházelo ze sraženiny s Fe.

3) Výpočet množství fosforu pocházejícího z rozkladu OM:

Podle Redfieldova molárního poměru by se při rozkladu OM mělo uvolňovat 16:1 N:P, Avšak Redfieldův poměr byl zjišťován pro mořský fytoplankton. Molární poměr N:P ve sladkovodních biotopech je vyšší. Například pro malá sladkovodní jezera, ke kterým by se dala nádrž Vír přirovnat, je uváděn poměr 23:1 (Stern et al. 2008). V redukčních podmínkách je amoniak dominantní formou N, proto můžeme určit, kolik N se uvolnilo po třetím měsíci inkubace v redukčních podmínkách rozkladem OM.

$$\Delta N = N_{3N} - N_0$$

$$P_{OM} = \Delta N / 23, \text{ kde}$$

P_{OM} = fosfor pocházející z rozkladu OM,

N_0 = množství NH_4-N v neinkubovaných kórech,

N_{3N} = množství NH_4-N v kórech sedimentů po třetím měsíci inkubace v redukční atmosféře

ΔN = přibylý N v pórové vodě sedimentů po třetím měsíci inkubace v redukční atmosféře

23 = poměr N:P v OM)

Po přepočtu podle poměru určeného v práci Stern et al. (2008) jsme zjistili, že 40% fosforu uvolněného do pórové vody bylo uvolněno rozkladem OM.

4) Výpočet zbylého množství fosforu:

Dále jsme vypočítali zbylé množství P odečtením P pocházejícího ze sraženiny a P pocházejícího rozkladu OM od veškerého P stanoveného v pórové vodě kóru.

$$\Delta P = P_{3N} - P_0$$

$$P_P = \Delta P - (P_{Fe} + P_{NH_4-N}), \text{ kde}$$

P_0 = množství fosforu v neinkubovaných kórech,

P_{3N} = množství fosforu v kórech sedimentů po třetím měsíci inkubace v redukční atmosféře,

ΔP = přibylý P v pórové vodě sedimentů po třetím měsíci inkubace v redukční atmosféře,

P_P = zbylé množství fosforu

Pro určení zdroje zbylých 14% fosforu je možné vysvětlení, které bylo nabídnuto v práci Gächter et al. (1988) a to, že fosfor pochází z polyfosfátových zásob mikroorganismů.

V souborné práci uvádí Hupfer et al. (2008), že mnoho autorů uzavíralo své práce s tím, že tento zdroj P tvořil do 10% P. Naše vypočítané množství není v zásadním rozporu s tímto tvrzením.

Možné pochybení ve výpočtu zdrojů fosforu:

I. použité poměry prvků z literatury nemusí odpovídat experimentálnímu prostředí.

II. nemuselo dojít ke sražení veškeré přítomné síry s Fe.

III. poměr Fe:P ve staré sraženině (která se rozpustila do pórové vody) nemusel odpovídat poměru Fe:P v nově vzniklé sraženině (v gelu).

IV veškerý amoniak uvolněný z OM se nemusel dostat do pórové vody (mohl se vázat na částice sedimentu).

6.4 - Změny poměru $VRFe_{gel}:VRP_{gel}$ = sraženiny Fe-P

Molární poměr Fe:P ve sraženině je důležitý ke kvantifikaci množství železa, které je třeba dodat do systému za účelem stabilizace veškerého P. Gunnars et al. (2002) zaznamenal sraženinu s molárním poměrem Fe:P < 2 a odhalil vztah mezi poměrem Fe:P v pórové vodě a vzniklou sraženinou. Při poměru Fe:P v pórové vodě < 2 nebyl veškerý P navázán ve sraženině (sraženina měla poměr Fe:P < 2). Při našem pokusu jsme změřili nejnižší poměr Fe:P ve sraženinách oxických variant (0,8 viz Tabulka 17) a také nebyl sražen veškerý P (viz Tabulka 15), což je ve shodě s pracemi Gunnars et al. (2002), Einsele (1938, in Golterman 2001). V našem experimentu byl poměr Fe:P určen výrazně vyšší ($5,4 \pm 0,5$ viz Tabulka 18) než hraniční poměr 2, kdy Fe nevysráží veškerý P.

Vyšší poměr Fe:P u nově vytvořené sraženiny u vzorků nejsvrchnější vrstvy (0-0,5 cm) v redukční atmosféře mohl být způsoben vyššími koncentracemi organických kyselin, které vznikly při anoxickém rozkladu OM a které blokují vazebná místa v nově vzniklé železitě sraženině. To potvrzují zvýšené koncentrace organických kyselin v pórové vodě redukčních sedimentů (nepublikovaná data). Tento mechanismus uvádí Golterman (2001) jako alternativní vysvětlení uvolňování P z redukčních sedimentů. Avšak Oburger et al. (2011) připomíná, že mechanismus uvolnění P organickými kyselinami se může uplatnit jen v půdách (sedimentech) s určitým množstvím Fe (jako příklad uvádí tropické půdy s velkým množstvím volných vazebných míst, kde zvýšení koncentrací organických kyselin nemá požadovaný konkurenční účinek).

Poměr Fe:P ve sraženině 0,8 (viz Tabulka 17) je blízký teoretickému poměru srážení strengitu 1:1 ($FePO_4$). Tento poměr v podobných podmínkách v oxické pórové vodě nalezl a odůvodnil Christensen et al. (1997). Čistý strengit vzniká jen velmi obtížně (Iuliano et al. 2007). Akumulace strengitu je spojena s činností bakterií (Konhauser et al. 1994).

Důvodem nižšího poměru Fe:P než 1:1 by mohla být forma absorbovaného fosforu (org-P). V práci Ruttenberg and Sulak (2011) zaznamenali větší množství navázaného adenzinu monofosfátu na hematit než fosforečnanu. Z důvodu nedostatku fosforečnanu byl na oxidy železa absorbován org-P, který mohl obsahovat více molekul fosforu ku vazebným místům podobně jako adenzin monofosfát ku hematitu. Dalším a pravděpodobnějším vysvětlením je spojení P s amorfním Fe, které může mít poměr Fe:P menší než 1:1 (Wang et al. 1991), což je způsobeno jeho velkým povrchem.

7. Závěr

1) A) Ověřit účinnost aplikace umělého provzdušňování hypolimnia na schopnost sedimentu nádrže Vír zadržovat fosfor.

Umělou a pravděpodobně ve skutečné nádrži nerealizovatelnou oxidací byly koncentrace železa v pórové vodě sedimentů výrazně sníženy, avšak toto snížení nebylo doprovázeno snížením koncentrací fosforu. Koncentrace veškerého rozpuštěného fosforu zůstaly stejné jako na začátku experimentu. Byl zjištěn vliv oxidace pouze na formu fosforu, kdy původně dominantní fosforečnan byl nahrazen organickým fosforem. Případné provzdušňování hypolimnia by na tomto typu sedimentu nevedlo ke zvýšení zadržování fosforu sedimentem.

B) Předpovědět potenciál uvolňování fosforu ze sedimentů nádrže Vír při nastalých anoxických podmínkách.

Umělými a pravděpodobně ve skutečné nádrži nedosažitelnými redukčními podmínkami bylo dosaženo rozpuštění podstatné části oxidů železa, které bylo doprovázeno zvyšujícími se koncentracemi fosforu. Koncentrace fosforu však překonaly potenciál původu ze sraženiny s železem. Byly identifikovány další zdroje fosforu, především rozklad OM, a proto by při snížení dostupnosti kyslíku v okolí povrchu sedimentu došlo k uvolňování fosforu do okolní vody nad sedimentem.

2) Ověřit účinnost bioaugmentačního přípravku na snížení uvolňování fosforu ze sedimentu.

Použití bioaugmentačního přípravku způsobilo zvýšení koncentrace síranů. Tento pozitivní vliv na zadržování fosforu v sedimentu se však do samotného cyklu fosforu neprojevil. Další nevýhodou je relativně jeho krátkodobý účinek. S ohledem na složitost a mnoho neznámých otázek při použití bioaugmentačních přípravků lze pokládat jejich aplikace k zamezení uvolňování fosforu z těchto sedimentů za nevhodné.

3) Identifikace, propojení a využití informací v cyklech fosforu a železa v úzkém rozlišení vrstev pórové vody sedimentu během experimentu v oxidačním/redukčním prostředí.

Pouhý poměr $VRFe:VRP$ (běžně používaný) má relativně malý informační potenciál. Metoda DET nám umožnila předpovědět vrstvu sedimentu, kde je fosfor zachytáván s cca 100% účinností, a při jakém poměru $VRFe:VRP$ vzniká sraženina pro daný sediment. Podařilo se nám určit zdroj přibylého P v anoxickém prostředí, kdy 46 % P pocházelo ze sraženiny s Fe, 40 % P z rozkladu organické hmoty a zbytek byl určen jako polyfosfátové zásoby mikroorganismů.

8. Seznam použité literatury

Aquatic Biologists, Inc. (<http://www.aquaticbiologists.com/> 15.8.2011)

Alewella, C., S. Paul, G. Lischeid and F.R. Storck. 2008: Co-regulation of redox processes in freshwater wetlands as a function of organic matter availability? *Science of the total environment* 404: 335-342

Amirbahman, A., R. Schönenberger, G. Furrerc and J. Zobrist. 2003: Experimental study and steady-state simulation of biogeochemical processes in laboratory columns with aquifer material. *Journal of Contaminant Hydrology*. 64: 169–190

Antelo, J., F. Arce, F. Avena, S. Fiol, R. López and F. Macías. 2007: Adsorption of a soil humic acid at the surface of goethite and its competitive interaction with phosphate. *Geoderma* 138: 12–19

Baker, B.J., and J.F. Banfield. 2003: Microbial communities in acid mine drainage. *FEMS Microbiol. Ecol.* 44: 139– 152.

Beltman, B., T.G. Rouwenhorst, M.B. Van Kerkhoven, T. Van Der Krift and J.T.A. Verhoeven 2000: Internal eutrophication in peat soils through competition between chloride and sulphate with phosphate for binding sites. *Biogeochemistry* 50: 183–194

Bottrell, S., R.J.G. Mortimer, I.M. Davies, S.M. Harvey and M.D. Krom. 2009: Sulphur cycling in organic-rich marine sediments from a Scottish fjord. *Sedimentology* 56: 1159-1173

Borch, T., and S. Fendorf. 2008: Phosphate Interactions with Iron (Hydr)oxides: Mineralization Pathways and Phosphorus Retention upon Bioreduction. *Earth & Environmental Sciences*. 7: 321-348

Borovec, J., Z. Jarolímová and J. Jan. 2009: Využití gelových minipeperů při sledování pórové vody v sedimentu. Zborník prednášok z V. konferencie s medzinárodnou účasťou SEDIMENTY VODNÝCH TOKOV A NÁDRŽÍ

Boyea, M., A. Aldricha, C.M.G. van den Berga, J.T.M. de Jongb, H. Nirmaiera, M. Veldhuisb, K.R. Timmermansb and H.J.W. de Baar. 2006: The chemical speciation of iron in the north-east Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research I* 53: 667–683

Brinkman, A.G., 1993: A double-layer model for ion adsorption onto metal oxides, applied to experimental data and to natural sediments of Lake Veluwe, The Netherlands. *Hydrobiologia*. 253: 31-45

Caraco, N.F., J.J. Cole and G.E. Likens. 1989: Evidence for sulphate-controlled phosphorus release from sediments of aquatic systems. *Nature* 341: 316-318

Caraco, N.F., J.J. Cole and G.E. Likens. 1993: Sulfate control of phosphorus availability in lakes. *Hydrobiologia* 253: 275-280

Cech, P.S., and P. Hartman. 1993: Competition between polyphosphate and polysaccharide accumulation bacteria in enhanced biological phosphate removal systém. *Wat. Res.* .27: 1219-1225

Chen, J., S. Lu, Y. Zhao, W. Wang and M. Huang. 2011: Effects of overlying water aeration on phosphorus fractions and alkaline phosphatase activity in surface sediment. *Journal of Environmental Sciences* 23: 206–211

Comeau, Y., K.Y. Hall, R.E.W. Hancock and W.K. Oldham. 1986: Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal. *Wat. Res.* 20: 1511-1521.

- Dabert, P., J.P. Delgenès and J.J Godon. 2005: Monitoring the impact of bioaugmentation on the start up of biological phosphorus removal in a laboratory scale activated sludge ecosystem. *Appl Microbiol Biotechnol* 66: 575–588
- Davison, W., G.W. Grime, J.A.W. Morgen and K. Clarke. 1991: Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimetre resolution. *Nature* 352: 323–324
- Davison, W., H. Zhang and G. W. Grimes. 1994: Performance Characteristics of Gel Probes Used for Measuring the Chemistry of Pore Waters. *Environ. Sci. Technol* 28: 1623-1632
- Ding, S., Q. Sun, and D. Xua 2010: Development of the DET technique for high-resolution determination of soluble reactive phosphate profiles in sediment pore waters. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 90: 1130-1138
- Dočekalová, H., O. Clarisse, S. Salomon and M. Wartel. 2002: Use of constrained DET probe for a high-resolution determination of metals and anions distribution in the sediment pore water. *Talanta* 57: 145–155
- Einsele, W., 1936: Über die Beziehungend es Eisenkreislaufsz um Phosphatkreislaufim eutrofen See. *Arch. Hydrobiol.* 29: 664-686
- Einsele, W., 1938: Über chemische und kolloidchemische Vorgänge in Eisen-Phosphat-Systemen unter limnochemisch en und limnogeologischen Gesichtspunkten. *Arch. Hydrobiol.* 33: 361–387
- Erdal, U.G., Z.K. Erdal and C.W. Randall. 2006: The Mechanism of Enhanced Biological Phosphorus Removal Washout and Temperature Relationships. *Water Environ. Res.* 78: 710–715
- Filius, J. D., T. Hiemstra and W. Van Riemsdijk. 1997: Adsorption of Small Weak Organic Acids on Goethite: Modeling of Mechanisms. *Journal of colloid and interface science* 195: 368–380
- Fortin, D., and S. Langley. 2005: Formation and occurrence of biogenic iron-rich minerals. *Earth-Science Reviews* 72: 1 –19
- Gächter, R., J.S. Meyer and A. Mares. 1988: Contribution of bacteria to release and fixation of phosphorus in lake sediments. *Limnol. Oceanogr.* 33: 1542-1558
- Gächter, R., and B. Müller. 2003: Why the phosphorus retention of lakes does not necessarily depend on the oxygen supply to their sediment surface. *Limnol. Oceanogr.* 48: 929–933
- Gebremariam, Y., M.W. Beutel, D. Christian and F.T. Hess. 2011: Research Advances and Challenges in the Microbiology of Enhanced Biological Phosphorus Removal—A Critical Review *Seyoum Water Environment Research.* 83: 195-219
- Geelhoed, J.S., T. Hiemstra and W. van Riemsdijk. 1998: Competitive Interaction between phosphate and Citrate on Goethite. *Environ. Sci. Technol.* 32: 2119-2123
- Golterman, H.L., 2001: Phosphate release from anoxic sediments or 'What did Mortimer really write?'. *Hydrobiologia* 450: 99–106
- Golterman, H.L., (2004):*The Chemistry of Phosphate and Nitrogen Compounds in Sediments* (Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, The Netherlands)
- Gunnars, A., and S. Blomqvist. 1997: Phosphate exchangea cross the sediment-waterin terface when shifting from anoxic to oxic conditions – an experimental comparison of freshwater and brackish-marine systems. *Biogeochemistr3y7* : 203-226

Gunnars, A., and S. Blomqvist. 1997: Phosphate exchange across the sediment-water interface when shifting from anoxic to oxic conditions – an experimental comparison of freshwater and brackish-marine systems. *Biogeochemistry*. 37: 203-226

Gunnars, A., S. Blomqvist, P. Johansson, and CH. Andersson. 2002: Formation of Fe(III) oxyhydroxide colloids in freshwater and brackish seawater, with incorporation of phosphate and calcium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 745–758.

von Gunten, U., and G. Furrer. 2000: Steady-state modelling of biogeochemical processes in columns with aquifer material: 2. Dynamics of iron–sulfur interactions. *Chemical Geology*. 167: 271–284

Hejzlar, J., and J. Kopáček. 1998: Zkumavkové metody pro stanovení celkového manganu a celkového železa ve vodách. Sborník semináře Hydrochémia '98, Bratislava 21-22. 5. 1998, Pobočka SVVTS pri VÚVH Bratislava, 69-77

Hamilton, S.K., D.A. Bruesewitz, G.P. Horst, D.B. Weed and O. Sarnelle. 2009: Biogenic calcite–phosphorus precipitation as a negative feedback to lake eutrophication. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 66: 343–350

Hartikainen, H., M. Pitkänen, T. Kairesalo and L. Tuominen. 1996: Co-occurrence and potential chemical competition of phosphorus and silicon in lake sediment. *Wat. Res.* 30: 2472-247

Hasler, A.D., and W.G. Einsele. 1948: Fertilization for increasing productivity of natural inland waters. *Trans. 13th N. Am. Wildl. Conf.* 527–554

Hingston, F., J. Posner and A.M. Quirk. 1971: Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces. *Discuss. Faraday Soc.* 52: 334-342

House, W., 1987: Inhibition of calcite crystal-growth by inorganic-phosphate. *Journal of colloid and interface Scienc.* 119: 505-511

House, W.A. and L. Donaldson. 1986: Adsorption and coprecipitation of phosphate on calcite. *Journal of Colloid and Interface Science* 112: 309–324

Hupfer, M., S. Gloess, H.P. Grossart. 2007: Polyphosphate-accumulating microorganisms in aquatic sediments. *Aquat Microb Ecol.* 47:299–311

Hupfer, M., and J. Lewandowski. 2008: Oxygen Controls the Phosphorus Release from Lake Sediments – a Long-Lasting Paradigm in Limnology. *Internat. Rev. Hydrobiol.* 93: 415-432

Hyacinthe, H., and P. Van Cappellen. 2004: An authigenic iron phosphate phase in estuarine sediments: composition, formation and chemical reactivity. *Marine Chemistry* 91: 227– 251

Christensen, K.K., F.O. Andersen and H.S. Jensen. 1997: Comparison of iron, manganese, and phosphorus retention in freshwater littoral sediment with growth of *Littorella uniflora* and benthic microalgae. *Biogeochemistry* 38: 149-171

Iuliano, M., L. Ciavatta and G. De Tommaso. 2007: On the Solubility Constant of Strengite. *Soil Chemistry* 71: 1137-1140

Jarvie, H.P., R.J.G. Mortimer, E.J. Palmer-Felgate, K.St. Quinton, S.A. Harman and P. Carbo. 2008: Measurement of soluble reactive phosphorus concentration profiles and fluxes in river-bed sediments using DET gel probes. *Journal of Hydrology* 350: 261-273

Jensen, H.S., P. Kristensen, E. Jeppsen and A. Skytthe. 1992: Iron:phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes. *Hydrobiologia* 235/236: 731-743,

- Jing, C., Z. Ping and Q. Mahmood. 2010: Influence of various nitrogenous electron acceptors on the anaerobic sulfide oxidation. *Bioresource Technology* 101: 2931–2937
- Jordan, T.J., J.C. Cornwell, W.R. Boyton and J.T. Anderson. 2008: Changes in phosphorus biogeochemistry along an estuarine salinity gradient: The iron conveyor belt. *Limnol. Oceanogr.* 53: 172–184
- Kleeberg, A., Ch. Herzog, S. Jordan and M.Hupfer. 2010: What drives the evolution of the sedimentary phosphorus cycle? *Limnologica* 40: 102–113
- Konhauser, K., W.S Fyfe, S. Schultzelam, F.G. Ferris and T.J Beveridge, 1994: Iron phosphate precipitation by epilithic microbial biofilms in Arctic Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences.* 31: 1320-1324
- Kopáček, J., J. Borovec, J. Hejzlar, K. U. Ulrich, S.A. Norton and A. Amirbahman. 2005: Aluminum Control of Phosphorus Sorption by Lake Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 39: 8784-8789
- Kopáček, J., and J. Hejzlar. 1995: Semi-micro determination of total phosphorus in soils, sediments, and organic materials – a simplified perchloric-acid digestion procedure *COMMUNICATIONS IN SOIL SCIENCE AND PLANT ANALYSIS* 26: 1935-1946
- Koski-Vähälä, J., H. Hartikainen and P. Tallberg. 2001: Phosphorus Mobilization from Various Sediment Pools in Response to Increased pH and Silicate Concentration. *J. Environ. Qual.* 30:546–552
- Krom, M.D., P. Davison, H. Zhang and W. Davison. 1994: High-resolution pore-water sampling with a gel sampler. *Limnol. Oceanogr.* 39: 1967-1972
- Latest Reports from WRC South Africa. Active biomass fraction of MLSS and its role in biological phosphorus removal: final report to the Water Research Commission (<http://www.fwr.org/wrcsa/934101.htm> 12.10.2011)
- Lehtoranta, J., and A.S. Heiskanen. 2003: Dissolved iron:phosphate ratio as an indicator of phosphate release to oxic water of the inner and outer coastal Baltic Sea *Hydrobiologia* 492: 69–84
- Lijklema, L., 1980: Interaction of Orthophosphate with Iron(III) and Aluminum Hydroxides. *Environmental Science & Technology.* 14: 537-541
- Lilienfein, J., R.G. Qualls, S.M. Uselman and S.D. Bridgham. 2004: Adsorption of dissolved organic and inorganic phosphorus in soils of a weathering chronosequence. *Soil Science Society of America Journal.* 68: 620-628
- Lovley, D.R., 1991: Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) Reduction. *Microbiological reviews.* 55: 259-287
- Manning, B.A., and S. Goldberg. 1996: Modeling Competitive Adsorption of Arsenate with Phosphate and Molybdate on Oxide Minerals *Soil Science Society of America Journal* 60: 121-131
- Martynova, M.V., 2011: Fe/P Concentration Ratio in Mozhaisk Reservoir Deposits as an Indicator of Phosphate Sorption. *Water Resources.* 38: 211–219
- Middelburg, J.J., and L.A. Levin. 2009: Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry. *Biogeosciences.* 6: 1273–1293
- Monbet, P., I.D. McKelvie and P.J Worsfold. 2008: Combined Gel Probes for the In Situ Determination of Dissolved Reactive Phosphorus in Porewaters and Characterization of Sediment Reactivity. *Environ. Sci. Technol.* 42: 5112–5117

- Moosmann, L., R. Gächter, B. Müller and A.Wüest. 2006: Is phosphorus retention in autochthonous lake sediments controlled by oxygen or phosphorus. *Limnol. Oceanogr.* 51: 763-771
- Mortimer, CH., 1941: The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes: I and II. *J. Ecol.* 29: 280-329
- Mortimer, CH., 1942: The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes: III and IV. *J. Ecol.* 30: 147-201
- Murphy, J., and J.P. Riley. 1962: A Modified single solution Method for determination of phosphate in natural waters. *ANALYTICA CHIMICA ACTA* . 26: 31
- Nealson, K.H., 2010: Sediment reactions defy dogma. *Nature* 463: 1033-1034
- Nielsen, L.P., N. Risgaard-Petersen, H. Fossing, P.B. Christensen and M. Sayama. 2010: Electric currents couple spatially separated biogeochemical processes in marine sediment. *Nature* 463: 1071-1073
- Nriagu, J.O., and C.I.Dell. 1974: Diagenetic formation of Iron Phosphates in Recent Lake Sediments *Am. Mineral.* 59: 934-46.
- Obihara, C.H., and E.W. Russel. 1972: Specific adsorption of silicate and phosphate by soils. *Journal of Soil Science* 23: 105-117
- Oburger, E., D.L. Jones and W.W. Wentzel. 2011: Phosphorus saturation and pH differentially regulate the efficiency of organic acid anion-mediated P solubilization mechanisms in soil. *Plant Soil.* 341: 363-382
- Ohle, W., 1938: Die Bedeutung der Austauschvorgänge zwischen Schlamm und Wasser für den Stoffwechsel der Gewässer. – *Vom Wasser* 13: 87–97
- Ohle, W., 1954: Sulfat als "Katalysator" des limnischen Stoffkreislaufes. *Vom Wasser* 21: 13–32
- Palmer-Felgate, L., R.J.G. Mortimer, M. Krom, and D. Jarvie. 2010: Impact of Point-Source Pollution on Phosphorus and Nitrogen Cycling in Stream-Bed Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 44: 908–914
- Palmer-Felgate, E.J., J.G.R. Mortimer, M.D. Krom, H.P. Jarvie, R.J. Williams, R.E. Spraggs, Ch.J. Stratford. 2011: Internal loading of phosphorus in a sedimentation pond of a treatment wetland: Effect of a phytoplankton crash. *Science of the Total Environment* 409: 2222–2232
- Patureau, D., E. Helloin, E. Rustrian, T. Bouchez, J.P. Delgenes and R. Moletta. 2001: Combined phosphate and nitrogen removal in a sequencing batch reactor using the aerobic denitrifier, *Microvirgula aerodenitrificans*. *Water Res.* 35: 189-97
- Pitter, P., (1999): *Hydrochemie*. 2nd ed. Vydavatelství VŠCHT, Praha
- Reitzel, K., J. Ahlgren, H. DeBrabandere, M. Waldebäck, A. Gogoll, L. Tranvik and E. Rydin. 2007: Degradation rates of organic phosphorus in lake sediment. *Biogeochemistry* 82: 15–28
- Rentz, J.A., C. Kraiya, G.W. Luther and D. Emerson. 2007: Control of ferrous iron oxidation within circumneutral microbial iron mats by cellular activity and autocatalysis. *Environmental Science and Technology* 41: 6084–6089
- Reynolds, C.S., and P.S. Davies. 2001: Sources and bioavailability of phosphorus fractions in freshwaters: a British perspective *Biol. Rev.* 76: 27-64

Reynolds, C.S., G.H.M. Jaworski, H.A. Cmiech and G.F. Leedale. (1981): On the annual cycle of the blue-green alga *Mickocystis aeruginosa* Kütz. Emend. Elenkin. *Philosophica Transactions of the Society of London series B-Biological Sciences*. 293: 419-477

Reynolds, C.S., and P.S. Davies. 2001: Sources and bioavailability of phosphorus fractions in freshwaters: a British perspective. *Biol. Rev.* 76: 27-64

Rodriguez, I.R., C. Amrhein and M.A. Anderson. 2008: Laboratory studies on the coprecipitation of phosphate with calcium carbonate in the Salton Sea, California. *Hydrobiologia* 604: 45-55

Ruttenberg, K.C., and D.J. Sulak. 2011: Sorption and desorption of dissolved organic phosphorus onto iron (oxyhydr)oxides in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75: 4095-4112

Rydin, E., B. Huser and E.B. Welch. 2000: Amount of phosphorus inactivated by alum treatments in Washington lakes. *Limnol. Oceanogr.* 45: 226-230

Sannigrahi, P., and E. Ingall. 2005: Polyphosphates as a source of enhanced P fluxes in marine sediments overlain by anoxic waters: Evidence from ³¹P NMR. *Geochemical transactions*. 6: 52-59

Seitzinger, S.P., 1991: The effect of pH on the release of phosphorus from Potomac Estuary sediments: Implications for blue-green algal blooms. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* 33: 409-418

Seviour, R.J., T. Mino and M. Onuki. 2003: The microbiology of biological phosphorus removal in activated sludge systems. *FEMS Microbiology Reviews* 27: 99-127

Shuttleworth, S., W. Davison and J. Hamilton-Taylor. 1999: Two-Dimensional and Fine Structure in the Concentrations of Iron and Manganese in Sediment Pore-Waters. *Environ. Sci. Technol.* 33: 4169-4175

Sibanda, H.M., and S.D. Young. 1986: Competitive adsorption of humus acids and phosphate on goethite, gibbsite and two tropical soils. *JOURNAL OF SOIL SCIENCE* 37: 197-204

Simmons, J.A., 2010: Phosphorus Removal by Sediment in Streams Contaminated with Acid Mine Drainage. *Water Air Soil Pollut.* 209:123-132

Skoog, A.C., and V.A. Arias-Esquivel. 2009: The effect of induced anoxia and reoxygenation on benthic fluxes of organic carbon, phosphate, iron, and manganese. *Science of the Total Environment* 407: 6085-6092

Smolders, A.J.P., E.C.H.E.T. Lucassen, R. Bobbink, J.G.M. Roelofs and L.P.M. Lamers. 2010: How nitrate leaching from agricultural lands provokes phosphate eutrophication in groundwater fed wetlands: the sulphur bridge. *Biogeochemistry* 98:1-7

Smolders, A.J.P., L.P.M. Lamers, M. Moonen, K. Zwaga and J.G.M. Roelofs. 2001: Controlling phosphate release from phosphate-enriched sediments by adding various iron compounds *Biogeochemistry* 54: 219-228

Sojo, I., and H. De Haan. 1991: Multicomponent Kinetic Analysis of Iron Speciation In Humic Lake Tjeukemeer: Comparison of Fulvic Acid from the Drainage Basin and Lake Water Samples. *Environ. Sci. Technol.* 25: 935-939

Sterner, R.W., T. Andersen, J.J. Elser, D.O. Hessen, J.M. Hood, E. McCauley. 2008: Scaledependent carbon : nitrogen : phosphorus seston stoichiometry in marine and freshwaters. *Limnol Oceanogr.* 53:1169-1180

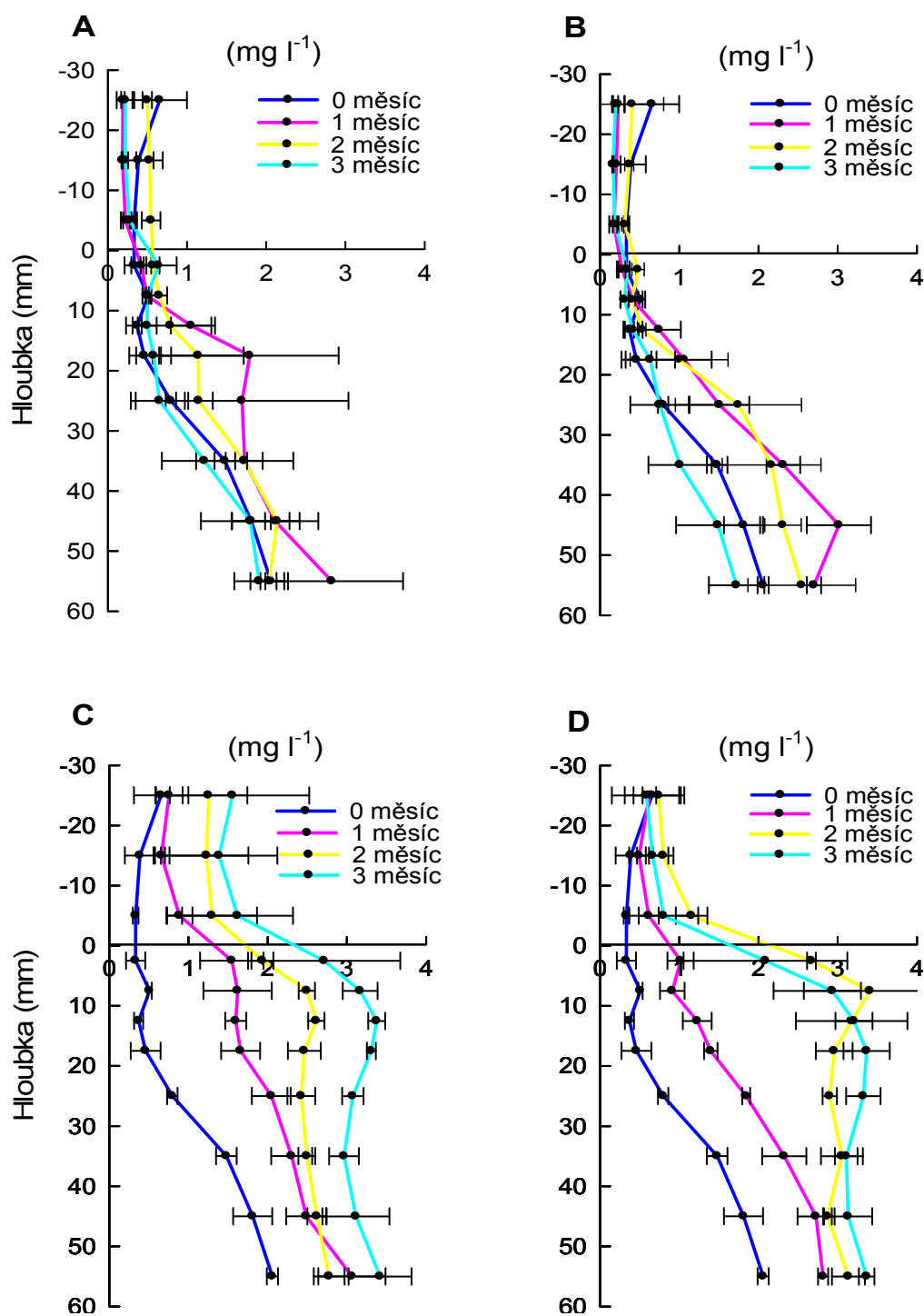
Tallberg, P., K. Lukkari, A. Råike, J. Lehtoranta and M. Leivuori. 2009: Applicability of a sequential P fractionation procedure to Si in sediment. *J Soils Sediments*. 9: 594-603

- Terwelle, H.F., and E.C. Slater. 1967: Uncoupling of respiratory chain phosphorylation by arsenate. *Biophys. Acta* 143: 1–17
- Tessenow, U., 1974: Solution diffusion and sorption in the upper layers of lake sediments. IV. Reaction mechanisms and equilibria in the system iron-manganese-phosphate with regard to the accumulation of vivianite in Lake Ursee (In German with English summary). *Arch. Hydrobiol. Suppl.* 47: 1-79
- Tipping, E., R.K. Castro, S.E. Bryan and J. Hamilton-Taylor. 2002: Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 3211–3224
- Wauer, G., T. Gonsiorczyk, P. Casper and R. Koschel. 2005: P-immobilisation and phosphatase activities in lake sediment following treatment with nitrate and iron. *Limnologica* 35: 102–108
- Wang, H.D., W.G. Harris, T.L. Yuan. 1991: Relation between Phosphorus and Iron in Florida Phosphatic Soils. *Soil Sci Soc Am J.* 55:554–560
- Warnken, K.W., H. Zhang and William Davison. 2005: Trace Metal Measurements in Low Ionic Strength Synthetic Solutions by Diffusive Gradients in Thin Films. *Anal. Chem.* 77: 5440-5446
- Weber, K., F.W. Picardal and E. Roden. 2001: Microbially Catalyzed Nitrate-Dependent Oxidation of Biogenic Solid-Phase Fe(II) Compounds. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1644-1650
- Weber, K.A., M.M. Urrutia, P.F. Churchill, R.K. Kukkadapu and E.E. Roden. 2006: Anaerobic redox cycling of iron by freshwater sediment microorganisms. *Environmental Microbiology.* 8: 100–113
- Wentzel, M.C., L.H. Lotter, R.F. Loewenthal and G.V.R. Marais. 1986: Metabolic behaviour of *Acinetobacter* spp. in enhanced biological phosphorus removal—a biochemical model. *Water South Africa* 12: 209-224
- Winfrey, M.R., and D.M. Ward. 1983: Substrates for sulfate reduction and methane production in intertidal sediment. *Appl. Environ. Microbiol.* 45: 193-199
- Wolfe-Simon, F., J.S. Blum, T.R. Kulp, G.W. Gordon, S.E. Hoefft, J. Pett-Ridge, J.F. Stolz, S.M. Webb, P.K. Weber, P.C.W. Davies, A.D. Anbar and R.S. Oremland. 2010: A Bacterium That Can Grow by Using Arsenic Instead of Phosphorus. *Science.* 1197258: 1-6
- Zhang, H., and W. Davison. 1999: Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Analytica Chimica Acta* 398: 329–340
- Zhuang, G.S., Z. Yi and G.T. Wallace. 1995. Fe(II) in rainwater, snow, and surface seawater from a coastal environment. *Marine Chemistry* 50: 41–50

9. Přílohy

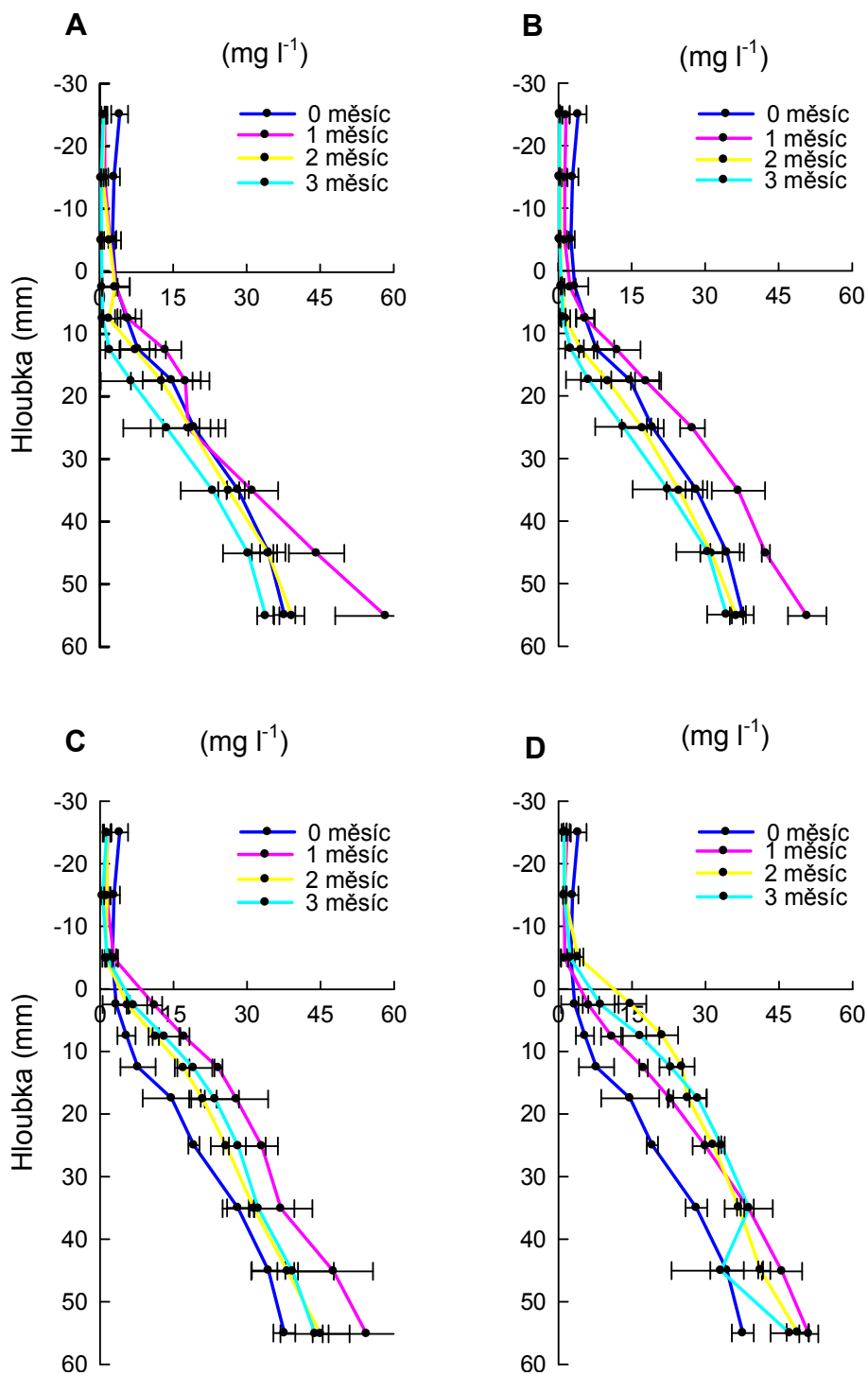
Příloha I.

Grafy A-D Koncentrace VRP (mg l^{-1}), souhrn průměrných hodnot (\pm SD, $n=3$) v pórové vodě sedimentů s různými atmosférami. (A–Oxická s augmentací, B–Oxická, C–Redukční s augmentací, D–Redukční) v průběhu pokusu probíhající tři měsíce (0–bez inkubace, 1–inkubace jeden měsíc, 2–inkubace dva měsíce, 3–inkubace tři měsíce).



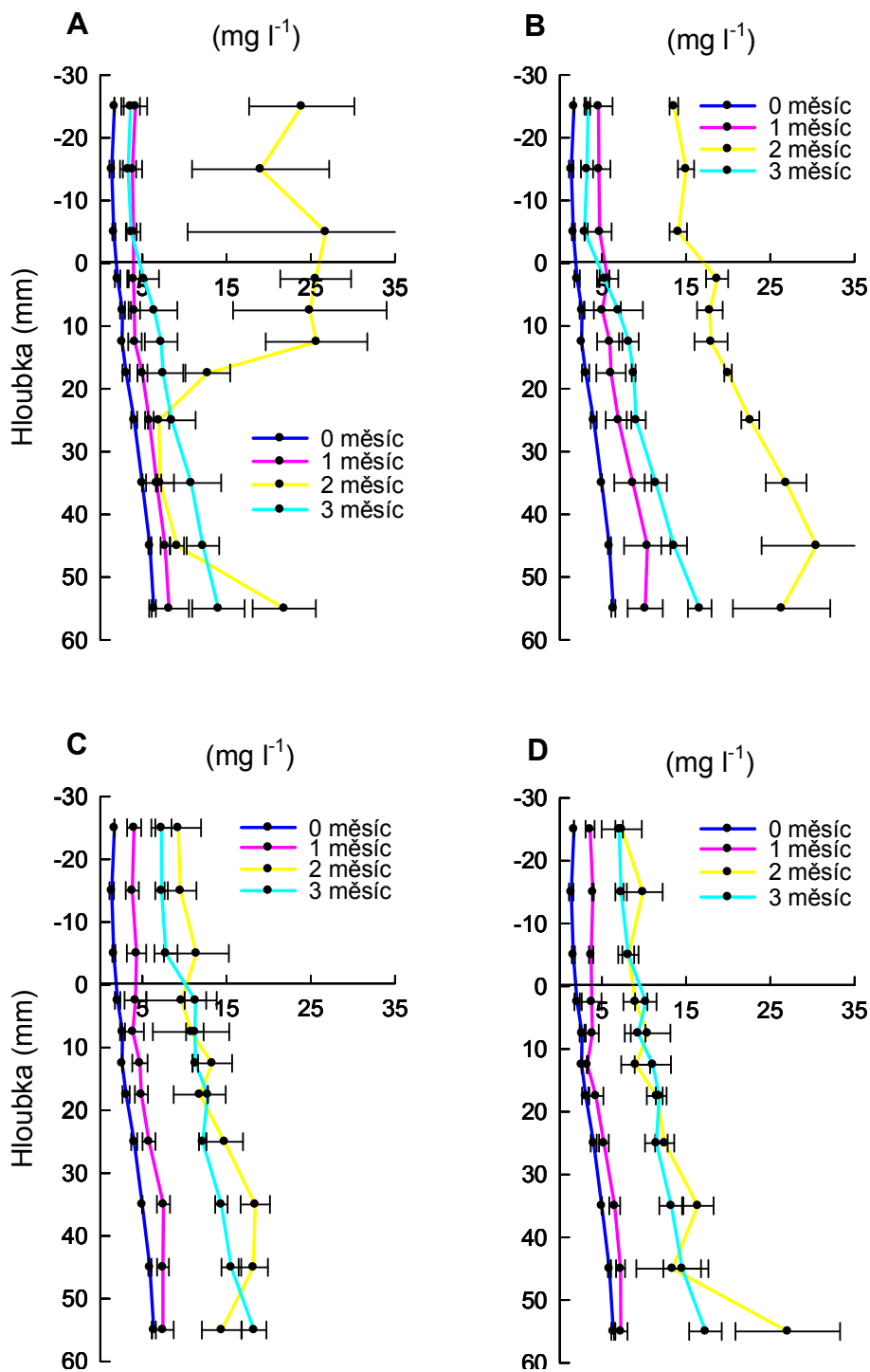
Příloha II.

Grafy A-D Koncentrace VRF_e (mg l⁻¹), souhrn průměrných hodnot (± SD, n=3) v pórové vodě sedimentů s různými atmosférami. (A–Oxická s augmentací, B–Oxická, C–Redukční s augmentací, D–Redukční) v průběhu pokusu probíhající tři měsíce (0–bez inkubace, 1–inkubace jeden měsíc, 2–inkubace dva měsíce, 3–inkubace tři měsíce).



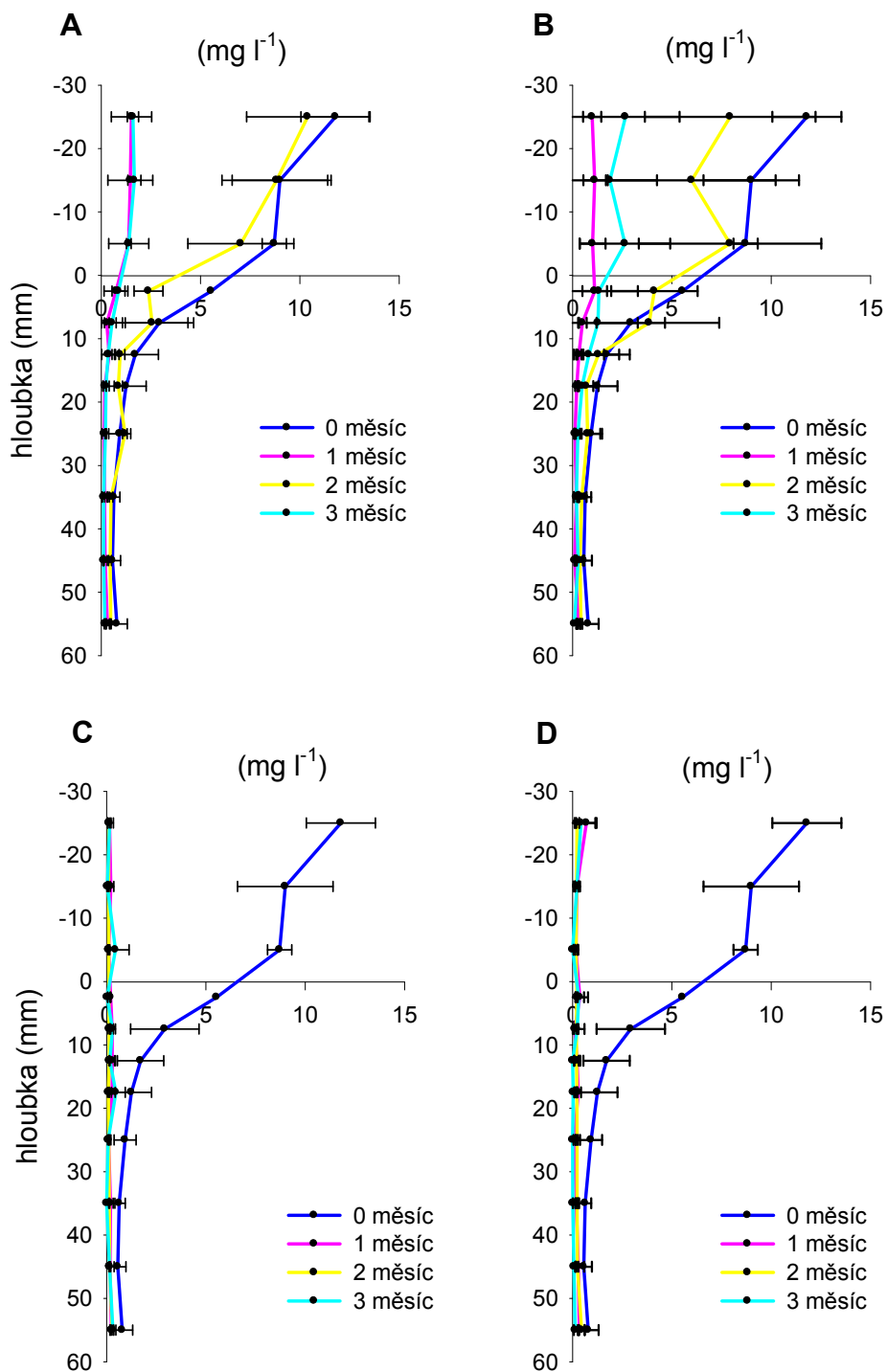
Příloha III.

Grafy A-D Koncentrace amoniaku (mg l^{-1}), souhrn průměrných hodnot (\pm SD, $n=3$) v pórové vodě sedimentů s různými atmosférami. (A–Oxická s augmentací, B–Oxická, C–Redukční s augmentací, D–Redukční) v průběhu pokusu probíhající tři měsíce (0–bez inkubace, 1–inkubace jeden měsíc, 2–inkubace dva měsíce, 3–inkubace tři měsíce).



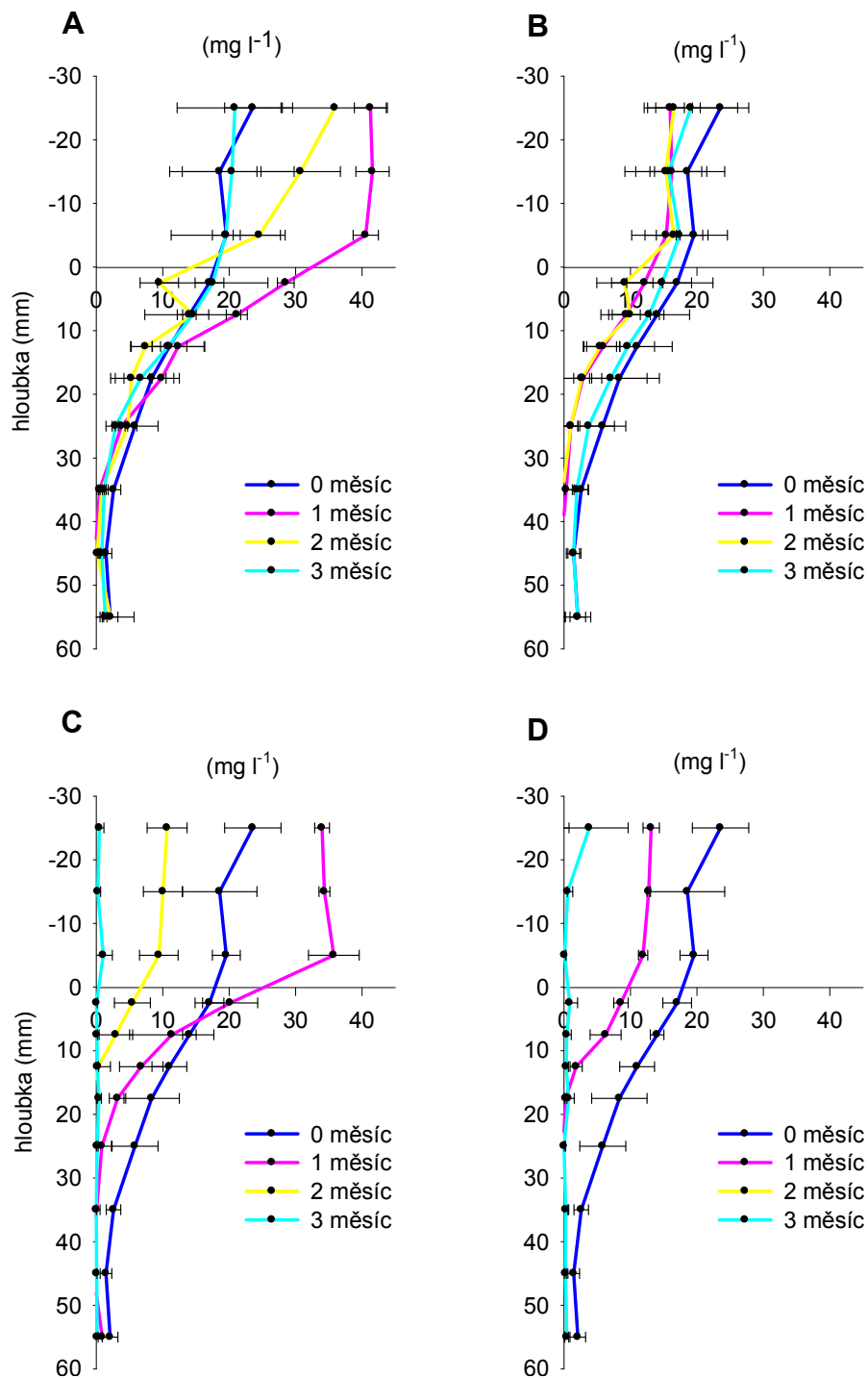
Příloha IV.

Grafy A-D Koncentrace dusičnanů (mg l^{-1}), souhrn průměrných hodnot (\pm SD, $n=3$) v pórové vodě sedimentů s různými atmosférami. (A–Oxická s augmentací, B–Oxická, C–Redukční s augmentací, D–Redukční) v průběhu pokusu probíhající tři měsíce (0–bez inkubace, 1–inkubace jeden měsíc, 2–inkubace dva měsíce, 3–inkubace tři měsíce).



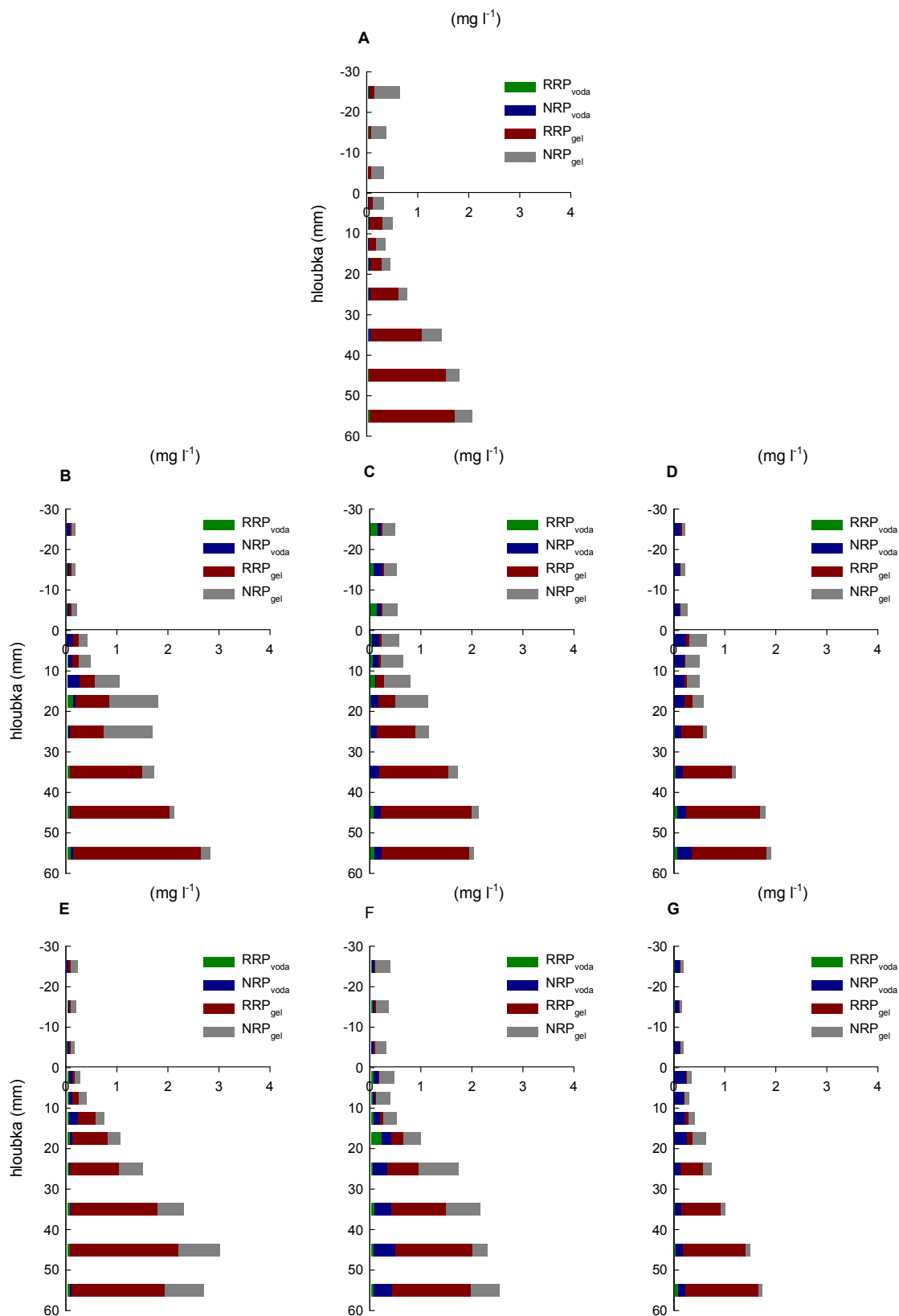
Příloha V.

Grafy A-D Koncentrace síranů (mg l^{-1}), souhrn průměrných hodnot (\pm SD, $n=3$) v pórové vodě sedimentů s různými atmosférami. (A–Oxická s augmentací, B–Oxická, C–Redukční s augmentací, D–Redukční) v průběhu pokusu probíhajícím tři měsíce (0–bez inkubace, 1–inkubace jeden měsíc, 2–inkubace dva měsíce, 3–inkubace tři měsíce).

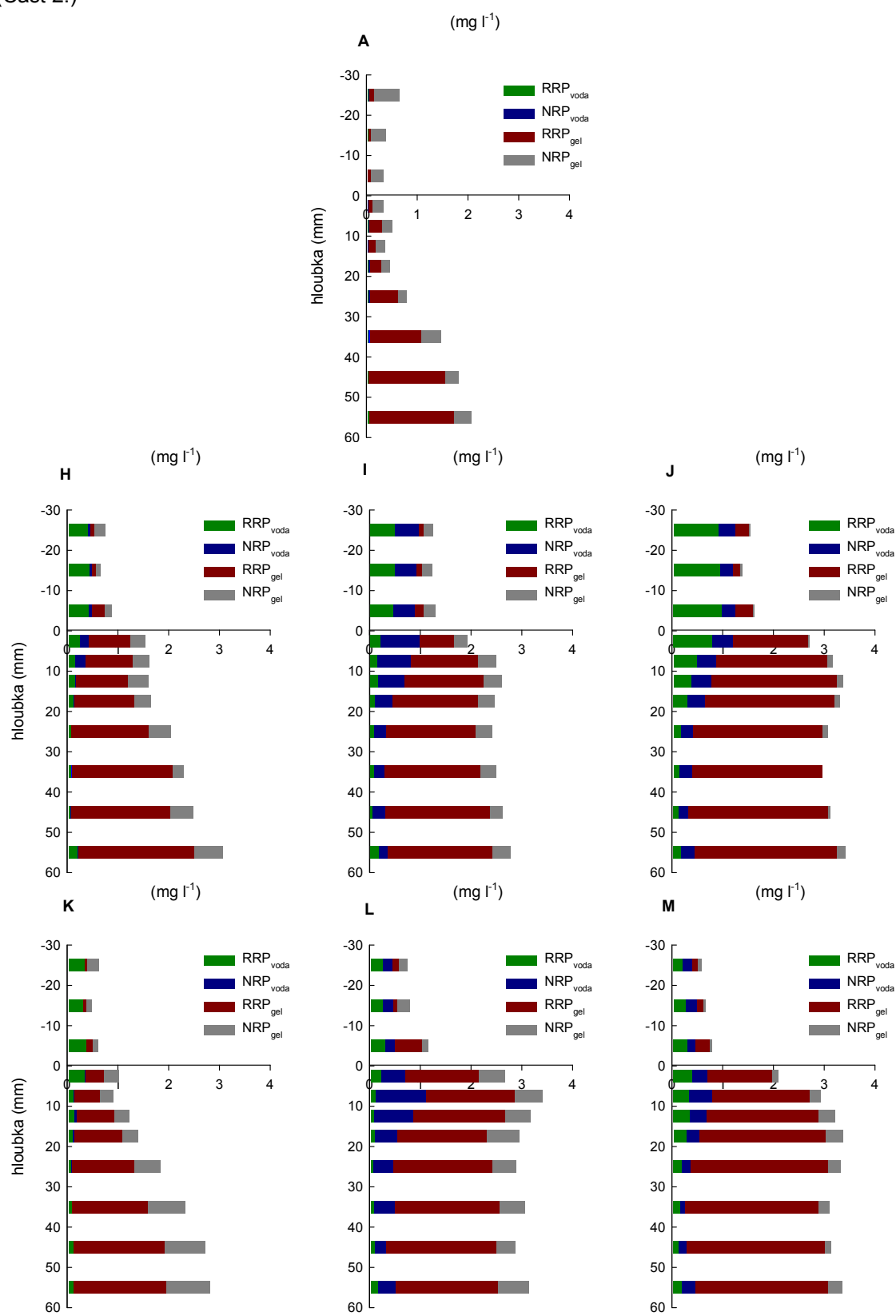


Příloha VI. (Část 1.)

Grafy A-M Koncentrace RRP_{voda} , NRP_{voda} , RRP_{gel} , NRP_{gel} ($mg\ l^{-1}$), souhrn průměrných hodnot ($n=3$) v pórové vodě sedimentů. A bez inkubace, B-G oxická atmosféra, H-M redukční atmosféra, B-D a H-J s augmentací, E-G a K-M kontrola, v průběhu pokusu probíhajícími tři měsíce, (B,E,H,K-jeden měsíc inkubace, C, F,I, L-dva měsíce inkubace, D,G,J,M-tři měsíce inkubace).

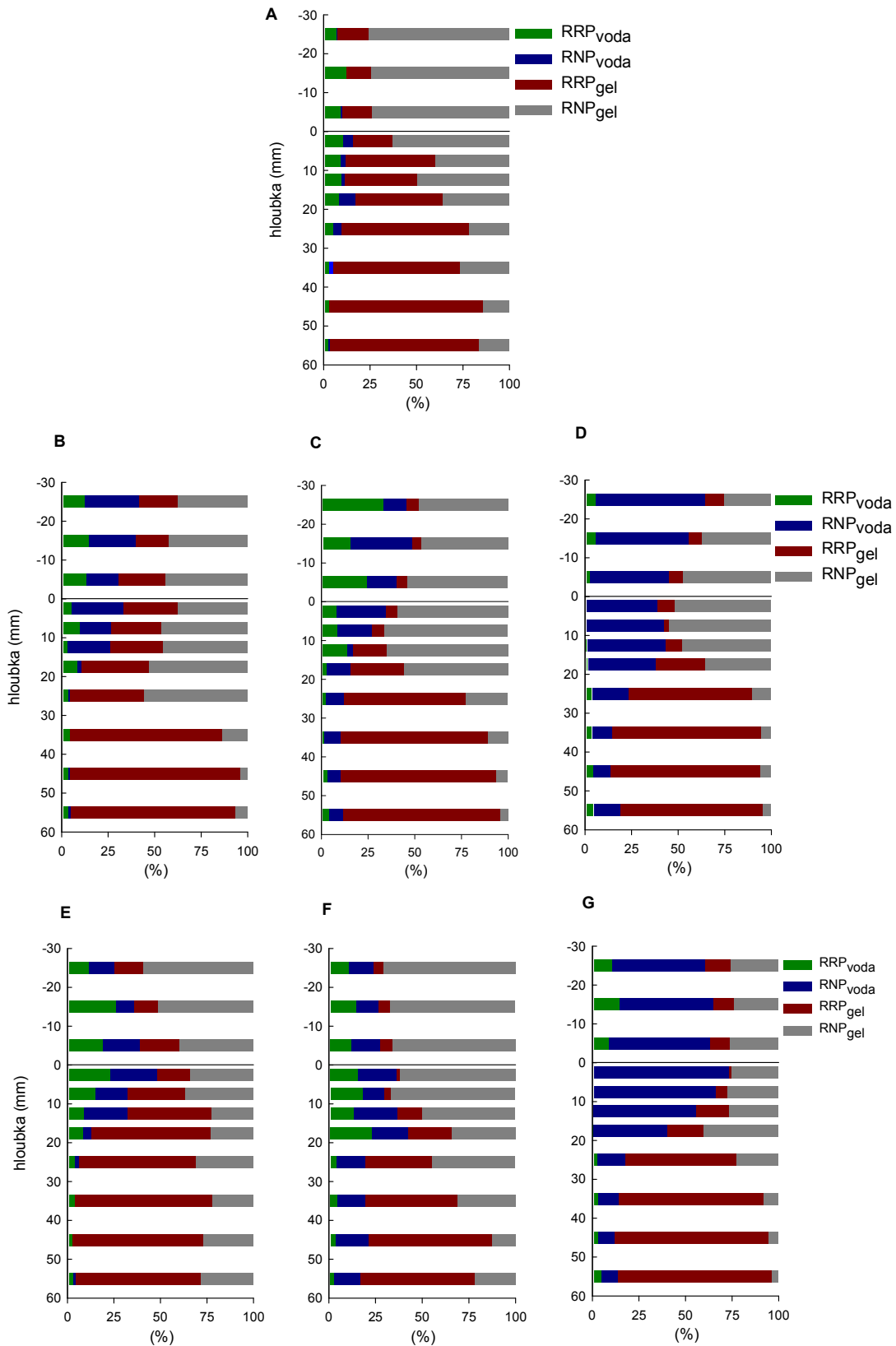


(Část 2.)

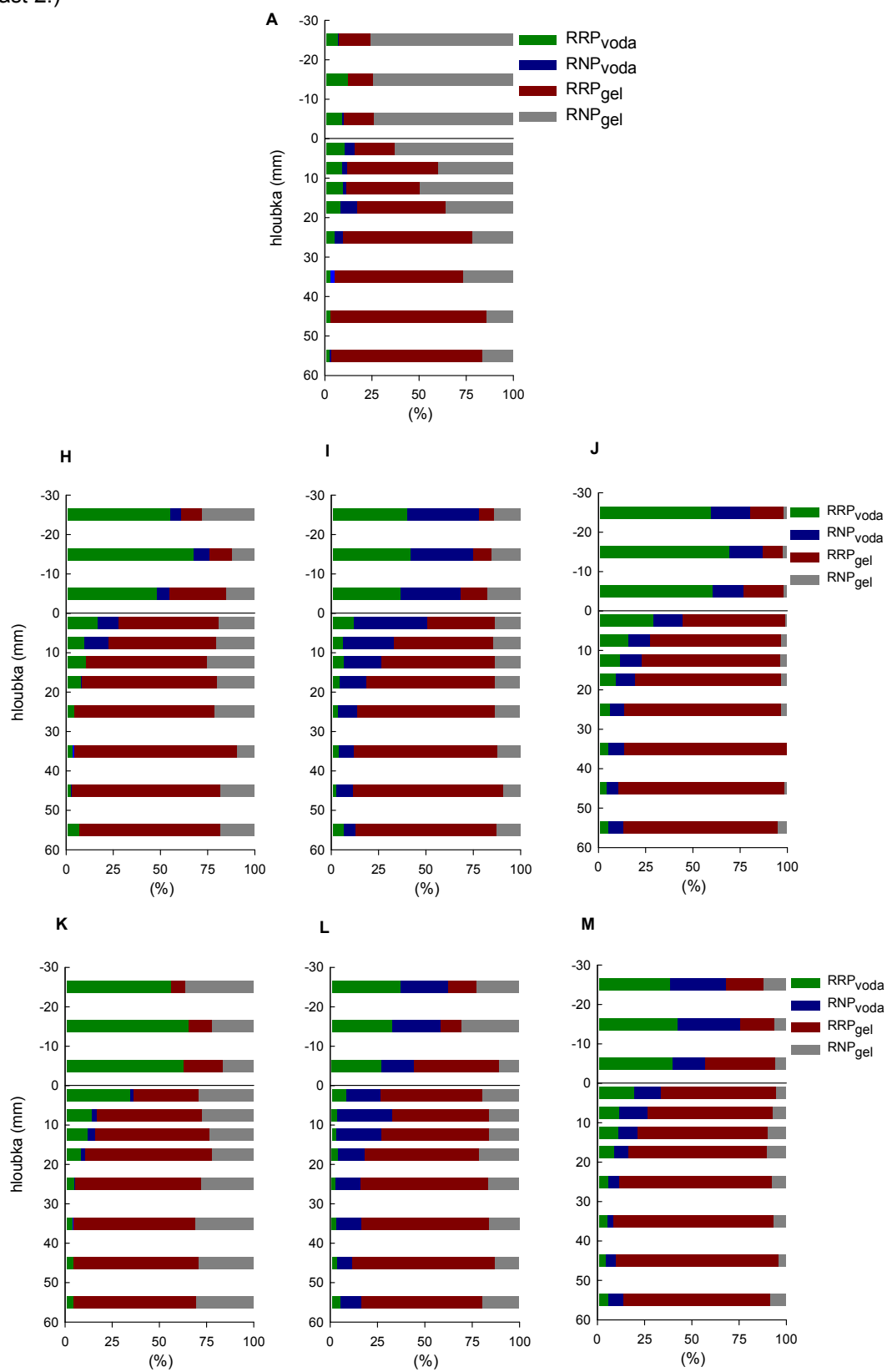


Příloha VII. (Část 1.)

Grafy A-M Koncentrace RRP_{voda} , RNP_{voda} , RRP_{gel} , RNP_{gel} (%), souhrn průměrných hodnot (n=3) v pórové vodě sedimentů. A bez inkubace, B-G oxická atmosféra, H-M redukční atmosféra, B-D a H-J s augmentací, E-G a K-M kontrola, v průběhu pokusu probíhajícími tři měsíce, (B,E,H,K-jeden měsíc inkubace, C, F,I, L-dva měsíce inkubace, D,G,J,M-tři měsíce inkubace).

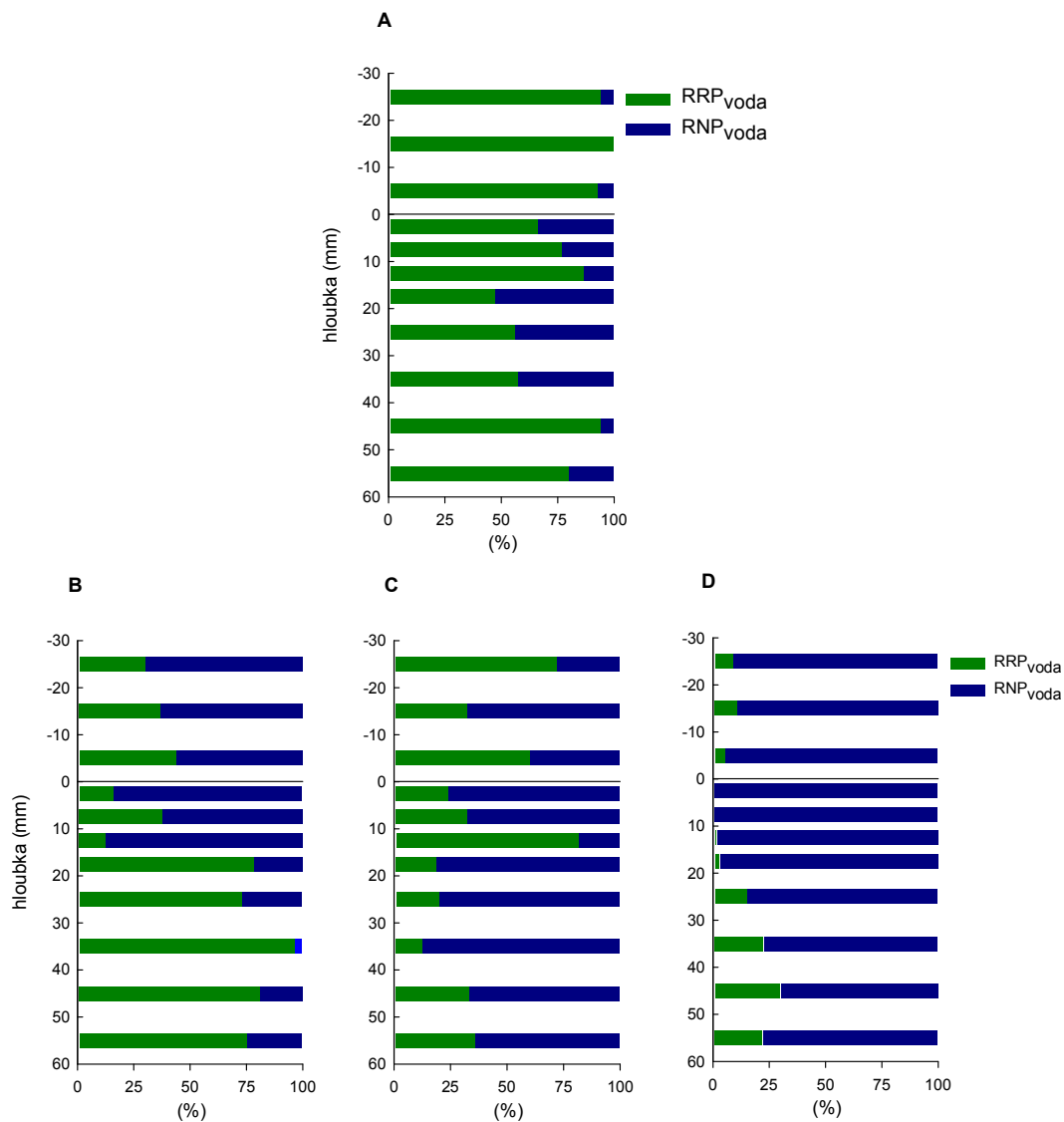


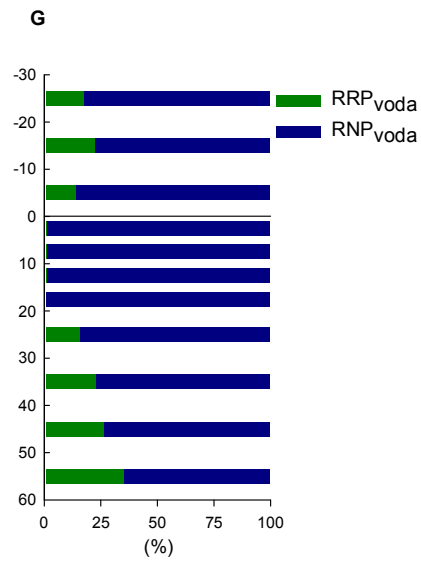
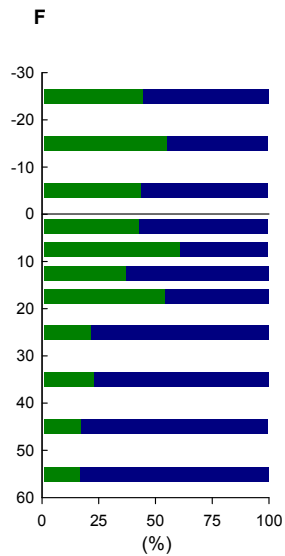
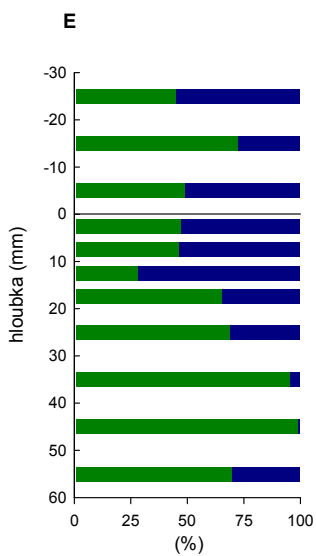
(Část 2.)



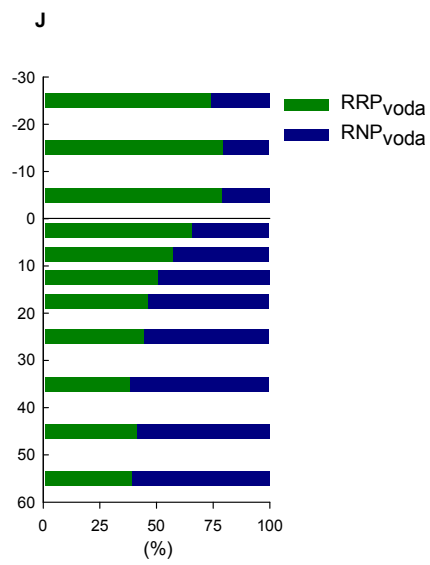
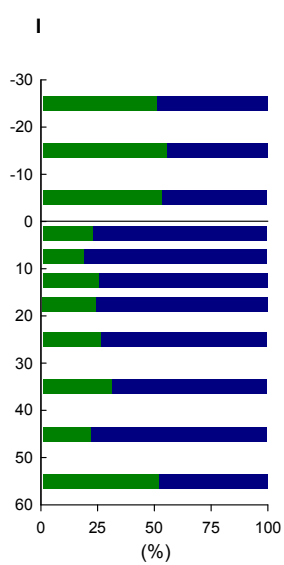
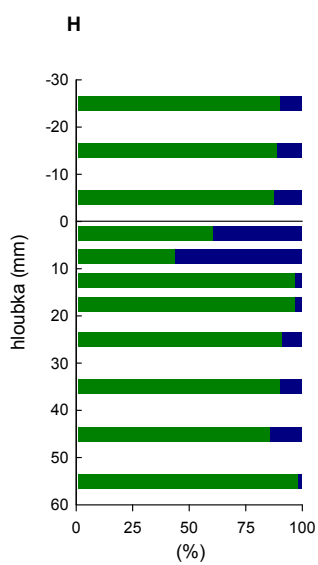
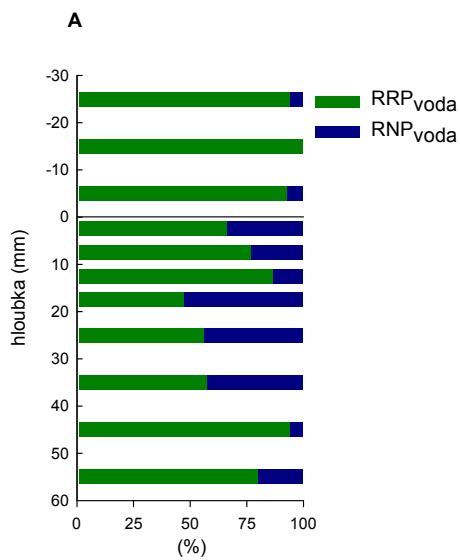
Příloha VIII. (Část 1.)

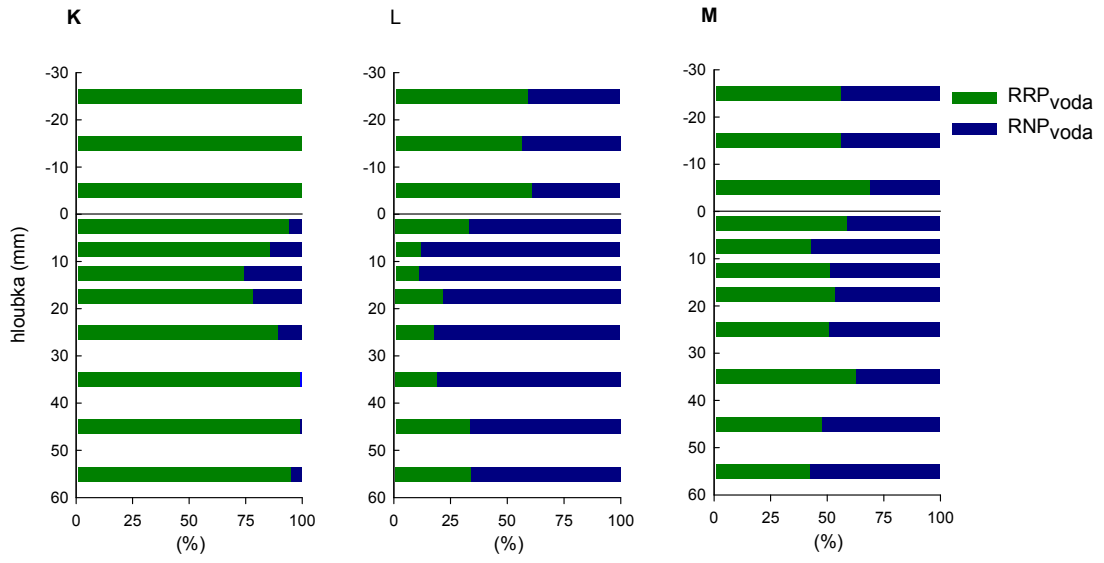
Grafy A-M Koncentrace RRP_{voda} , RNP_{voda} (%), souhrn průměrných hodnot ($n=3$) v pórové vodě sedimentů. A bez inkubace, B-G oxická atmosféra, H-M redukční atmosféra, B-D a H-J s augmentací, E-G a K-M kontrola, v průběhu pokusu probíhající tři měsíce, (B,E,H,K-jeden měsíc inkubace, C, F,I, L-dva měsíce inkubace, D,G,J,M-tři měsíce inkubace).





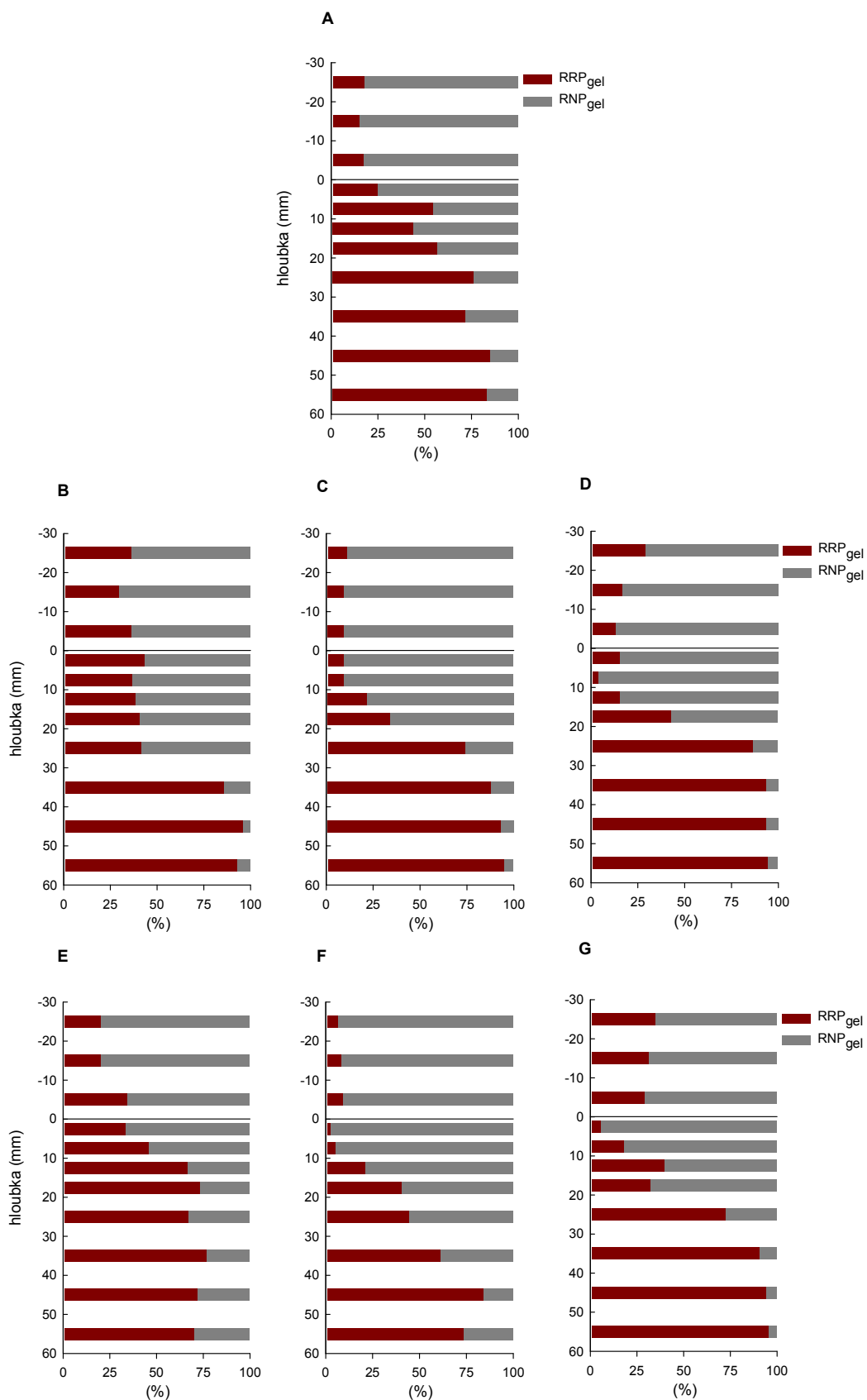
(Část 2.)



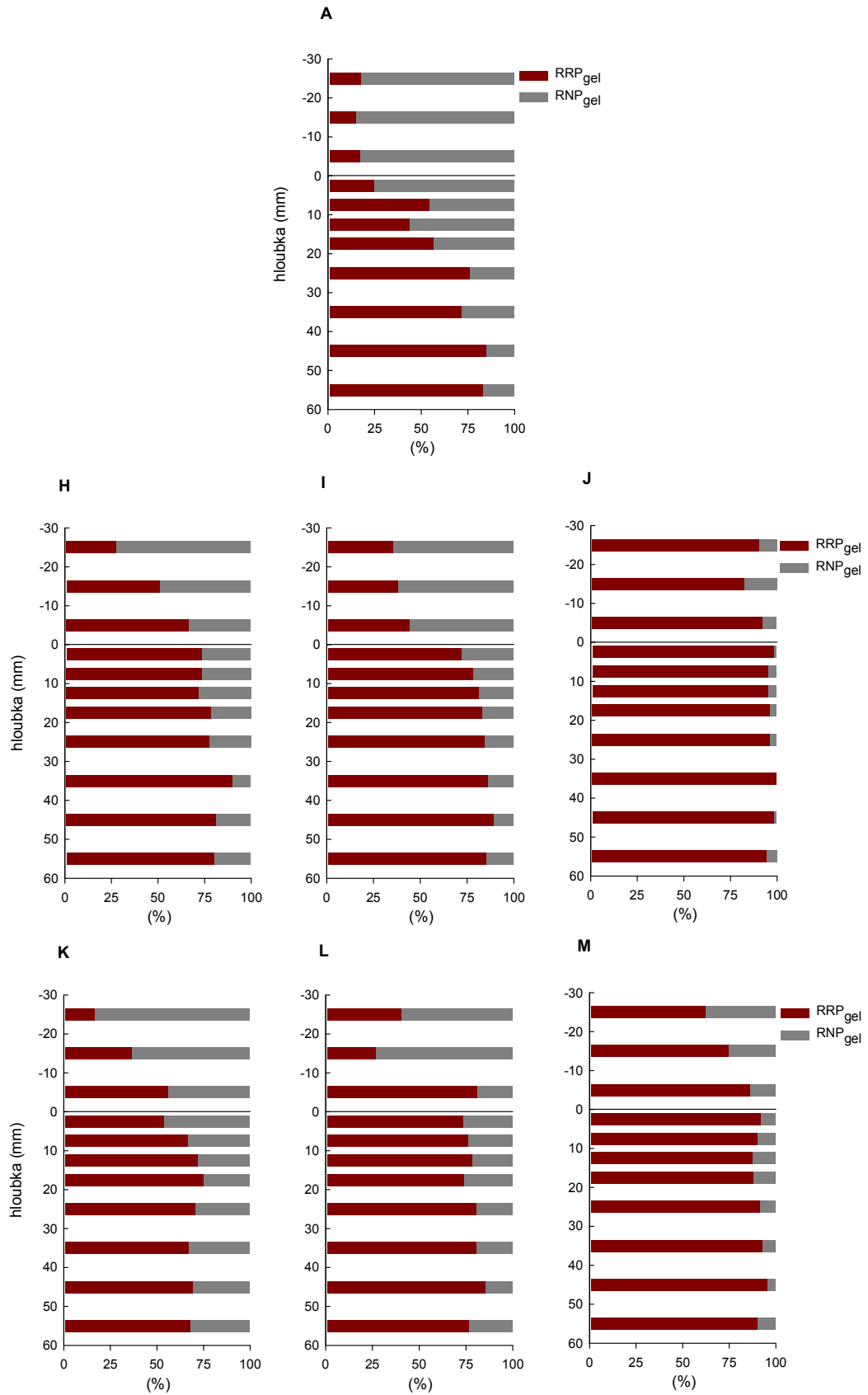


Příloha IX. (Část 1.)

Grafy A-M Koncentrace RRP_{gel} , RNP_{gel} (%), souhrn průměrných hodnot (n=3) v pórové vodě sedimentů. A bez inkubace, B-G oxická atmosféra, H-M redukční atmosféra, B-D a H-J s augmentací, E-G a K-M kontrola, v průběhu pokusu probíhající tři měsíce, (B,E,H,K-jeden měsíc inkubace, C, F,I, L-dva měsíce inkubace, D,G,J,M-tři měsíce inkubace).

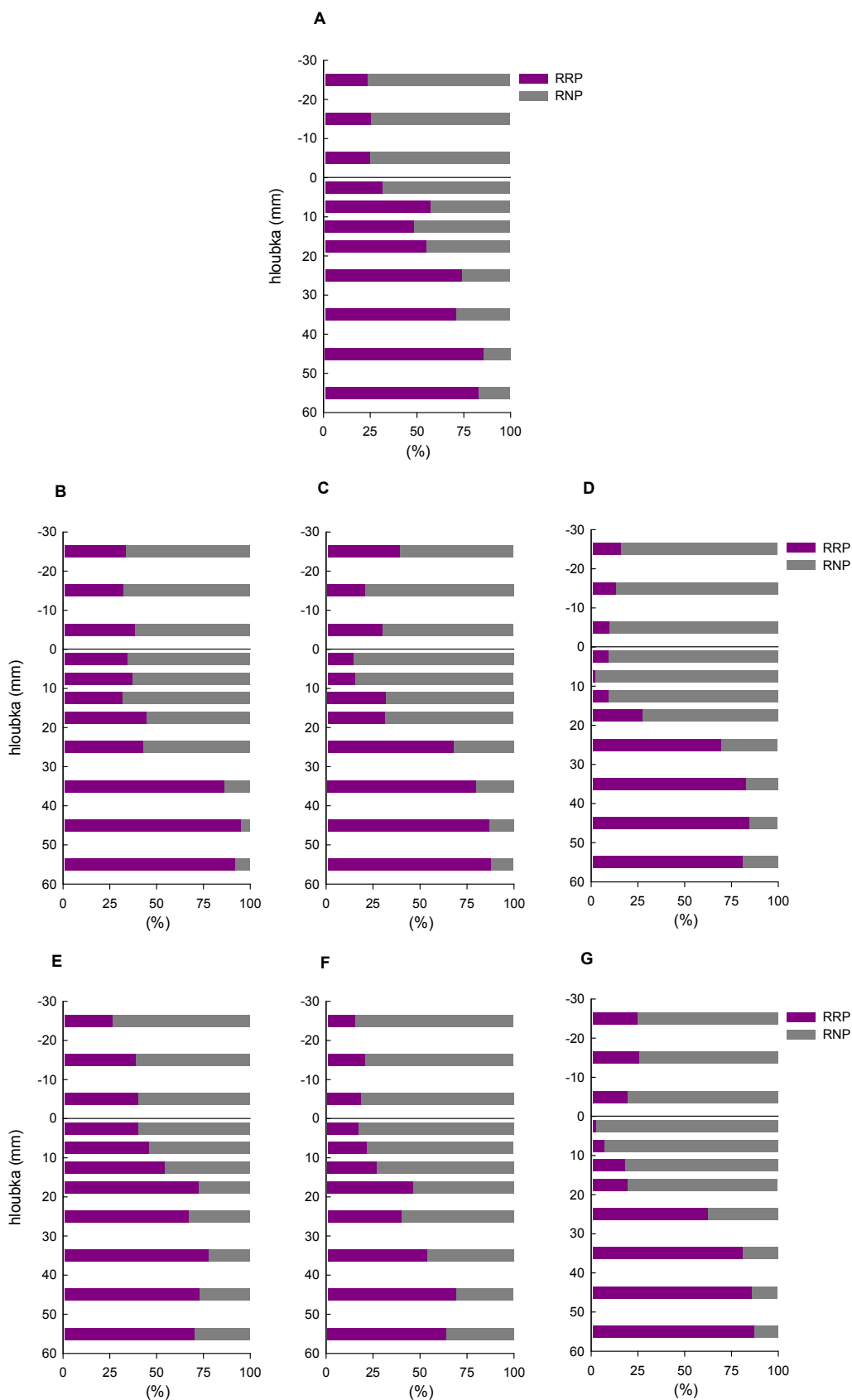


(Část 2.)

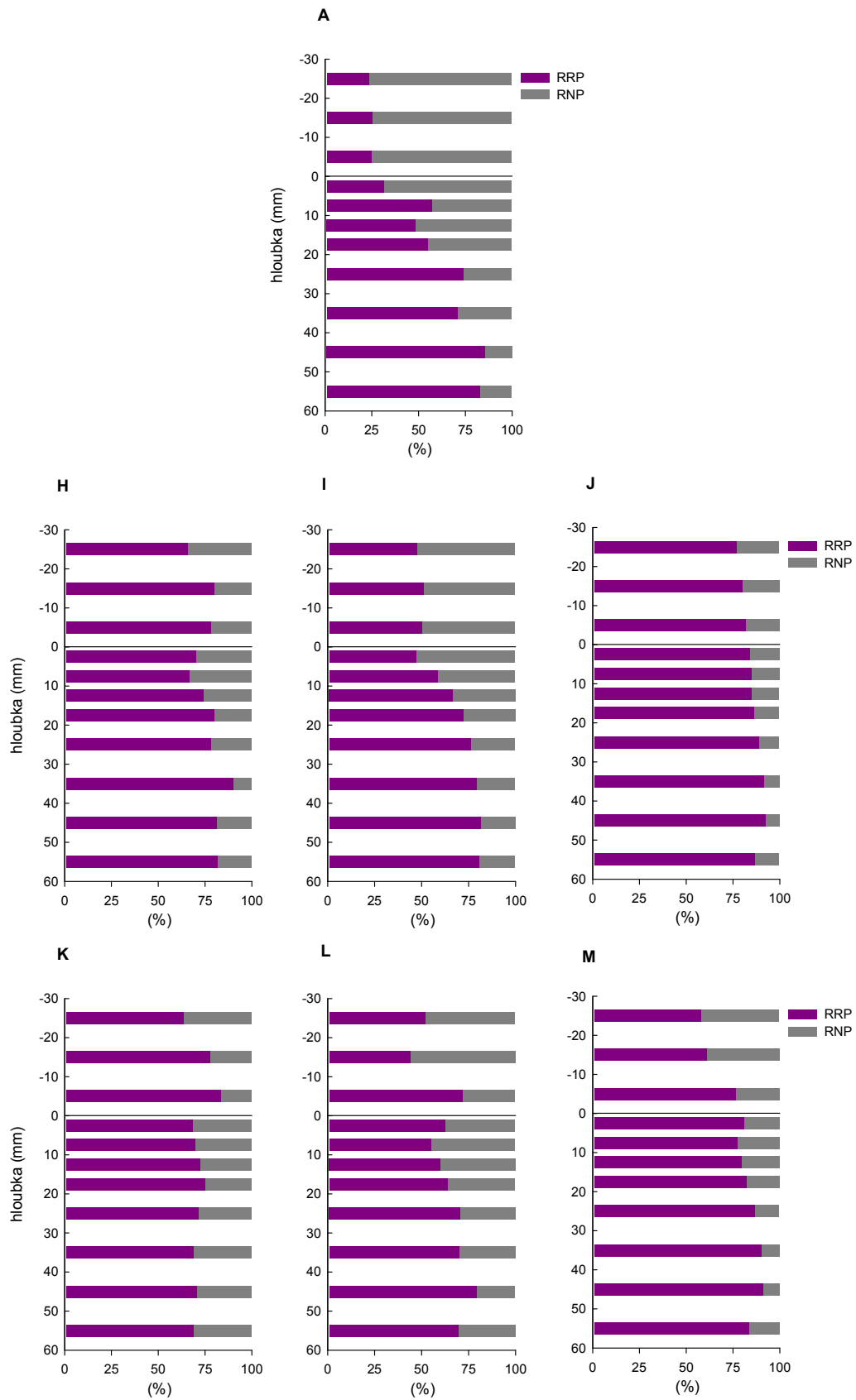


Příloha X. (Část 1.)

Grafy A-M Koncentrace RRP, RNP (%), souhrn průměrných hodnot (n=3) v pórové vodě sedimentů. A bez inkubace, B-G oxická atmosféra, H-M redukční atmosféra, B-D a H-J s augmentací, E-G a K-M kontrola, v průběhu pokusu probíhající tři měsíce, (B,E,H,K-jeden měsíc inkubace, C, F,I, L-dva měsíce inkubace, D,G,J,M-tři měsíce inkubace).

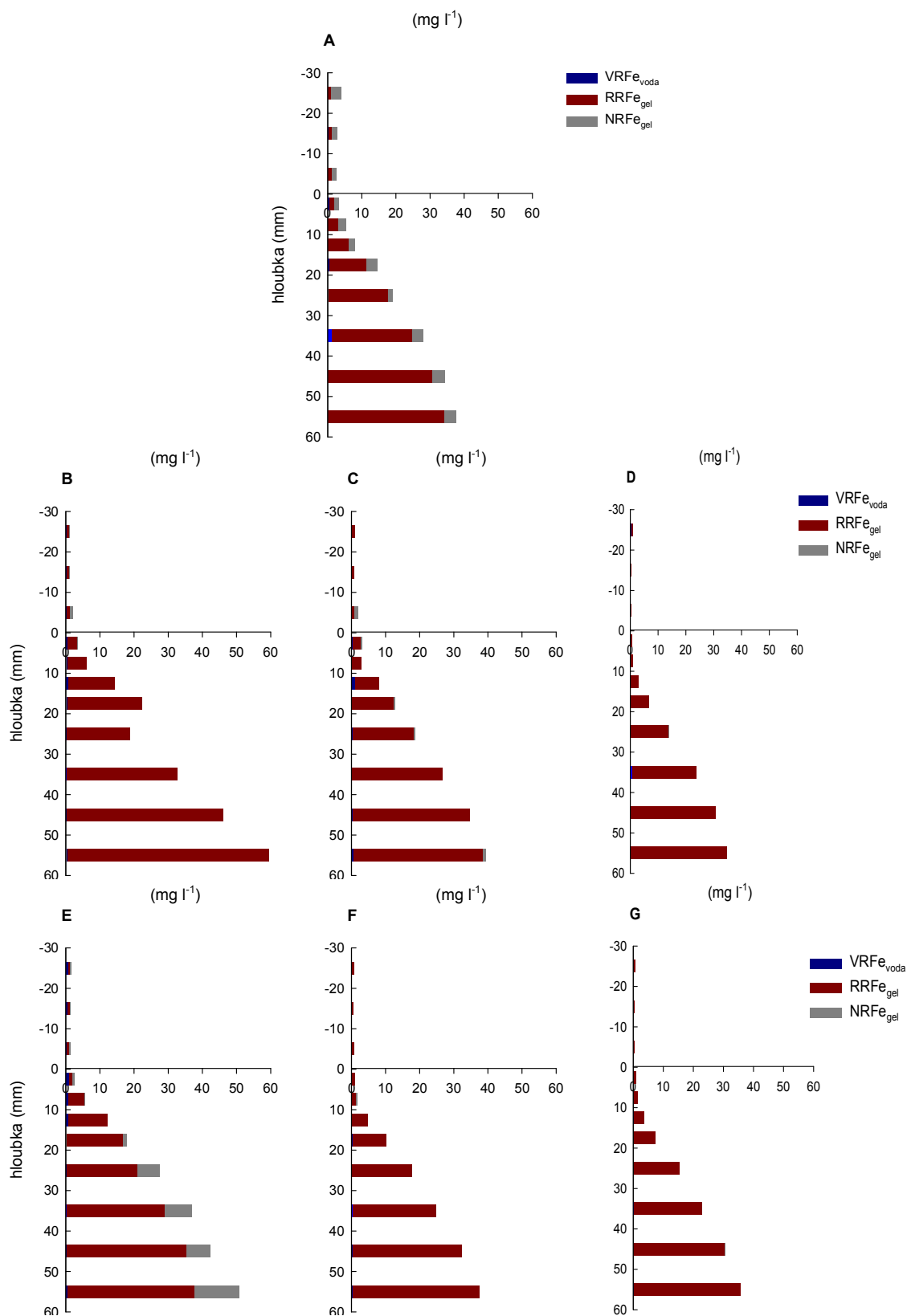


(Část 2.)

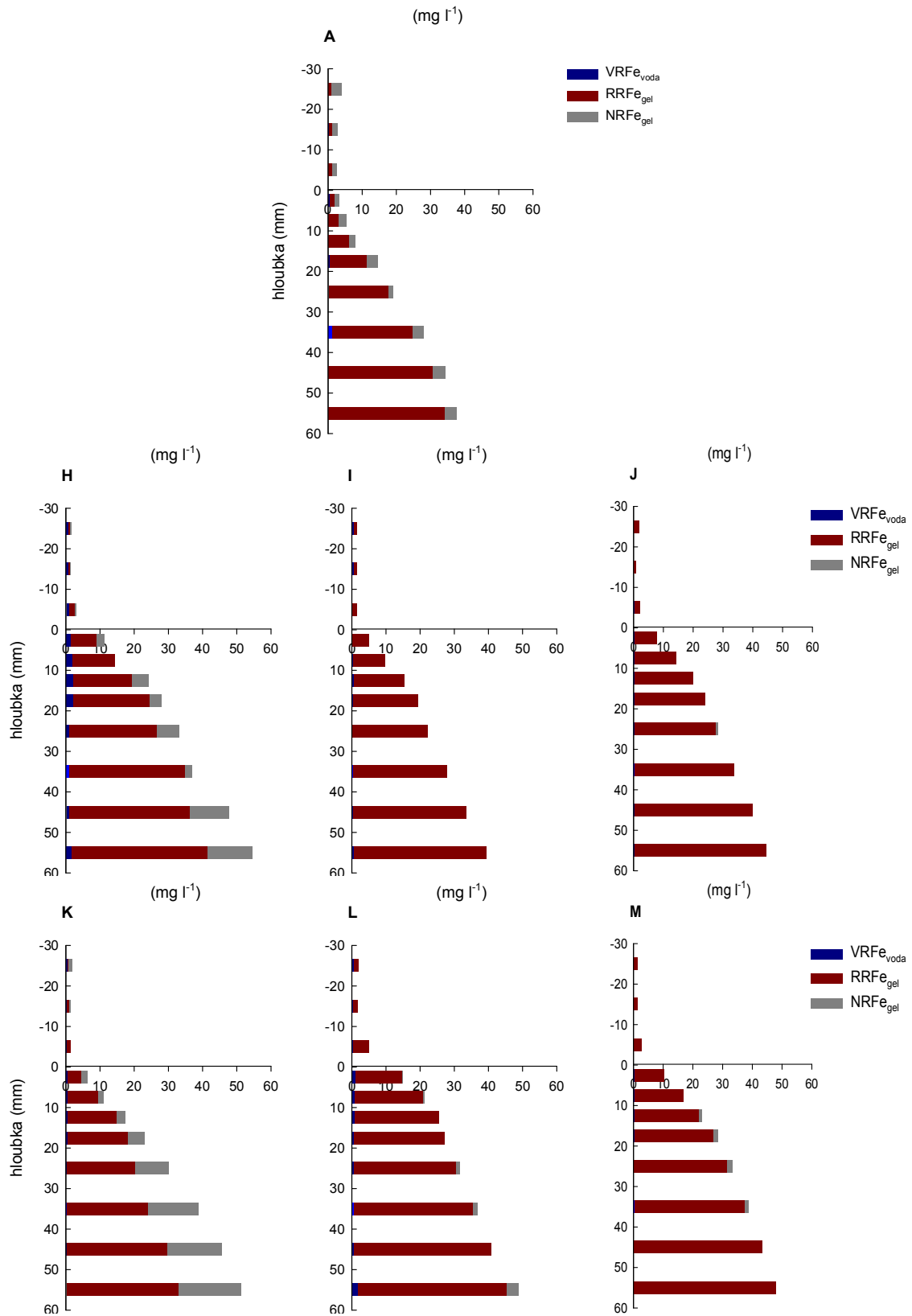


Příloha XI. (Část 1.)

Grafy A-D Koncentrace $RNFe_{voda}$, $RRFe_{gel}$, $NRFe_{gel}$ ($mg\ l^{-1}$), souhrn průměrných hodnot ($n=3$) v pórové vodě sedimentů. A bez inkubace, B-G oxická atmosféra, H-M redukční atmosféra, B-D a H-J s augmentací, E-G a K-M kontrola, v průběhu pokusu probíhající tři měsíce, (B,E,H,K-jeden měsíc inkubace, C, F,I, L-dva měsíce inkubace, D,G,J,M-tři měsíce inkubace).

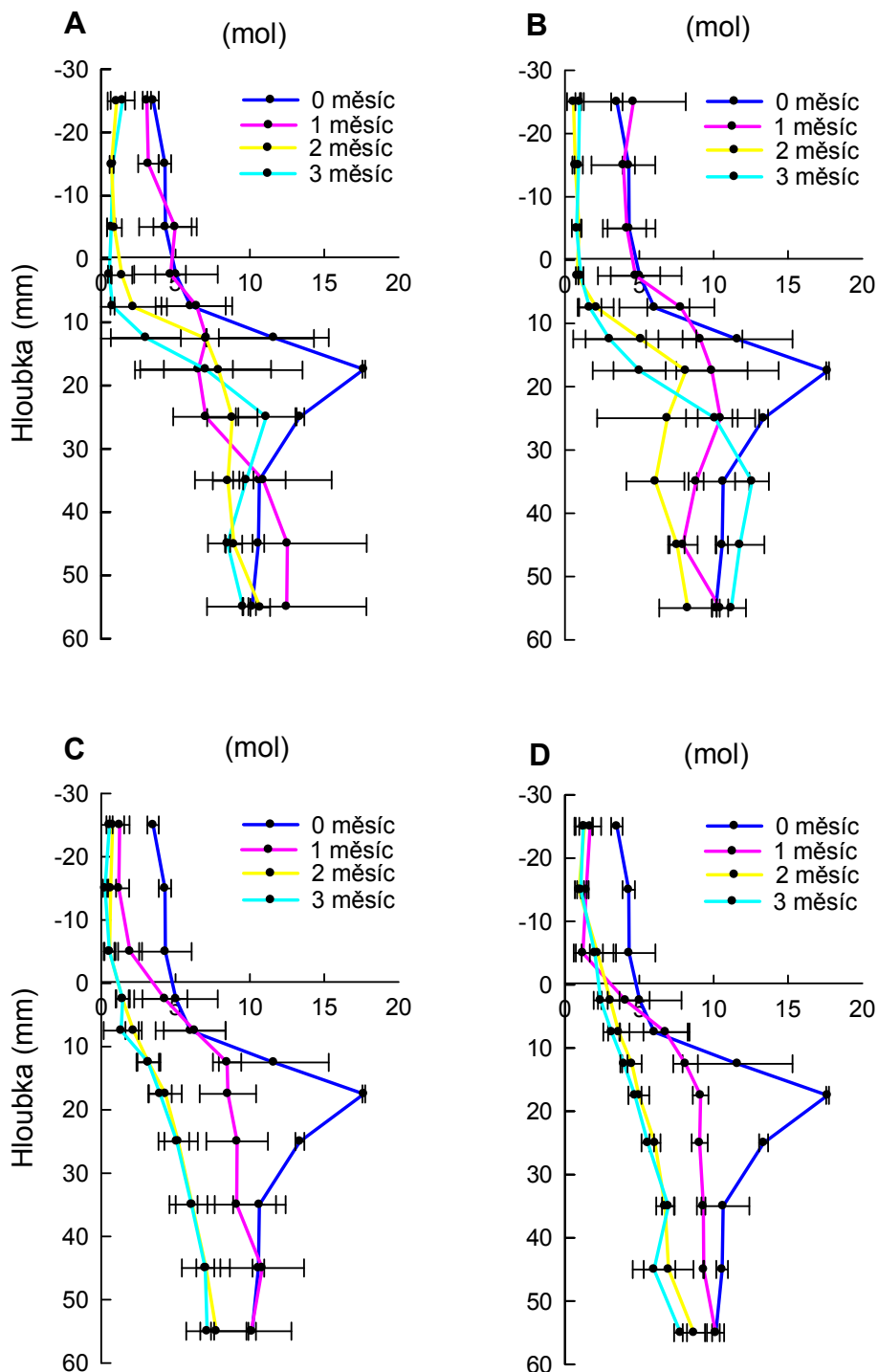


(Část 2.)



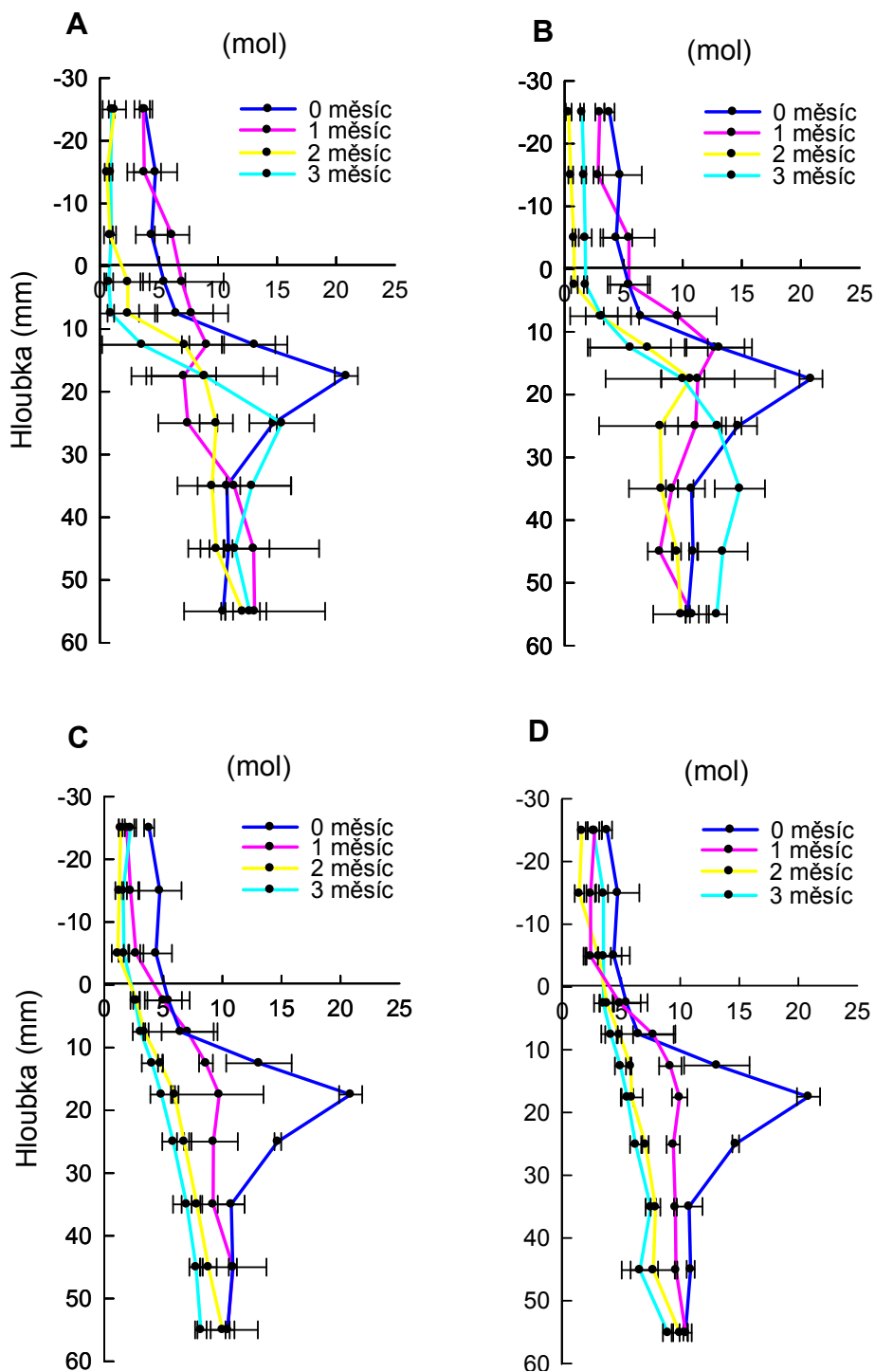
Příloha XII.

Grafy A-D Poměr VRFe:VRP (mol), souhrn průměrných hodnot (\pm SD, n=3) v pórové vodě sedimentů s různými atmosférami (A–Oxická s augmentací, B–Oxická, C–Redukční s augmentací, D–Redukční) v průběhu pokusu probíhajícím tři měsíce (0–bez inkubace, 1–inkubace jeden měsíc, 2–inkubace dva měsíce, 3–inkubace tři měsíce).



Příloha XIII.

Grafy A-D Poměr $VRFe_{gel}:VRP_{gel}$ (mol), souhrn průměrných hodnot (\pm SD, $n=3$) v pórové vodě sedimentů s různými atmosférami (A–Oxická s augmentací, B–Oxická, C–Redukční s augmentací, D–Redukční) v průběhu pokusu probíhající tři měsíce (0–bez inkubace, 1–inkubace jeden měsíc, 2–inkubace dva měsíce, 3–inkubace tři měsíce).



Příloha XIV.

Grafy A-D Poměr VRFe:RRP (mol), souhrn průměrných hodnot (\pm SD, n=3) v pórové vodě sedimentů s různými atmosférami (A–Oxická s augmentací, B–Oxická, C–Redukční s augmentací, D–Redukční) v průběhu pokusu probíhajícím tři měsíce (0–bez inkubace, 1–inkubace jeden měsíc, 2–inkubace dva měsíce, 3–inkubace tři

