

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Přírodovědecká fakulta

**METABOLISMUS DUSÍKU V SOUVISLOSTI S KATIONTOVOU  
VÝMĚNNOU KAPACITOU ACIDIFIKOVANÝCH ŠUMAVSKÝCH  
PŮD**

diplomová práce

**Bc. Marie Krausová**

školitel: RNDr. Jiří Kaňa, Ph.D

konzultantka: Prof. Ing. Hana Šantrůčková, Csc.

České Budějovice 2013

**Krausová M., 2013:** Metabolismus dusíku v souvislosti s kationtovou výměnnou kapacitou acidifikovaných šumavských půd. [The relation of metabolism of nitrogen and cation exchange capacity in acidified soils of Šumava mountains. Mgr. Thesis, in Czech]—42 p., Faculty of Science, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic

#### **Anotace:**

Cílem této práce bylo porovnání změn v kationtové výměnné kapacitě a obsahu dusíku v půdách dvou povodí šumavských ledovcových jezer od roku 2007 do roku 2012. Diskutovány jsou obecně používané metody pro stanovení kationtové výměnné kapacity a obsahu dusíku v kyselých lesních půdách.

#### **Annotation:**

The aim of this study was to compare and contrast changes in cation exchange capacity and amount of soil nitrogen in different soils from watershed of two glacial lakes of Šumava mountains from 2007 to 2012. Methods generally used for evaluation of cation exchange capacity and nitrogen in acid soils are discussed.

Samostatně jsem stanovila koncentrace výměnných bazických iontů, vodíku a výměnného hliníku. Ostatní data pocházejí z databanky HBÚ a Katedry biologie ekosystémů PřF JCU.

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

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

V Českých Budějovicích dne

Podpis studenta

### **Poděkování**

Ráda bych poděkovala mému školiteli a konzultantce za trpělivost a rady při tvorbě této práce a dvěma gráciím, které mě vyslechly a utěšily ve chvílích, kdy nebylo vidět světlo na konci tunelu. Díky Vám!

# Obsah

1	Úvod .....	1
2	Literární rešerše .....	2
2.1	Metabolismus dusíku v kyselých lesních půdách.....	2
2.2	Kationtová výměnná kapacita a kyselé lesní půdy .....	8
2.3	Souvislost kationtové výměnné kapacity a metabolismu dusíku .....	11
3	Metodika .....	13
3.1	Výzkumné plochy .....	13
3.2	Odběr vzorků a zpracování půd .....	15
3.3	Použité metody .....	16
3.3.1	Stanovení pH.....	16
3.3.2	Stanovení obsahu extrahovatelného dusíku .....	16
3.3.3	Stanovení výměnných kationtů .....	17
3.3.4	Stanovení výměnné acidity.....	17
3.3.5	Stanovení efektivní kationtové výměnné kapacity (eKVK).....	18
3.3.6	Vyhodnocení výsledků .....	18
4	Výsledky.....	19
4.1	pH půdy.....	19
4.2	Vývoj efektivní kationtové výměnné kapacity (eKVK) .....	19
4.3	Zastoupení prvků na půdním sorpčním komplexu .....	21
4.4	Vývoj obsahu dusíku a přeměn jeho forem .....	22
4.5	Extrakce amonných iontů roztokem KCl.....	28
5	Diskuse .....	30
5.1	Zvolená metodika .....	30
5.2	Zhodnocení vývoje parametrů sledovaných půd (eKVK, N, pH) .....	31
5.2.1	Výměnné pH .....	32
5.2.2	Kationtová výměnná kapacita .....	32

5.2.3	Vývoj obsahu dusíku a přeměn jeho forem.....	33
6	Závěr.....	36
7	Seznam použité literatury .....	37
	Příloha .....	41

# 1 Úvod

Půda je místem, kde dochází k přeměnám prvků a její studium je klíčové pro pochopení dynamiky ekosystémů. Prostřednictvím půdy dochází v prostředí k propojení anorganických a organických složek ekosystému. Půda je základním médiem, které umožňuje rostlinám život. Poskytuje rostlinám nejen zásobu živin a vody k čerpání, ale i oporu. Neméně důležitá je jako životní prostředí pro půdní živočichy a bakterie. To samozřejmě není kompletní výčet důležitých vlastností půdy. Můžeme nalézt mnoho dalších oblastí, kde dochází k propojení půdy a životního prostředí, které jsou důležité pro člověka, ať už v zemědělství nebo ve stavebnictví. Přesto, že je půda pro nás nepostradatelná, víme o půdě velmi málo a mnoho nám zůstává skryto. Právě proto bych se ráda v této práci pokusila alespoň trochu poodhalit tajemství půdních procesů.

V názvu mé práce je zmíněn metabolismus dusíku a kationtová výměnná kapacita. Tyto dvě zdánlivě odlišné věci mohou být v půdě propojené a ovlivňovat jedna druhou. Kationtová výměnná kapacita půdy umožňuje navázání a zadržení kationtů v půdě, kde mohou být k dispozici rostlinám a mikroorganismům jako živiny pro jejich využití. Zároveň je obsah dusíku a zastoupení jeho forem důležité pro rostlinnou výživu a aktivitu půdních mikroorganismů a úzce souvisí s produkcí ekosystému. Jednou z forem anorganického dusíku, která se v půdách vyskytuje, je amonný iont s kladným nábojem. A právě tam, se kationtová výměnná kapacita setkává s metabolismem dusíku. Amonné ionty se mohou vázat na půdní částice s negativním nábojem, a být tak k dispozici pro další využití organismy v procesech přeměn dusíku v půdě.

Šumavské půdy odráží specifické podmínky horského smrkového lesa s půdou s přirozeně nízkým pH a zároveň jsou pozoruhodné svou historií. Jejich přirozený vývoj byl nepřímo ovlivněn činností člověka. Kolem roku 1960 se výrazně zvýšily depozice síry a dusíku a došlo k saturaci ekosystému dusíkem a k prohloubení acidifikace půdy. Přibližně od roku 1980 pak ubývá depozic a ekosystémy se pozvolna navracejí k původnímu stavu. Tyto děje byly pečlivě studovány a dokumentovány dlouhodobým výzkumem v oblasti šumavských jezer (Kopáček & Vrba, 2006, Vrba et al., 2003). Právě sledování vlivu depozic dusíku na těchto plochách by mohlo pomoci objasnit vztah kationtové výměnné kapacity půdy a metabolismu dusíku.

hypotéza:

**Vazba amonných iontů na půdní kationtový výměnný komplex je ovlivněna metabolismem dusíku.**

Cíle práce: Zhodnotit vývoj kationtové výměnné kapacity a vývoj obsahu anorganických forem dusíku v půdách dvou šumavských jezer v souvislosti se zotavováním z acidifikace.

Posouzení vhodnosti používané metodiky pro určení kationtové výměnné kapacity a obsahu dusíku v kyselých lesních půdách.

## **2 Literární rešerše**

### ***2.1 Metabolismus dusíku v kyselých lesních půdách***

Dusík je jedním ze základních stavebních kamenů živých organismů. Je naprosto nezbytný pro výstavbu organických struktur, ať už to jsou nukleové kyseliny, proteiny, nebo jiné nezbytné molekuly pro fungování organismů. V atmosféře je zastoupen ve velkém množství ve formě dvouatomových molekul, ale rozrušit pevnou trojnou vazbu, která je pojí, je energeticky náročné, a proto je pro organismy (až na fixátory dusíku) atmosférický dusík nedostupný. Organismy jsou tedy závislé na jiných formách dusíku vyskytujících se v prostředí. Živočichové tento problém vyřešili tak, že přijímají dusík ve formě organických látek z jiných živočichů nebo rostlin. Základním zdrojem jsou pro živočichy tedy rostliny, čímž se rostliny a jejich požadavky na výživu ohledně dusíku dostávají do popředí zájmu při výzkumu fungování a produkce ekosystémů. Rostliny přijímají dusík kořeny z půdy většinou jako anorganické dusičnanové a amonné ionty, jsou ale schopny využít i organický dusík přítomný v půdě (Schimel & Bennett, 2004).

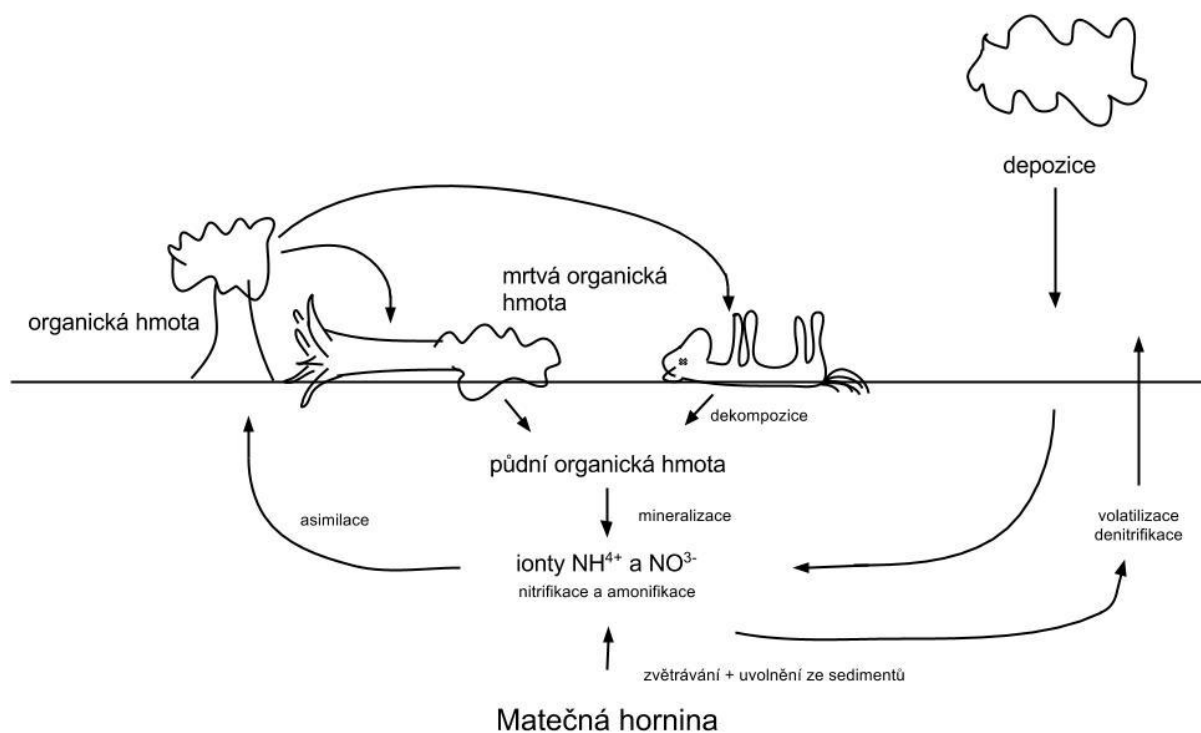
V půdě se dusík nachází převážně v organické formě jako součást humusových látek v půdní organické hmotě. Tato forma dusíku obvykle zaujímá 95–98 %, ale není přímo dostupná pro organismy. V menším množství se v půdě nachází rozpuštěný organický dusík a anorganické formy dusíku, například amonné a dusičnanové ionty. Tyto dvě formy zaujímají přibližně stejně velký podíl, a to kolem 1,5–3,5 % obsahu dusíku v půdě (Brady & Weil, 2002). Přesto, že je zastoupení těchto forem podstatně menší, jsou tyto

formy neméně důležité, protože jsou jediné dostupné pro využití rostlinami a půdními organismy.

Ke vstupu dusíku do ekosystému (tím i do půdy) dochází několika způsoby. Dusík v anorganické formě se může do půdy dostat s depozicemi z atmosféry (ať už vytvořenými člověkem, nebo vulkanickou činností), rozkladem organické hmoty nebo zvětráváním matečné horniny (Morford et al., 2011). Ve vyvinutých ekosystémech je organická hmota nejdůležitějším zdrojem dusíku. Z organické hmoty se sloučeniny dusíku uvolňují převážně dekompozicí, která probíhá za přispění mikroorganismů. V průběhu dekompozice organické hmoty se mohou do půdy uvolňovat nejen anorganické formy dusíku, ale i rozpustné organické sloučeniny dusíku (SON), které také tvoří část zásoby dusíku v půdě. Ke ztrátám dusíku z ekosystému dochází odtokem ve formě iontů rozpuštěných ve vodních tocích (dusičnanové ionty a organické látky), nebo činností člověka odvozem organického materiálu při těžbě nebo sklizni, případně únikem plynů z půdy. Jakmile se dusík dostane do ekosystému, je organismy zabudován a pomocí recyklace přes půdní organickou hmotu využíván opakovaně. Koloběh forem dusíku je skrze organickou hmotu propojený s ostatními prvky a porozumění přeměnám jeho jednotlivých forem se zdá být z hlediska pochopení fungování ekosystému a jeho produktivity nezbytné.

Hlavními články koloběhu dusíku jsou živočichové, rostliny, mikroorganismy a půdní organická hmota (obr. 1). Hybateli koloběhu jsou pak fyzikálně-chemické procesy a přeměny forem dusíku činností mikroorganismů v půdě (bakterie, houby a archea). Do koloběhu také zasahuje člověk svou zemědělskou činností (orba, úprava vodního režimu a hnojení) a dalšími aktivitami, při kterých využívá spalovacích procesů organického materiálu (uhlí, dřevo, ropa). Tyto činnosti mohou způsobovat narušení přirozených procesů v půdě a vést například k nadbytku dusíku v ekosystému a jeho saturaci. Zároveň prostřednictvím přenosu sloučenin dusíku emisemi mohou mít tyto činnosti nepřímý dopad na ekosystémy i daleko od svého vzniku.





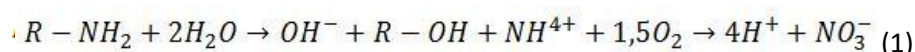
**Obr. 1:** Koloběh dusíku v ekosystému

Základními anorganickými formami dusíku v půdě, které využívají rostliny a mikroorganismy jsou amonné a dusičnanové ionty. Rostliny využívají obvykle obě formy ve stejném poměru. Tyto dvě varianty se liší svým nábojem a tím i chováním v půdě a půdním roztoku. Amonné ionty mají kladný náboj ( $\text{NH}_4^+$ ) a mohou tedy být vázány na negativní náboj na půdním sorpčním komplexu (viz kapitola 2.2). Dusičnanové ionty jsou dobře rozpustné, tím i pohyblivé v půdním roztoku, a mají na rozdíl od amonných iontů náboj negativní ( $\text{NO}_3^-$ ), proto se mohou vázat na kladný náboj v půdě. Nicméně zastoupení kladného náboje v půdě, na který by se dusičnanový iont mohl vázat, je obvykle daleko menší (zvláště v půdách mírného pásma), než zastoupení náboje negativního, na který se mohou vázat kationty (Brady & Weil, 2002). Protože se dusičnanový iont v půdě nezachytává, může být vyplavován z půdy do vodních toků.

Přeměny mezi jednotlivými formami dusíku v půdě mohou probíhat samovolně fyzikálně-chemickými procesy nebo činností mikroorganismů. Základními procesy přeměn dusíku jsou imobilizace, amonifikace, nitrifikace a denitrifikace.

## Imobilizace a amonifikace

Alternativním názvem pro imobilizaci je asimilace (Booth et al., 2005). Termín asimilace dobře vystihuje povahu děje, při kterém dochází k zabudování anorganických forem dusíku (jak amonných, tak dusičnanových iontů) do organické hmoty, proto bude v této práci používán. Doba zdržení asimilovaného dusíku je v rostlinách podstatně delší než u mikroorganismů, ty mají naopak výhodu lepší pozice pro asimilaci dusíku z půdy a rychlejší obrat (Schimel & Bennett, 2004). Opakem asimilace je amonifikace, při které dochází k uvolnění anorganických forem dusíku z organické hmoty v podobě amonných iontů, které dále mohou být oxidovány na dusičnanové ionty při procesu nitrifikace. Výsledkem těchto dvou procesů, které souhrnně nazýváme mineralizace (rovnice 1), jsou amonné a dusičnanové ionty v půdním roztoku (obr. 1).

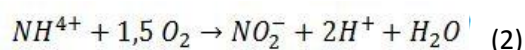


Za účelem získání představy o tocích dusíku ekosystémem s návazností na rostlinnou produkci jsou měřeny hrubá a čistá mineralizace. Čistá mineralizace je uváděna jako množství uvolněného dusíku z organické hmoty mineralizací (tj. hrubou mineralizací) bez té části dusíku, kterou spotřebují mikroorganismy. Nicméně, jak vyplývá z izotopových studií, rychlost mineralizace nemusí ukazovat skutečnou dostupnost anorganického dusíku v půdách (Davidson et al., 1991). Užití čisté mineralizace jako ukazatele dostupnosti dusíku pro rostliny vychází z teorie, že právě jen volný anorganický dusík je k dispozici rostlinám, protože jsou slabými kompetitory mikroorganismů a přijímají pouze anorganický dusík. Tyto předpoklady ovšem nemusí být správné. Jak se ukazuje, rostliny dokáží přijímat i organický dusík a zároveň mohou být úspěšnými kompetitory (například díky mykorrhize), a proto čistá mineralizace slouží jen jako náhled na stav ekosystému z hlediska zásoby a dostupnosti dusíku (Schimel & Bennett, 2004). Možným měřítkem dostupnosti dusíku by bylo využití rychlosti depolymerizace organických látek, v jejímž konceptu je ponechán prostor pro kompetici rostlin s mikroorganismy o zdroje dusíku a pro příjem organických látek rostlinami, nebo komplexní měření celého toku dusíku ekosystémem, což je ovšem nesmírně náročné (Schimel & Bennett, 2004, Binkley & Hart, 1989).

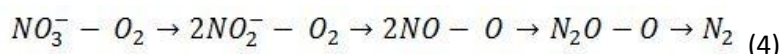
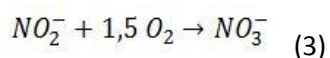
## Nitrifikace a denitrifikace

Při procesu nitrifikace (rovnice 2 a 3, upraveno podle Brady & Weil, 2002) dochází k oxidaci amonných iontů na ionty dusičnanové. Tento děj probíhá ve dvou stupních. Nejprve se amonné ionty oxidují na dusitany (například za pomoci bakterií typu *Nitrosomonas*, rovnice 2) a následně se dusitanové ionty oxidují na ionty dusičnanové (například za účasti bakterií typu *Nitrobacter*, rovnice 3). Část dusitanů může být přeměněna na oxidy dusíku. Hlavním zdrojem oxidů dusíku je ale denitrifikace, při které se nitráty redukují na amonné ionty a dále až na oxidy dusíku (rovnice 4, upraveno podle Brady & Weil, 2002). Vznikající oxidy dusíku a dusík ve formě plynu ( $N_2$ ) mohou unikat z půdy do ovzduší a být tak jedním ze způsobů ztrát dusíku z půdního prostředí.

první krok nitrifikace



druhý krok nitrifikace



## Volatilizace

Méně častým procesem v půdách je volatilizace. V podmínkách alkalického pH dochází k volatilizaci dusíku a jeho unikání ve formě plynu  $NH_3$  do atmosféry, ale tento osud dusíku není příliš častý a dochází k němu jen při specifických podmínkách, tj. například při povrchovém hnojení v aridních oblastech s písčitou půdou, v mokřadech, rýžových polích, nebo na místech, kde probíhá intenzivní pastva dobytka (Brady & Weil, 2002).

Procesy, při kterých dochází k přeměnám dusíku, jsou v půdě propojené a závisí na parametrech půdy. Důležitým parametrem, který může ovlivnit procesy v půdě je půdní pH. Vztahy mezi jednotlivými procesy a formami dusíku a půdním pH se na základě mnoha

izotopových studií snažili objasnit Booth a kolektiv ve studii z roku 2005 (Booth et al., 2005). Původně se předpokládalo, že v kyselých půdách je mineralizace dusíkem limitována. Překvapivě se ale ukazuje, že nízké pH půdy nemá až tak negativní vliv na přeměny dusíku v půdě probíhající. Nejvyšší hodnoty hrubé mineralizace byly například naměřeny v půdách s pH nižším než pět. Ze vztahů mezi jednotlivými procesy vyplývá, že koncentrace amonného iontu ( $\text{NH}_4^+$ ) je klíčová pro pochopení toků dusíku v půdě. Koncentrace extrahovatelného  $\text{NH}_4^+$  koreluje s celkovým obsahem dusíku, a může proto sloužit jako ukazatel množství dusíku v ekosystému. Zároveň také koreluje s rychlostí nitrifikace a tím i nepřímo s rychlostí mineralizace. Asimilace  $\text{NO}_3^-$  závisí na rychlosti mineralizace a také na koncentraci  $\text{NH}_4^+$ . Zdá se tedy, že koncentrace  $\text{NH}_4^+$  ovlivňuje řadu procesů v půdě a může nám tak poskytnout představu o procesech v půdě probíhajících.

Při celkovém pohledu na přirozené či přírodě blízké ekosystémy obvykle vidíme, že je v systému dusíku málo a organismy si o něj silně konkurují. Dusík je limitujícím faktorem růstu. Při jeho zvýšeném přísunu však může dojít i k saturaci ekosystému, tedy situaci, kdy rostliny i mikroorganismy nedokáží spotřebovat všechny vyprodukované ionty dusíku, které se v prostředí vyskytují (ať už dusičnanové, nebo amonné), čímž se zvýší jejich koncentrace v půdním roztoku a může docházet k vyplavování různých forem dusíku do vod. Z hlediska člověka a vodních organismů je důležitá zejména koncentrace dusičnanových iontů ve vodách. Pokud je systém limitován dusíkem, jeho přidavek může způsobit zvýšení produkce biomasy. Naproti tomu, je-li saturován, dojde k vyplavování sloučenin dusíku do vod a to má negativní dopad na vodní ekosystémy. Saturace také může vést ke změně složení vegetace (Emmett, 2007). Zda, a kdy bude systém dusíkem saturován, závisí na několika faktorech. K saturaci dusíkem mají sklony jehličnaté lesy (zejména smrkové) ve vyšší nadmořské výšce (Aber et al., 1991), s půdou s nízkým pH a vysokou mírou atmosférické depozice (MacDonald et al., 2002). Jestli, a jak rychle bude ekosystém saturován dusíkem, závisí také na historii místa. V případě lesa to znamená, zda docházelo k těžbě a odvozu materiálu. Čím více bylo v minulosti odvezeno biomasy (dřeva), tím větší je množství dusíku potřebné k saturaci takového ekosystému. Historie místa může být dokonce důležitější pro předpověď, zda budou při saturaci vyplavovány dusičnanové ionty do vod, než celkové nebo současné množství depozic dusíku na daném místě (Aber et al., 1998). Jako ukazatel míry saturace ekosystému navrhuje Emmetová (2007) ve své práci použití poměru extrahovatelného  $\text{NH}_4^+$  ex a  $\text{NO}_3^-$  ex, protože změna tohoto poměru vypovídá

o změně fungování mikrobiálního společenstva. Čím nižší je poměr výměnného amonného iontu ku výměnnému dusičnanovému iontu, tím větší je schopnost mikroorganismů asimilovat dusičnany. Tato závislost ale nemusí platit v dlouhodobě dusíkem saturovaných ekosystémech a v ekosystémech zatížených depozicí amonných iontů.

Podle předpokladů vzniku saturace dusíkem, vrcholové šumavské smrčiny patří mezi náchylné ekosystémy k saturaci a může zde docházet k následnému vyplavování dusičnanů do vod. Přesto se jednotlivá místa mohou lišit v závislosti na historii péče o les a tím i ve stupni saturace. Reakce ekosystému šumavských jezer na průběh zvýšení depozic dusíku a síry je popsána v pracích Vrba et al. (2003) a Kopáček & Vrba (2006). Od roku 1950 do roku 1980 došlo v oblasti jezer k výraznému nárůstu depozic dusíku a síry a následné acidifikaci jezer. Během této doby se drasticky snížilo pH (z hodnoty 7 až na 4,5), zvýšila se koncentrace dusičnanů, síranů a hliníku ve vodě, což vedlo k redukci a v některých případech i vymizení živočišných druhů v jezerech. Od roku 1980 dochází díky zavedeným opatřením ke snižování emisí a následně pozvolnému návratu jezer k původnímu stavu. Příkladem zlepšení podmínek může být například návrat jednoho druhu perloočky (*Ceriodaphnia quadrangula*), který během acidifikace téměř vymizel.

Zvýšený přísun sloučenin dusíku depozicemi a saturace ekosystému vedou ke změnám ve složení půdního roztoku. Taková změna by se měla projevit i rozdílným zastoupením prvků na půdním sorpčním komplexu. Čím více budou v půdě přibývat amonné ionty, tím více budou vytěsňovat ostatní kationty z půdního sorpčního komplexu do půdního roztoku, dokud se neustanoví nová rovnováha. Množství záporného náboje, tedy možných míst, kam by se mohly ionty navázat, ovlivní mobilitu a dostupnost iontů v půdě (amonných i jiných). O schopnosti půdy vázat kationty (tím i amonné ionty) vypovídá kationtová výměnná kapacita.

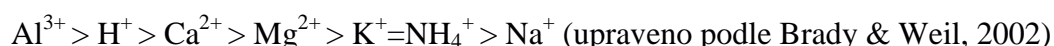
## **2.2 Kationtová výměnná kapacita a kyselá lesní půdy**

Díky povrchovému náboji se na částicích v půdě, na takzvaném půdním sorpčním komplexu, mohou elektrostatickými silami vázat ionty. Tyto „výměnné kationty“ mohou být snadno zaměněny za jiné kationty z půdního roztoku nebo snadno přijaty kořeny rostlin. Rostliny mohou kationty navázané na půdním sorpčním komplexu zaměnit za vodíkové ionty vylučované kořeny. Kationty z půdního roztoku se volně váží na koloidní částice s negativním nábojem a obdobně se anionty váží na částice s kladným nábojem. Množství

kladného náboje na koloidních částicích pro vazbu aniontů bývá obvykle malé, a proto aniontová výměnná kapacita obvykle nemá velkou výpovědní hodnotu (Brady & Weil, 2002). Naproti tomu kationtová výměnná kapacita je důležitou vlastností půdy, která nám může poskytnout náhled na schopnost půdy vázat kationty, mezi něž patří důležité živiny, jako je například vápník, hořčík a draslík. Kationtová výměnná kapacita ovlivňuje pohyb iontů v půdě a tím zásadně mění biologickou dostupnost živin, jejich mobilitu, a v důsledku i kvalitu a úživnost půdy, protože rostliny a mikroorganismy dokáží aktivně využívat pro svou výživu nejen iontů v půdním roztoku, ale i těch vázaných na půdním sorpčním komplexu (Brady & Weil, 2002). Kationtová výměnná kapacita tak odráží schopnost půdy poskytnout živiny organismům a zároveň chrání živiny před vyplavením z půdy.

Kationtová výměnná kapacita může být ovlivněna fyzikálními, chemickými, geologickými podmínkami prostředí, podnebím a činností organismů. Množství náboje v půdě pro vazbu iontů závisí na složení půdy a jejím pH. Množství náboje je dáno obsahem určitých typů jílu a organické hmoty v půdě. Na částicích jílu vzniká negativní náboj zvětráváním. Náboj částic jílu je zpravidla nezávislý na pH, zatímco u půdní organické hmoty může docházet se zvýšením pH ke zvýšení sorpční kapacity. V půdní organické hmotě je náboj zajišťován disociací organických kyselin. Část náboje tak může být závislá na pH. Nicméně jaký je vztah pH půdy a náboje na půdním sorpčním komplexu v acidifikovaných lesních půdách, kde je kationtová výměnná kapacita zajišťována především organickou hmotou a pH půdy je velmi nízké, není zatím zcela jasné (Schimel & Bennett, 2004).

Na půdní sorpční komplex se váží různé druhy kationtů z půdního roztoku. Ionty jsou vázány pouze slabě a mohou být znovu uvolněny zpět do půdního roztoku. Neustále se ustanovuje dynamická reverzibilní rovnováha mezi ionty volně vázanými na povrchu půdních částic a těmi v roztoku. To, v jakém poměru budou kationty vázány na sorpční komplex, závisí na velikosti hydratovaného iontu, jeho valenci a koncentraci iontů v půdním roztoku. Obecně je snadnost a síla vazby následující:



Obvykle se kationty dělí podle svého působení v půdě na bazické a kyselé. Mezi bazické patří  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Naproti tomu jsou ionty  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{H}^+$  považovány za ionty způsobující kyselost. Trojmocné ionty hliníku se na rozdíl od ostatních uvedených kationtů neřadí k živinám a pro rostliny jsou dokonce toxické. Při zvýšení koncentrace některého

z iontů v půdním roztoku se změni rovnováha zastoupení kationtů na půdním sorpčním komplexu ve prospěch tohoto iontu a slaběji vázané ionty mohou být vytlačeny a odplaveny v půdním roztoku. To, v jakém poměru se podílí ionty na kationtové výměnné kapacitě půdy, odráží stav ekosystému a může se proměňovat podle podmínek prostředí.

Pro určení kationtové výměnné kapacity existují dva základními přístupy. Buď je uváděna jako součet navázaných kationtů extrahovaných z půdy, pak se označuje jako efektivní kationtová výměnná kapacita, nebo je uváděna jako množství iontů, které se mohou na půdní sorpční komplex navázat, pak se označuje jako maximální kationtová výměnná kapacita. Tyto dva přístupy se liší způsobem měření a obvykle i přístupem k půdnímu pH. Efektivní kationtová výměnná kapacita se určuje jako součet koncentrace kationtů vytěsněných činidlem při nezměněném půdním pH. Tato hodnota by měla vypovídat o schopnosti půdy vázat ionty v daném přirozeném prostředí a bývá užívána ve studiích přírodních ekosystémů. Druhým přístupem se určí maximální možné množství kationtů, které se mohou navázat na sorpční komplex. Měření je prováděno po změně pH půdy na standardní hodnotu pH 7 (extrakce acetátem amonným), nebo pH 8,2 (extrakce chloridem barnatým). Těchto metod se užívá převážně při porovnání zemědělských půd. Jejich výhodou je, že je možné zjistit, jak by mohla změna pH (hnojením, vápněním) změnit vlastnosti půdy. Studie zaměřené na efektivní kationtovou výměnnou kapacitu se někdy liší v uváděných kationtech a zahrnují pouze některé kationty vyskytující se v půdě. Vynechání iontu ve výpočtu kationtové výměnné kapacity přitom může být záměrné, pokud v té dané půdě je iont málo významný, ale může být způsobeno i výběrem metodiky, která nezahrnuje všechny kationty a dává tak jen přibližnou představu o efektivní kationtové výměnné kapacitě zkoumané půdy (Bortoluzzi et al., 2009).

Metod pro určení kationtové výměnné kapacity existuje velké množství a stále jsou vyvíjeny nové. Metody se nejčastěji liší v použitém extrakčním činidle, jeho koncentraci a době působení. Velmi rozšířená a doporučovaná je metoda extrakce chloridem barnatým o koncentraci 0,1 M (Hendershot & Duquette, 1986). Novější úpravou této metody je použití chloridu lithného, nebo chloridu amonného jako extrakčního činidla (Holden et al., 2012, Skinner et al., 2001). Modifikací těchto metod je metoda podle Thomase (1982), která používá kombinaci dvou činidel (chloridu amonného jako extrakčního činidla pro bazické ionty a chloridu draselného pro zjištění iontů hliníku a vodíku) a několika-stupňovou extrakci pro účinnější extrahování iontů z půdy. Mezi novější metody patří extrakce

komplexními sloučeninami kovů, jako je sloučenina thiomočoviny se stříbrem (v angličtině silver thiourea) a kobalt hexamin chlorid (Bortoluzzi et al., 2009, Dohrman, 2006). Není ovšem neobvyklé, že při porovnání několika metod mezi sebou výsledky extrakce nejsou stejné a někdy nejsou ani porovnatelné (Holden et al., 2012, Renault et al., 2009, Rodriguez et al., 2011).

### ***2.3 Souvislost kationtové výměnné kapacity a metabolismu dusíku***

Amonné ionty s kladným nábojem se mohou vázat na negativní náboj na půdním sorpčním komplexu. Na kapacitě půdního sorpčního komplexu tedy závisí i množství amonných kationtů, které v půdě bude obsaženo. Jaké bude zastoupení amonných iontů na půdním sorpčním komplexu, závisí na jejich koncentraci v půdním roztoku a koncentraci ostatních prvků, se kterými si o místo na sorpčním komplexu kompetují. Pokud se zvýší přísun dusíku do systému, například atmosférickými depozicemi, nebo hnojením, zvýší se i koncentrace amonných iontů v půdě, ať už přímo, nebo nepřímo přeměnami z ostatních forem dusíku (rozkladem organické hmoty, mineralizací), což ovlivní složení půdního roztoku a povede ke změně rovnováhy zastoupení jednotlivých kationtů na půdním sorpčním komplexu. Dosud neobjasněná otázka je, nakolik se projeví zvýšený přísun dusíku na zastoupení iontů v půdě, a zda tato změna může být pozorovatelná námi použitými metodami.

Mezi místa zasažená acidifikací a zvýšenými depozicemi dusíku a síry vlivem činnosti člověka v posledních desetiletích patří i pohoří Šumava na jihozápadě České republiky. Podle dlouhodobého sledování glaciálních jezer v této oblasti došlo za posledních 130 let k významným změnám v bilanci dusíku a síry v okolních terestrických ekosystémech, které vedly ke změně chemismu povrchových vod a následně k narušení chemismu jezer, jejich acidifikaci a změně vodní fauny. První období (přibližně do roku 1950) ukazuje stav jezer před nástupem acidifikace. Poté byly do některých jezer vysazeny ryby, čímž došlo ke změně fauny (změnilo se nejen zastoupení ryb, ale i planktonních organismů). Kolem roku 1960 byl zaznamenán masivní přísun acidifikujících složek a pH jezer značně pokleslo (třetí období). Důsledkem bylo značné snížení biodiverzity a ovlivnění života v jezerech. Od přijetí ochranných opatření proti vzniku emisí (kolem roku 1980) dochází k postupnému snižování vyplavování živin z půd a jezera se postupně vrací směrem k původnímu stavu, což můžeme označit za čtvrté období ve vývoji jezer (Vrba et al., 2003,



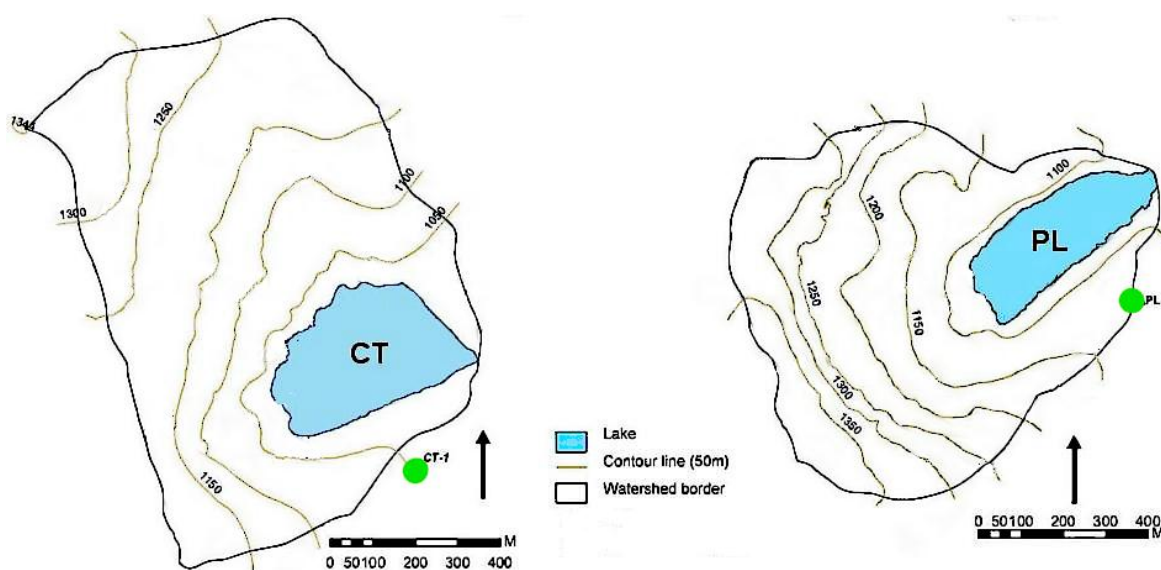
Svoboda et al., 2006). Od počátku tohoto století jsou lesy v povodí glaciálních jezer ovlivněny nadměrným výskytem kůrovce. Místy došlo až k úplnému odumření vzrostlého stromového patra. Rozsáhlé disturbance ekosystému takového typu vedou ke zvýšenému přísunu organické hmoty do půdy spojenému se zvýšením mineralizace, což může mít za následek změnu chemismu půdy a procesů v ní probíhajících (i metabolismu dusíku). Tyto změny mohou být způsobeny například jinou kvalitou opadu a jeho zvýšeným množstvím (Li, 2001).

Vývoj těchto jezer odráží celkový stav terestrických ekosystému v jejich povodí a dokládá změny v půdách probíhající v této oblasti. Za účelem zhodnocení vlivu změny bilance dusíku v lesním ekosystému na zastoupení iontů (zejména amonného iontu) na sorpčním komplexu půdy byly vybrány výzkumné plochy ve vrcholových partiích Šumavy. Konkrétně byly zvoleny plochy v povodí dvou z dlouhodobě sledovaných glaciálních jezer, a to plochy v povodí Čertova jezera a Plešného jezera. Sledování chemismu půd na těchto plochách probíhá už od roku 2007. V tomto období, tj. od začátku sledování v roce 2007 do roku 2013, by se v těchto půdách měl projevit trend ustupující acidifikace změnou zastoupení amonných iontů na sorpčním komplexu.

## 3 Metodika

### 3.1 Výzkumné plochy

Výzkum byl prováděn v povodích Plešného a Čertova jezera. Jezera jsou ledovcového původu a nacházejí se v pohoří Šumava na jihozápadě České republiky blízko hranic s Německem a Rakouskem. Vegetační kryt výzkumných ploch odpovídá pásmu horského smrkového lesa. Půdy v této oblasti mají přirozeně nízké pH. Pro odběry půdy byly vybrány dvě plochy o rozloze 50 × 50 metrů (obr. 2).



**Obr. 2:** Mapa území Plešného (PL) a Čertova (CT) jezera, zeleně jsou označeny plochy, kde byly prováděny odběry

Plešné jezero se nachází pod vrcholem Plechým nedaleko Trojmezí (spojení hranic České republiky, Rakouska a Německa). Je vzdálené přibližně 10 km od obce Nová Pec. Nadmořská výška povodí se pohybuje 1087 do 1378 m n. m., přičemž výzkumná plocha je umístěna v níže položené části s výškou 1122 m n. m. (13°867807 E, 48°775142 N). Povodí Plešného jezera je téměř celé pokryto lesem (zalesněná oblast 59,5 ha, pokrytí území 90 %). Stáří lesa je odhadováno na 160 let a les je převážně smrkový s malou příměsí jeřábu a buku (zastoupení smrku 99 %, Svoboda et al., 2006). Od roku 2006 zde docházelo ke zvýšenému přísunu organického materiálu (opad jehličí atp.) z důvodu zasažení kůrovcovou kalamitou (Kaňa et al., 2013). V podrostu dominují trávy, konkrétně *Calamagrostis villosa*

(Svoboda et al., 2006). Podloží je tvořeno žulou. Půdy se zde tvořily přirozenou pedogenezí z tillu ledovcových morén, jsou bohaté na písek a půdním typem se řadí mezi kambizemní podzoly (Svoboda et al., 2006, Kaňa et al., 2013). Přehled důležitých parametrů těchto půd je uveden v tabulce číslo jedna.

**Tab. 1:** Charakteristiky půdy v povodí Plešného jezera, v závorce je uveden průměr ze tří let sledování, upraveno podle Kaňa et al. (2013)

	PI O	PI A
pH <sub>H2O</sub>	1,1-1,3 (1,2)	1-1,3 (1,2)
hloubka profilu [cm]	5,1 (1,8)	7 (3)
podíl jemnozemně/částice menší než 2 mm [kg/m <sup>2</sup> ]	4,1 (0,6)	5,7 (1,3)
ztráta žíháním (LOI) %	92 (3)	89 (3)
C [mol/kg]	36-40 (39)	33-39 (37)
rozpuštěný organický uhlík (DOC) [mmol/kg]	60-261 (157)	58-261 (143)
N [mol/kg]	4,3-5,4 (4,8)	4,1-5,1 (4,6)

Čertovo jezero leží na úbočí Jezerní hory přibližně 5 km od obce Železná Ruda směrem k hranicím s Německem. Nadmořská výška povodí se pohybuje 1027 do 1343 m n. m. a výzkumná plocha je umístěna v níže položené části s výškou 1057 m n. m. (13°198949 E, 49°162939 N). Povodí Čertova jezera pokrývá sekundární smrkový les s malou příměsí buku. Odhadované stáří lesa je 90–150 let. V podrostu převládají nízké keřky zastoupené hlavně brusnicí borůvkou *Vaccinium myrtillus* (Svoboda et al., 2006). Podloží se skládá ze svoru, ruly a kvarcitu s malým obsahem pegmatitu. Půdy se tvořily přirozenou pedogenezí z tillu ledovcových morén a jsou bohaté na písek a chudé na jíl. Půdním typem se řadí mezi podzoly (Svoboda et al., 2006, Kaňa et al., 2013). Důkladný popis historického vývoje Čertova jezera a jeho acidifikace můžeme najít v práci Veselého (1993). Přehled důležitých parametrů těchto půd je uveden v tabulce číslo dvě.

**Tab. 2:** Charakteristiky půdy v povodí Čertova jezera, v závorce je uveden průměr ze tří let sledování, upraveno podle Kaňa et al. (2013)

	Ct O	Ct A
pH <sub>H2O</sub>	3,9-4,8 (4,2)	3,8-4,7 (4,1)
hloubka profilu [cm]	5,2 (1,9)	10 (7)
podíl jemnozemně/částice menší než 2 mm [kg/m <sup>2</sup> ]	4,3 (1)	6 (0,9)
ztráta žíháním (LOI) %	92 (1)	89,5 (4)
C [mol/kg]	37-41 (39)	32-40 (37)
rozpuštěný organický uhlík (DOC) [mmol/kg]	58-199 (111)	62-242 (120)
N [mol/kg]	1,27-1,44 (1,33)	1,05-1,38 (1,21)

### 3.2 Odběr vzorků a zpracování půd

Vzorky byly odebírány v intervalu šesti týdnů v průběhu celého roku od prosince 2007 do listopadu 2012. Pro tuto studii byly rozlišovány dva horizonty povrchová organická vrstva opadu (O) a svrchní vrstva půdy bohatá na organický materiál (A). Vzorky byly odebrány z každého horizontu zvlášť ze šesti vykopaných sond 15 × 15 cm, poté byly zváženy a byla zaznamenána hloubka horizontu. Z odebraných vzorků byl při každém odběru vytvořen jeden směsný vzorek podle plochy a horizontu, dále značený jako **Ct O** Čertovo jezero opadový horizont, **Ct A** Čertovo jezero A horizont, **Pl O** Plešné jezero opadový horizont a **Pl A** Plešné jezero A horizont. Půdní vzorky byly uchovány při 4 °C bez přístupu světla do dalšího zpracování. Pro odstranění větších částic byly vzorky přesáty přes 5mm síto. Takto připravené vzorky byly použity pro určení celkového obsahu dusíku ve vodném výluhu (dále jako TN<sub>H2O</sub>), obsahu dusičnanových a amonných iontů ve vodném výluhu (dále jako NH<sub>4</sub>-N a NO<sub>3</sub>-N) a v extraktu K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (dále jako NH<sub>4</sub>-N<sub>ex</sub> a NO<sub>3</sub>-N<sub>ex</sub>). Podrobněji jsou metody popsány v oddíle 3.3 použité metody. Pro další analýzy byly vzorky sušeny při pokojové teplotě mezi dvěma filtračními papíry po dobu dvou až tří týdnů a přesáty přes jemnější 2mm síto. Takto zpracované vzorky byly použity pro určení kationtové výměnné kapacity a pH v KCl (viz oddíl 3.3 použité metody).

### **3.3 Použité metody**

#### **3.3.1 Stanovení pH**

Výměnné půdní pH ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$ ) bylo stanoveno podle manuálu pro půdní analýzy v 1M roztoku chloridu draselného (v poměru 1:20 hmotnost suché půdy na objemu extrakčního činidla, Petrenko & Bereznyak, 2008).

#### **3.3.2 Stanovení obsahu extrahovatelného dusíku**

Pro zjištění celkového množství dusíku ve vodném výluhu ( $\text{TN}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) v půdních vzorcích byl použit filtrovaný (skleněný filtr o porozitě 0,4  $\mu\text{m}$  Macherey-Nagel) vodný extrakt, připravený v poměru 1:10 hmotnost vlhké půdy na podíl deionizované vody 1 hodinu třepáný na horizontální třepačce. Extrakt byl analyzován na přístroji Formacs (Skalar, Nizozemí).

Obsah amonných a dusičnanových iontů byl určen ve výluhu 1M síranem draselným a ve vodném výluhu. Ze vzorků bylo 10 g vlhké půdy odváženo do šesti skleněných lahví a ke třem lahvím přidáno 40 ml 0,5M síranu draselného ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) a ke třem stejný podíl deionizované vody. Lahve byly poté 1 hodinu třepány na horizontální třepačce při laboratorní teplotě. Následně byly vzorky centrifugovány a přefiltrovány přes skleněný filtr (skleněný filtr o porozitě 0,4  $\mu\text{m}$  Macherey-Nagel). U části vzorků byl také použit pro stanovení obsahu amonných iontů 1M extrakt KCl (viz níže oddíl 3.3.4 metodika stanovení výměnné acidity). Koncentrace dusičnanových a amonných iontů byla v extrahovaných roztocích stanovena pomocí FIA (flow injection analyzer).

Pro zjištění rychlosti amonifikace a nitrifikace ve vzorcích byla zvolena upravená metoda aerobní inkubace (Ste-Marie & Paré 1999, Zhu & Carreiro 1999 a Schmidt & Belser 1982). Ze vzorků bylo 10 g vlhké půdy odváženo do skleněných lahví, překryto perforovaným parafilmem a inkubováno týden v temnu při 15 °C (v šesti opakováních). Dalších šest lahví se vzorky bylo inkubováno po dobu třech týdnů při stejných podmínkách. Po inkubaci bylo ke třem lahvím přidáno 40 ml 0,5M síranu draselného ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) a ke třem stejný podíl deionizované vody. Lahve byly poté 1 hodinu třepány na horizontální třepačce při laboratorní teplotě. Následně byly vzorky centrifugovány a přefiltrovány přes skleněný filtr (skleněný filtr o porozitě 0,4  $\mu\text{m}$  Macherey-Nagel). Koncentrace dusičnanových a amonných iontů byla v extrahovaných roztocích stanovena pomocí FIA (flow injection

analyzer). Rychlost amonifikace a nitrifikace byla vypočítána jako rozdíl mezi obsahem dusičnanových (v případě nitrifikace) a amonných iontů (v případě amonifikace) po třech týdnech inkubace a po týdnu inkubace přepočítaná na jeden den, jak je uvedeno v rovnici 5, kde  $N_t$  je obsah dusičnanových (amonných) iontů po třech týdnech inkubace,  $N_0$  obsah dusičnanových (amonných) iontů po jednom týdnu inkubace,  $t$  doba inkubace a  $v$  výsledná rychlost nitrifikace (amonifikace).

$$v = \frac{N_t - N_0}{t} \quad (5)$$

### 3.3.3 Stanovení výměnných kationtů

Koncentrace výměnných bazických iontů ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) byly stanoveny ve výluhu chloridem amonným. Z každého vzorku bylo naváženo 2,5 g suché půdy do centrifugačních plastových zkumavek pro analýzu. Roztokem chloridu amonného (1M  $NH_4Cl$ ) byla provedena třístupňová extrakce, tím způsobem, že ke každému vzorku bylo přidáno 20 ml roztoku a poté byly vzorky hodinu třepány na třepáčce. Po třepání byly vzorky centrifugovány a extrakt slit do připravených lahvíček, ke vzorku bylo přidáno dalších 15 ml  $NH_4Cl$  a znovu byly třepány 1 hodinu na třepáčce. Po třepání byly vzorky centrifugovány a extrakty slity do příslušných lahvíček. Ke vzorku byl přidán poslední díl činidla (15 ml) a byly třepány přes noc (15 hodin). Po patnácti hodinách byly vzorky centrifugovány a slity do příslušných lahvíček. Jednotlivé vzorky byly přefiltrovány přes skleněný filtr (skleněný filtr o porozitě 0,4  $\mu m$  Macherey-Nagel). Do další analýzy byly uloženy v chladu. Vzorky byly na obsah bazických iontů analyzovány optickým spektrometrem s indukčně vázaným plazmatem (použitý přístroj ICP PU 7450, Leemans Labs a Thermo Jarrel Ash).

### 3.3.4 Stanovení výměnné acidity

Pro zjištění výměnné acidity (součtu koncentrace iontů vodíku a hliníku vytěsňených extrakčním činidlem) byla použita metoda třístupňové extrakce (stejný postup jako v případě extraktu  $NH_4Cl$ ) roztokem chloridu draselného (1M  $KCl$ ) a následná titrace. Titrace iontů vodíku i hliníku byla provedena 0,1M roztokem hydroxidu sodného ( $NaOH$ ), jako barvivo pro indikaci přechodu pH byl použit fenolftalein. Po zružování bylo přidáno 1,5 ml fluoridu draselného (1M  $KF$ ) pro komplexaci iontů  $Al^{3+}$  a dále byla provedena zpětná titrace 0,1M roztokem kyseliny chlorovodíkové ( $HCl$ ) do odbarvení. Z objemů roztoků

spotřebovaných při titraci byla určena koncentrace iontů vodíku a hliníku podle vzorce 6, kde  $Ac_{ex}$  je výměnná acidita,  $V_b$  objem spotřebované zásady (NaOH),  $c_b$  přesná koncentrace zásady a  $V_v$  použitý objem vzorku. Obdobným způsobem byl vypočítán obsah iontů hliníku z titrace kyselinou (HCl). Rozdílem těchto hodnot je koncentrace iontů  $H^+$ .

$$Ac_{ex} = \frac{(V_b \times c_b)}{V_v} \quad (6)$$

### 3.3.5 Stanovení efektivní kationtové výměnné kapacity (eKVK)

Kationtová výměnná kapacita byla stanovena jako součet koncentrací bazických iontů ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) extrahovaných 1M roztokem  $NH_4Cl$  a koncentrace iontů hliníku a vodíku stanovených titrací extraktu 1M KCl (1:20) podle Thomase (1982). Výpočet kationtové výměnné kapacity je uveden v rovnici 7, kde eKVK je efektivní kationtová výměnná kapacita, BC obsah bazických iontů a  $Ac_{ex}$  výměnná acidita (součet koncentrací  $H^+$  a  $Al^{3+}$ , rovnice 8).

$$eKVK = BC + Ac_{ex} \quad (7)$$

$$eKVK = K^+ + Na^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+} + H^+ + Al^{3+} \quad (8)$$

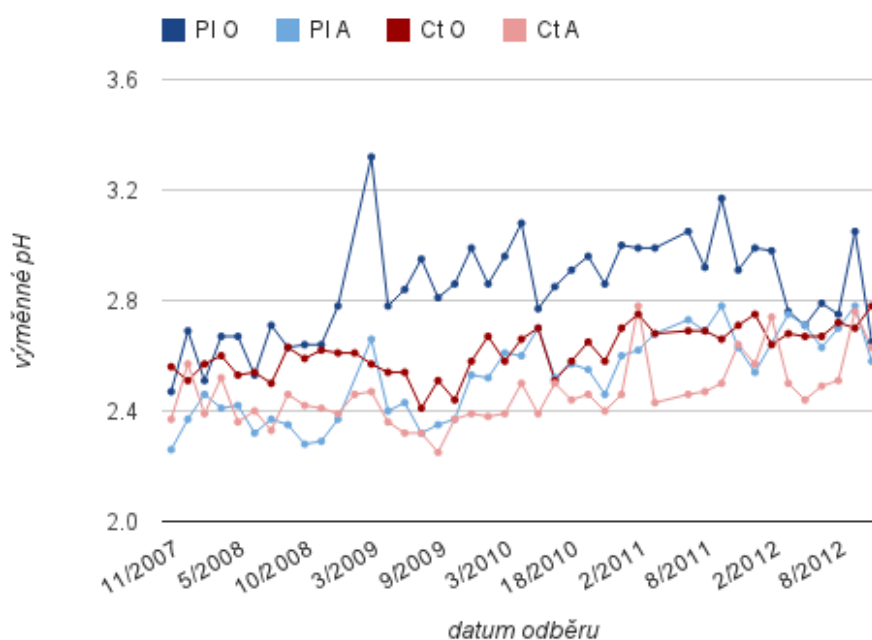
### 3.3.6 Vyhodnocení výsledků

Výsledky analýz byly přepočítány na obsah v jednotce hmotnosti suché půdy. Vývoj jednotlivých charakteristik v čase byl hodnocen na základě změny ročních průměrů.

## 4 Výsledky

### 4.1 pH půdy

Výměnné půdní pH se na sledovaných plochách pohybovalo kolem hodnoty 2,5, přičemž vyšší průměrné pH bylo naměřeno v O horizontech než v A horizontech, a to 2,84 v O horizontu proti 2,52 v A horizontu v půdě v povodí Plešného jezera a 2,62 v O horizontu proti 2,46 v A horizontu v půdě v povodí Čertova jezera. Během sledované doby došlo jen k mírnému nárůstu hodnot (obr. 3). Výrazněji je nárůst pozorovatelný jen na hodnotách pH opadové vrstvy půd Plešného jezera.



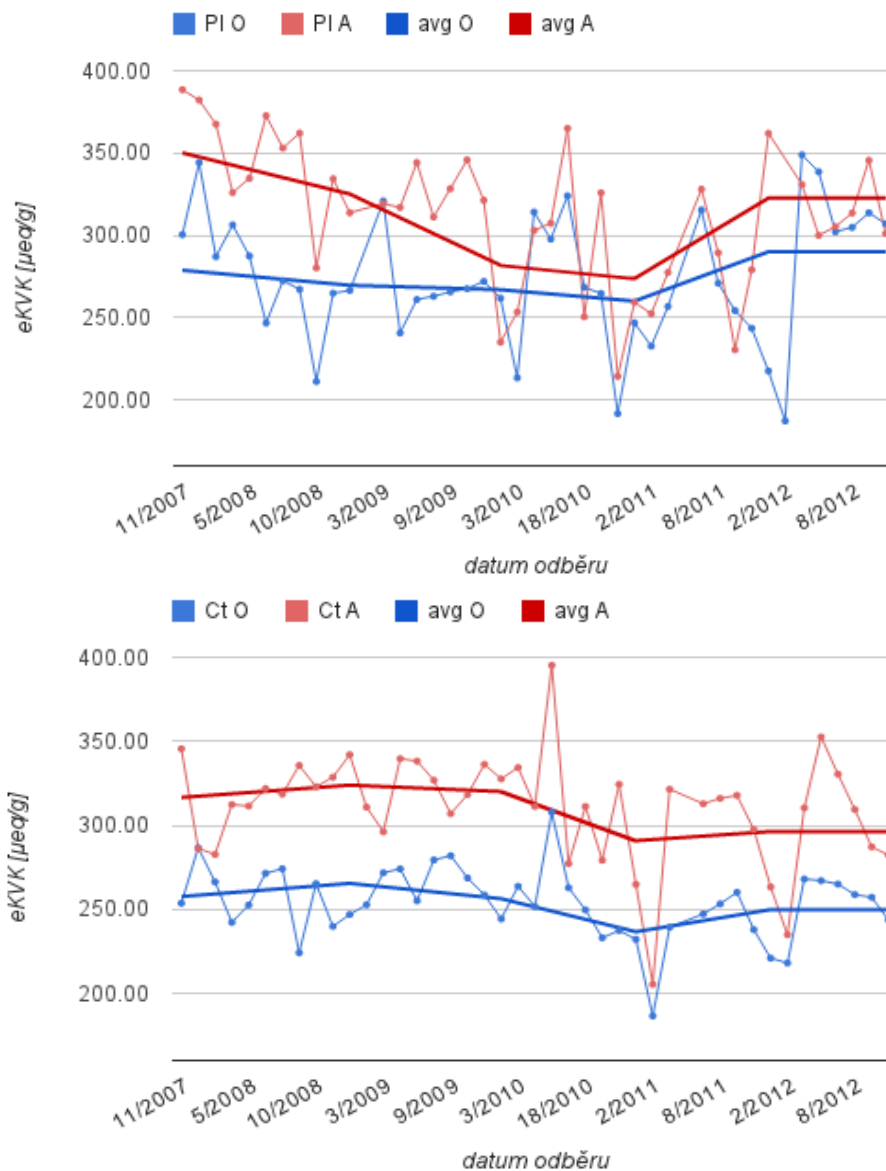
**Obr. 3:** Hodnoty výměnného pH od roku 2007 do roku 2012, **PI O** Plešné jezero opadový horizont, **PI A** Plešné jezero A horizont, **Ct O** Čertovo jezero opadový horizont, **Ct A** Čertovo jezero A horizont

### 4.2 Vývoj efektivní kationtové výměnné kapacity (eKVK)

Kationtová výměnná kapacita se pohybovala v rozmezí od 187  $\mu\text{eq/g}$  do 395  $\mu\text{eq/g}$ , průměrná hodnota za pět let v půdách v povodí Plešného jezera dosáhla 273  $\mu\text{eq/g}$  v O horizontu a 313  $\mu\text{eq/g}$  v A horizontu a v půdách v povodí Čertova jezera dosáhla průměrné hodnoty 254  $\mu\text{eq/g}$  v O horizontu a 311  $\mu\text{eq/g}$  v A horizontu. V půdách v povodí Plešného jezera jsou rozdíly v kationtové výměnné kapacitě mezi horizonty nižší než



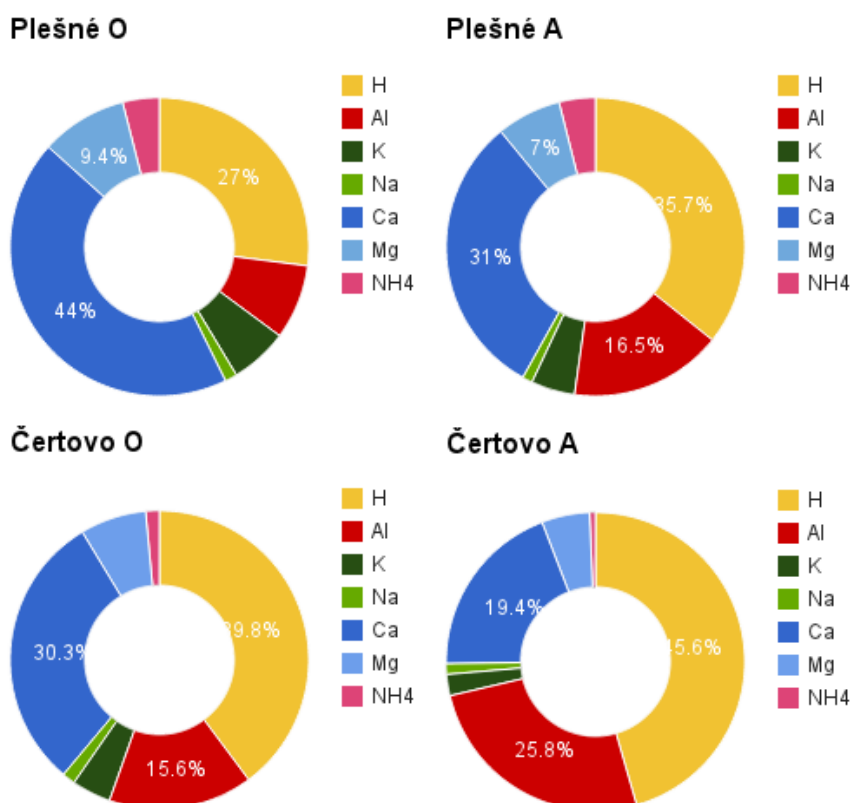
v půdách v povodí Čertova jezera. To se projevilo hlavně v letech 2009–2011, kdy se hodnoty v A horizontu přiblížily hodnotám v O horizontu, což znázorňuje graf vývoje kationtové výměnné kapacity na obrázku číslo čtyři.



**Obr. 4:** Vývoj efektivní kationtové výměnné kapacity v půdách Plešného (horní graf) a Čertova jezera (spodní graf) od roku 2007 do roku 2012, **PI O** Plešné jezero opadová vrstva, **PI A** Plešné jezero horizont A, **Ct O** Čertovo jezero opadová vrstva, **Ct A** Čertovo jezero horizont A, **avg O** roční průměry hodnot opadové vrstvy, **avg A** roční průměry A horizontu

### 4.3 Zastoupení prvků na půdním sorpčním komplexu

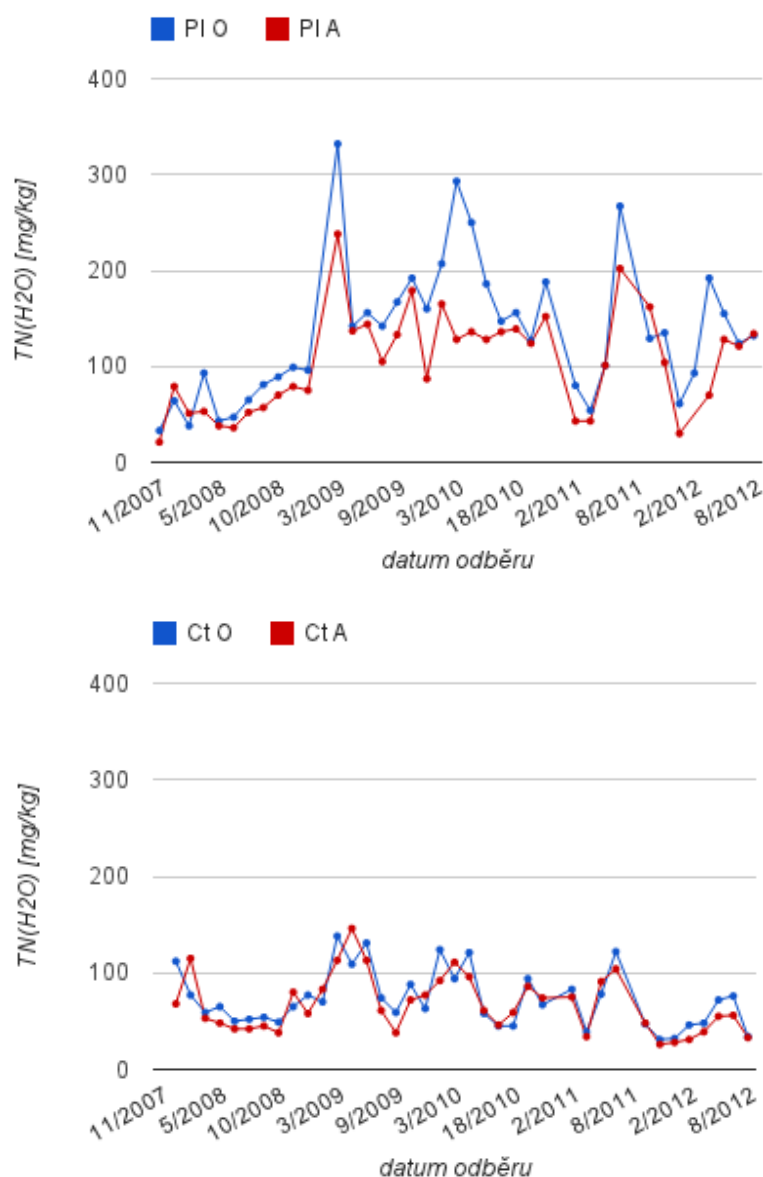
Podíl jednotlivých kationtů vázaných na půdní sorpční komplex se mezi plochami lišil. V půdách v povodí Čertova jezera byla průměrná hodnota výměnné acidity 143  $\mu\text{eq/g}$  v O horizontu a 223  $\mu\text{eq/g}$  v A horizontu, zatímco průměrná koncentrace bazických iontů byla jen 111  $\mu\text{eq/g}$  v O horizontu a 87  $\mu\text{eq/g}$  v A horizontu. Naproti tomu v půdách Plešného jezera byly bazické ionty zastoupeny ve větší míře, v O horizontu byla zjištěna průměrná hodnota 170  $\mu\text{eq/g}$  a v A horizontu 140  $\mu\text{eq/g}$ . Výměnná acidita byla na této ploše alespoň v O horizontu podstatně nižší, v průměru za pět let dosáhla hodnoty jen 99  $\mu\text{eq/g}$ . Zajímavé je vysoké zastoupení iontů vápníku (44 %) a jejich variabilita v opadovém horizontu půd Plešného jezera (průměr za dobu sledování 125  $\mu\text{eq/g}$  se směrodatnou odchylkou 38, viz tab. 3) a zjištěné relativně vyšší zastoupení amonných iontů, jak můžeme vidět na grafu na obrázku číslo pět a v tabulce číslo tři. Amonné ionty vázané na půdní sorpční komplex mají v půdách v povodí Plešného jezera významnější zastoupení než v půdách v povodí Čertova jezera a jejich podíl se blíží podílu těch méně zastoupených bazických iontů, jako je draslík, hořčík a sodík.



**Obr. 5:** Přehled zastoupení kationtů na půdním sorpčním komplexu v půdách Plešného a Čertova jezera, vyneseny jsou průměry hodnot za sledované období (2007 - 2012), **O** opadová vrstva, **A** horizont

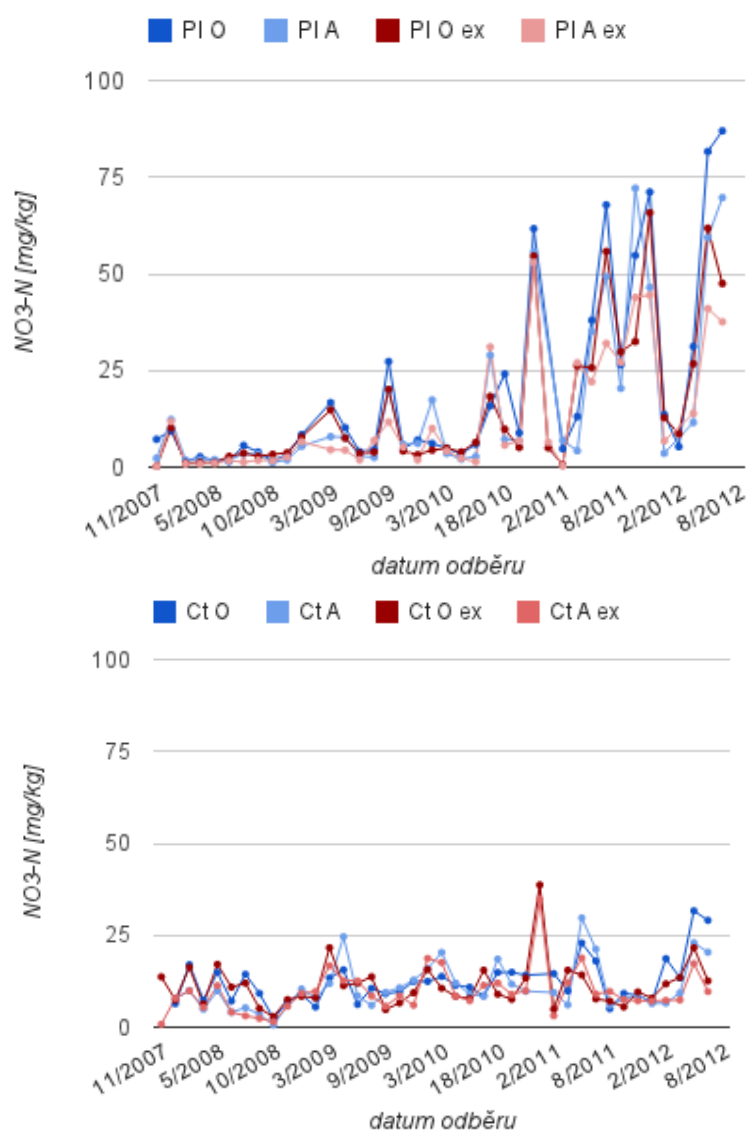
#### 4.4 Vývoj obsahu dusíku a přeměn jeho forem

Celkový obsah dusíku ve vodném výluhu ( $TN_{H_2O}$ ) byl v půdách v povodí Plešného jezera za dobu sledování téměř dvakrát vyšší než v půdách v povodí Čertova jezera, což můžeme vidět i na grafu na obrázku číslo šest. Průměrná koncentrace v O horizontu dosáhla hodnoty 134 mg/kg a v A horizontu 104 mg/kg, zatímco v půdách v povodí Čertova jezera byla tato koncentrace jen 75 mg/kg v O horizontu a 67 mg/kg v A horizontu. V průběhu roku 2009 se v půdách v povodí Plešného jezera prudce zvýšila koncentrace celkového dusíku z 65 mg/kg na 173 mg/kg v O horizontu a v A horizontu z 54 mg/kg na 137 mg/kg.



**Obr. 6:** Vývoj celkového obsahu dusíku ( $TN_{H_2O}$ ) v půdách Plešného (horní graf) a Čertova jezera (spodní graf) od roku 2007 do roku 2012, **PI O** Plešné jezero opadová vrstva, **PI A** Plešné jezero horizont A, **Ct O** Čertovo jezero opadová vrstva, **Ct A** Čertovo jezero horizont A

Do roku 2009 byl podíl dusičnanových iontů na obsahu dusíku ( $TN_{H_2O}$ ) v půdách v povodí Plešného jezera poměrně nízký, jejich koncentrace se pohybovala kolem 3 mg/kg a byla nižší než v půdách v povodí Čertova jezera, kde se pohybovala kolem 10 mg/kg. Po tomto roce se ale začala koncentrace dusičnanových iontů v půdách v povodí Plešného jezera výrazně zvyšovat a dosahovat hodnot podstatně vyšších (až 44 mg/kg v roce 2012), jak můžeme vidět na vývoji hodnot zobrazených v grafu na obrázku číslo sedm. Množství extrahovaného dusičnanu ve vodném výluhu přibližně odpovídalo množství získanému extrakcí síranem draselným v půdách v obou povodích jezer (obr. 7).

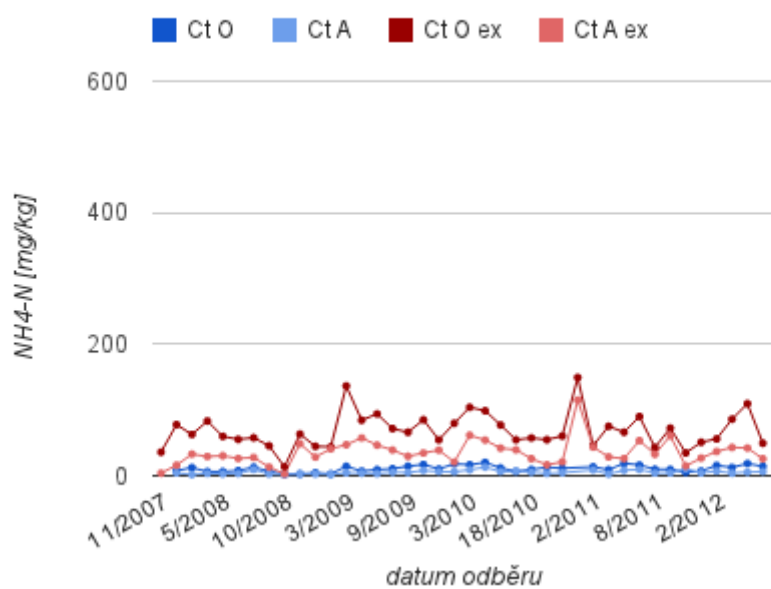
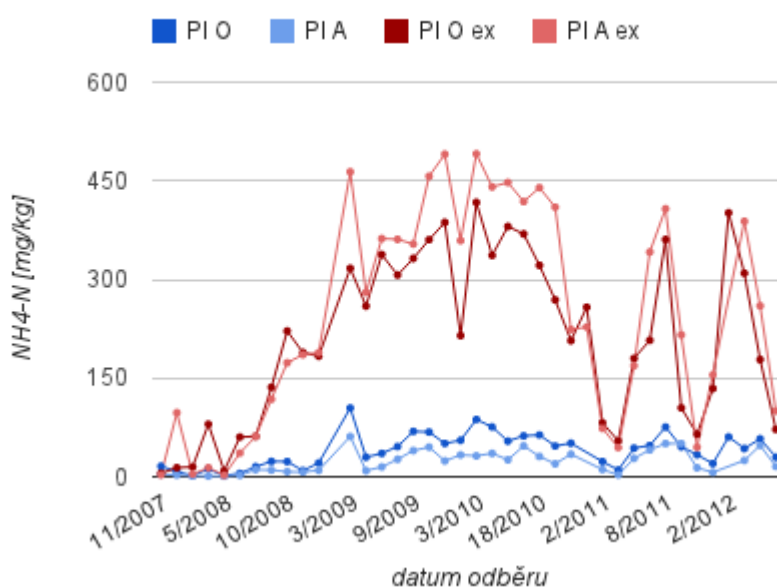


**Obr. 7:** Vývoj celkového obsahu dusičnanových iontů v půdách Plešného (horní graf) a Čertova jezera (spodní graf) od roku 2007 do roku 2012, uvedeny jsou koncentrace získané z vodných výluhů a koncentrace iontů uvolněných z půdního sorpčního komplexu extrakcí  $K_2SO_4$ , **PI O** Plešné jezero opadová vrstva půdy ve vodném výluhu, **PI A** Plešné jezero horizont A půdy ve vodném výluhu, **Ct O** Čertovo jezero opadová vrstva, **Ct A** Čertovo jezero horizont A, index **ex** označuje koncentrace  $NO_3-N$  získané z výluhu  $K_2SO_4$

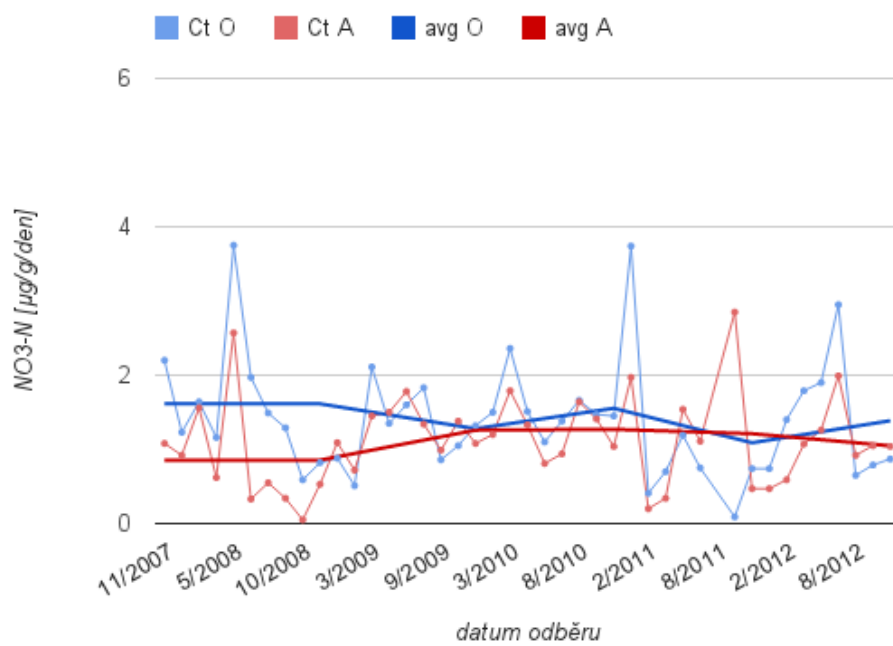
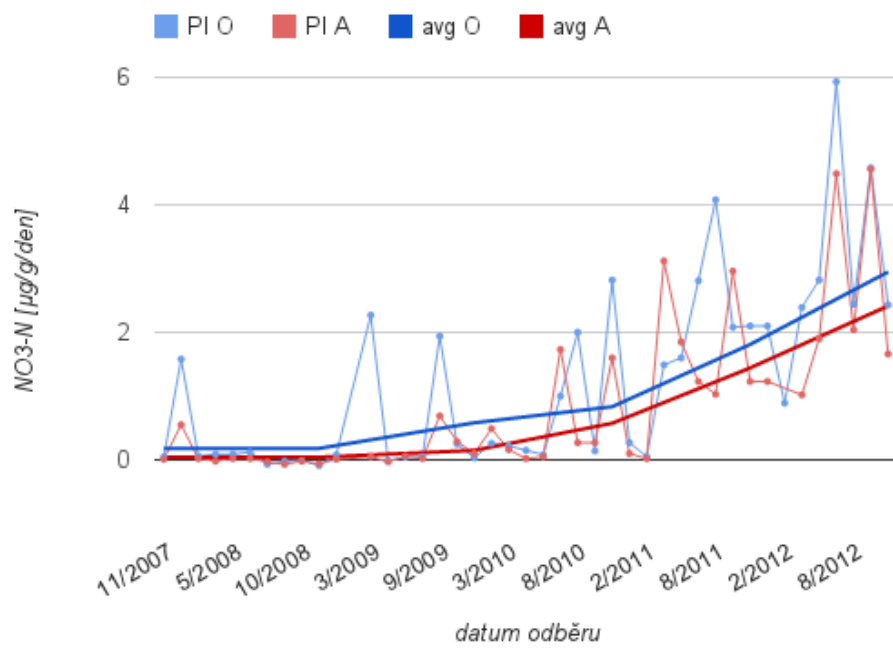
Obsah amonných iontů na sorpčním komplexu (v síranovém výluhu) v půdách v povodí Plešného jezera byl v čase značně variabilní, při průměru 15,4 mg/kg v O horizontu byla zjištěna směrodatná odchylka 19 a v A horizontu při průměru 12,7 mg/kg byla směrodatná odchylka 15. Variabilitu koncentrace amonných iontů zobrazuje graf na obrázku číslo osm. Množství amonných iontů extrahovaných síranem bylo na obou plochách znatelně vyšší, než množství iontů zjištěných ve vodném výluhu (obr. 8). V půdách Plešného jezera došlo v obou horizontech po roce 2008 k náhlému zvýšení koncentrace amonných iontů ze 79 mg/kg na 310 mg/kg  $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{ex}}$  v O horizontu a ze 70 mg/kg na 370 mg/kg v A horizontu. Tyto koncentrace byly několikanásobně vyšší než koncentrace naměřené v půdách v povodí Čertova jezera za celou dobu měření (průměrná hodnota za dobu sledování pro O horizont  $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{ex}}$  byla 68 mg/kg a pro A horizont 36 mg/kg). Obsah amonných iontů ve vodném výluhu tento trend kopíruje, i když změny nejsou tak zřetelné a hodnoty jsou mnohem nižší (obr. 8).

Produkce dusičnanových iontů (nitrifikace) byla v půdách v povodí Čertova jezera konstantní, zatímco v půdách Plešného jezera se začala během roku 2009 postupně zvyšovat. Rychlost nitrifikace se v půdách v povodí Plešného jezera zvýšila z 0,18  $\mu\text{g NO}_3\text{-N/g/den}$  v O horizontu v roce 2008 na 2,95  $\mu\text{g NO}_3\text{-N/g/den}$  v roce 2012 a z 0,04  $\mu\text{g NO}_3\text{-N/g/den}$  na 2,4  $\mu\text{g NO}_3\text{-N/g/den}$  v A horizontu (obr. 9). V roce 2012 rychlost nitrifikace dvojnásobně převýšila hodnoty naměřené na v půdách Čertova jezera (2,9  $\text{NO}_3\text{-N/g/den}$  v O horizontu v půdách v povodí Plešného jezera proti 1,39  $\mu\text{g NO}_3\text{-N/g/den}$  v půdách v povodí Čertova jezera a 2,4  $\text{NO}_3\text{-N/g/den}$  proti 1,05  $\text{NO}_3\text{-N/g/den}$  v A horizontu, viz příloha).

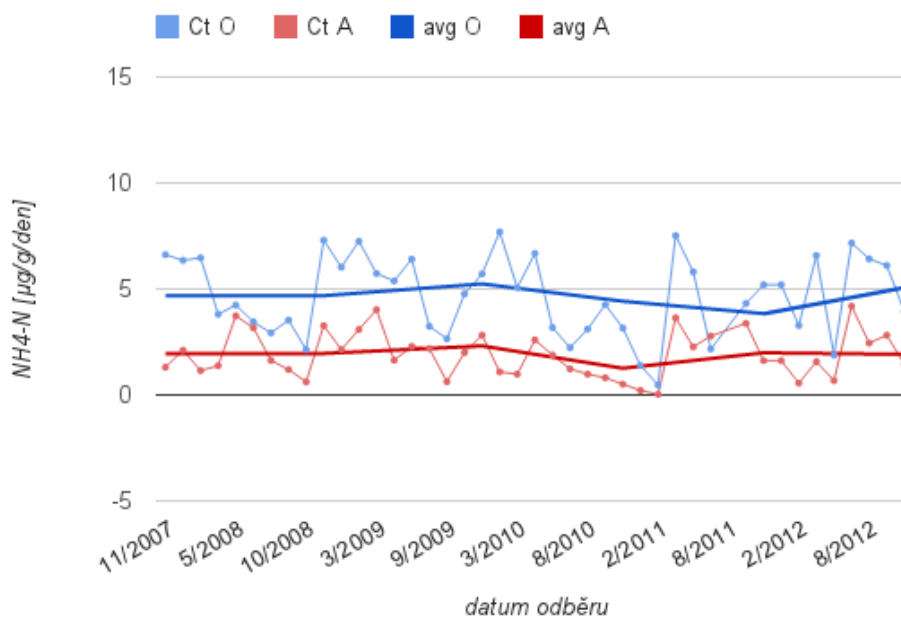
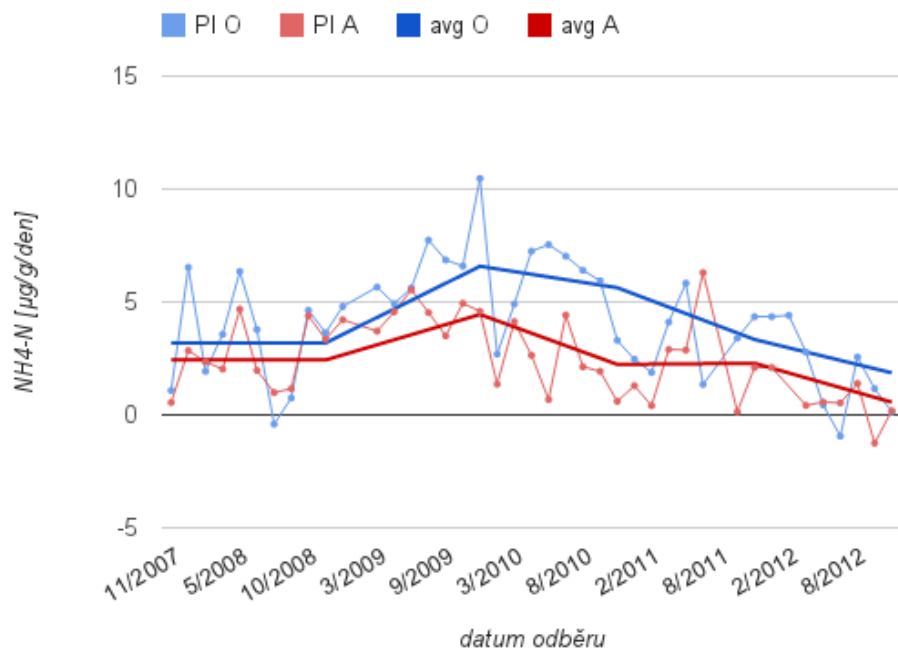
Produkce amonných iontů (amonifikace) se v půdách v povodí Čertova jezera v průběhu času téměř neměnila, zatímco v půdách v povodí Plešného jezera došlo během roku 2009 a 2010 ke zvýšení rychlosti amonifikace (obr. 10). Po roce 2010 došlo opět ke snížení rychlosti a amonifikace se pohybovala v podobných hodnotách jako v roce 2008 (viz příloha).



**Obr. 8:** Vývoj obsahu amonných iontů v půdách Plešného (horní graf) a Čertova jezera (spodní graf) od roku 2007 do roku 2012, uvedeny jsou koncentrace získané z vodných výluhů a koncentrace iontů z extraktu  $K_2SO_4$ , **PI O** Plešné jezero opadová vrstva půdy ve vodném výluhu, **PI A** Plešné jezero horizont A půdy ve vodném výluhu, **Ct O** Čertovo jezero opadová vrstva, **Ct A** Čertovo jezero horizont A, index **ex** označuje koncentrace  $NH_4-N$  získané z výluhu  $K_2SO_4$



**Obr. 9:** Vývoj rychlosti nitrifikace v půdách Plešného (horní graf) a Čertova jezera (spodní graf) od roku 2007 do roku 2012, **PI O** Plešné jezero opadová vrstva, **PI A** Plešné jezero horizont A, **Ct O** Čertovo jezero opadová vrstva, **Ct A** Čertovo jezero horizont A, **avg O** roční průměry hodnot opadové vrstvy, **avg A** roční průměry A horizontu



**Obr. 10:** Vývoj rychlosti amonifikace v půdách Plešného (horní graf) a Čertova jezera (spodní graf) od roku 2007 do roku 2012, **PI O** Plešné jezero opadová vrstva, **PI A** Plešné jezero horizont A, **Ct O** Čertovo jezero opadová vrstva, **Ct A** Čertovo jezero horizont A, **avg O** roční průměry hodnot opadové vrstvy, **avg A** roční průměry A horizontu



Průměrné hodnoty měřených parametrů půdy za dobu měření uváděné výše v textu jsou shrnuty v tabulce číslo tři. Konkrétní hodnoty průměrů za jednotlivé roky v každém z horizontů jsou uvedeny v příloze.

**Tab. 3:** Průměrné hodnoty měřených parametrů půdních vzorků, průměr je uveden za období od listopadu 2007 do listopadu 2012 (\*v případě Na<sup>+</sup> je uveden průměr od roku 2007 do roku 2010 a zároveň za lomítkem průměr od roku 2010 do roku 2012), v závorce je uvedena směrodatná odchylka

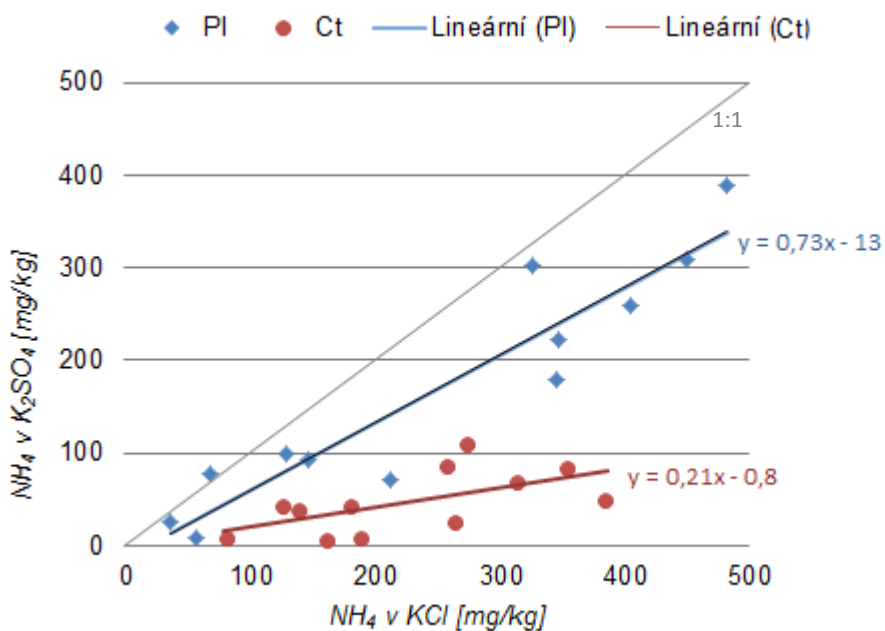
	PI O	PI A	Ct O	Ct A
pH <sub>KCl</sub>	2,86 (0,2)	2,52 (0,2)	2,61 (0,1)	2,47 (0,1)
H <sub>ex</sub> [μeq/g]	77 (31)	117 (37)	103 (16)	142 (22)
Al <sup>3+</sup> [μeq/g]	23,2 (14)	54,3 (18)	40,2 (10)	80,6 (17)
K <sup>+</sup> [μeq/g]	17,9 (7)	15,5 (6)	10,9 (2)	7,2 (1)
Na <sup>+</sup> [μeq/g] *	1,4 (0,6)/7,8 (1,7)	1,4 (0,5)/7,7 (1,5)	1,3 (0,3)/8 (1,4)	1,2 (0,2)/8 (1,6)
Ca <sup>2+</sup> [μeq/g]	125 (38)	102 (33)	78 (16)	61 (18)
Mg <sup>2+</sup> [μeq/g]	26,8 (7)	23 (5)	18,5 (3)	16,2 (3)
KVK [μeq/g]	273 (39)	313 (43)	254 (21)	311 (32)
TN [mg/kg]	134 (71)	104 (52)	75 (34)	67 (29)
NO <sub>3</sub> -N v H <sub>2</sub> O [mg/kg]	19,7 (23)	16 (21)	14,4 (15)	12 (9)
NH <sub>4</sub> -N v H <sub>2</sub> O [mg/kg]	40,2 (26)	22,4 (17)	13,4 (16)	5,6 (3)
NO <sub>3</sub> -N <sub>ex</sub> v K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mg/kg]	15,4 (19)	12,7 (15)	11,3 (6)	9,7 (6)
NH <sub>4</sub> -N <sub>ex</sub> v K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mg/kg]	210 (129)	245 (164)	68 (27)	36 (19)
nitrifikace [μg/g/den]	1,2 (1,5)	0,8 (1,2)	1,6 (1,7)	1,2 (0,7)
amonifikace [μg/g/den]	3,4 (4,9)	2,1 (2,8)	4,8 (2)	2,2 (2)

**legenda:** *PI O* Plešné jezero opadový horizont, *PI A* Plešné jezero A horizont, *Ct O* Čertovo jezero opadový horizont, *Ct A* Čertovo jezero A horizont. Parametry vzorků: **pH<sub>KCl</sub>** pH půdního extraktu v 1M KCl, **H<sub>ex</sub>** koncentrace výměnných iontů vodíku, **Al<sup>3+</sup>** koncentrace kationtů hliníku, **K<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>** koncentrace bazických kationtů, **KVK** efektivní kationtová výměnná kapacita, **TN<sub>H2O</sub>** celkový obsah dusíku ve vodném výluhu, **NO<sub>3</sub>-N** obsah dusičnanových iontů ve vodném extraktu, **NH<sub>4</sub>-N** obsah amonných iontů ve vodném výluhu, **NO<sub>3</sub>-N<sub>ex</sub>** obsah dusičnanových iontů v extraktu 0,5M síranu draselného, **NH<sub>4</sub>-N<sub>ex</sub>** obsah amonných iontů v extraktu 0,5M síranu draselného, **nitrifikace** rychlost nitrifikace, **amonifikace** rychlost amonifikace

#### 4.5 Extrakce amonných iontů roztokem KCl

U půd odebraných v roce 2012 byl v 1M výluhu KCl pro zjištění výměnné acidity určen obsah amonných iontů. Porovnání s používanou metodou extrakce síranem amonným je znázorněno na grafu na obrázku číslo jedenáct. Půdy se mezi sebou evidentně liší účinností extrakčních činidel v použitých metodách. Extrakcí chloridem draselným bylo zjištěno větší

množství amonných iontů v půdách obou sledovaných ploch, přičemž tento rozdíl je zvláště výrazný u půd odebraných v povodí Čertova jezera, kde je zjištěná koncentrace amonných iontů v chloridu draselném někdy třikrát, ale i dvacetkrát vyšší, než při obvyklé extrakci síranem.



**Obr. 11:** Zjištěná koncentrace amonných iontů v extrakčním činidle  $K_2SO_4$  (0,5M) a v KCl (1M) pro odebrané půdy v průběhu roku 2012, modře označeny jsou půdy odebrané v oblasti Plešného jezera, červeně v oblasti Čertova jezera

## 5 Diskuse

### 5.1 Zvolená metodika

Množství používaných metod při zjišťování kationtové výměnné kapacity (Renault et al., 2009, Holden et al., 2012, Aprile & Lorandí, 2012, Skinner et al., 2001) odráží, že není snadné a snad ani možné nalézt univerzální metodu pro všechny půdy. Při výběru metody je proto vhodné brát ohled na parametry půdy, kterou analyzujeme. Pro kyselou lesní půdu s vysokým podílem organické hmoty může být výběr metody z několika důvodů problematický. Jedním z problémů při měření maximální kationtové výměnné kapacity je změna půdního pH na neutrální až zásadité, se kterým se v lesních půdách přirozeně nesetkáme a taková změna pH u těchto půd zásadně ovlivní výsledek analýzy. Možným řešením je využití metod pro zjištění efektivní kationtové výměnné kapacity. Příkladem takové metody je použitá metoda podle Thomase, (1982) s extrakčním činidlem chloridem amonným doporučeným pro lesní půdy i Skinnerem (Skinner et al., 2001). Nicméně ani tyto metody, které by měly ukazovat kationtovou výměnnou kapacitu při přirozeném pH půdy neberou v potaz změnu pH půdy extrakčním roztokem (Matschonat & Vogt, 1997).

Dalším problémem při měření kationtové výměnné kapacity je určení obsahu iontů hliníku. Při extrakci roztokem neutrální soli (například použitý extrakční roztok KCl pro zjištění výměnné acidity) může docházet k uvolnění hliníku z organických komplexů, který by jinak byl v půdě vázán v pasivní formě a tím, takové metody zřejmě obsah aktivního hliníku v půdách nadhodnocují, což se projeví i na celkové hodnotě kationtové výměnné kapacity (Ross et al., 2008). Bylo by tedy vhodné se do budoucna zaměřit na tuto slabinu metodiky a optimalizovat výběr extrakčního činidla z hlediska chování iontů hliníku v roztoku, aby výsledky dobře odpovídaly skutečnému obsahu aktivního hliníku v půdě.

Nevýhodou použité metody zjištění efektivní kationtové výměnné kapacity podle Thomase (1982) je použití chloridu amonného pro extrakci bazických kationtů, které znemožní měření amonných iontů přirozeně přítomných v půdě. Amonné ionty v půdě je tak nutné určit jinou metodou, což ovšem může vnášet chybu a zhoršit porovnatelnost výsledků. Pro obvykle používané metody pro určování obsahu anorganických forem dusíku (mezi nimi i amonných iontů) se používá půda vlhká, zatímco pro analýzu kationtové výměnné kapacity půda sušená a přesátá. Rozdílnost způsobů zpracování půdních vzorků se však projeví na výsledku

analýzy (Binkley & Hart, 1989). Za účelem porovnání kationtové výměnné kapacity a obsahu anorganických forem dusíku v příštích studiích by bylo vhodné zvolit vhodnější metodiku, než byla použita (například obě analýzy provádět na půdě sušené, nebo naopak na půdě vlhké). V případě amonných iontů by bylo možné určovat jejich obsah zároveň při měření kationtové výměnné kapacity, například z výluhu chloridem draselným používaným pro zjištění výměnné acidity. Tím by se postup analýzy zjednodušil a zároveň by se zlepšila porovnatelnost výsledků. Na srovnání výsledku extrakce síranem amonným a chloridem draselným (obr. 11) můžeme vidět, že tato metoda by mohla být pro určení amonných iontů na výměnném komplexu v půdě stejně vhodná, ne-li lepší, než metoda dosud používaná (extrakce síranem draselným). V půdách v povodí Čertova jezera byla dokonce zjištěna vyšší koncentrace amonných iontů v extraktu KCl, což naznačuje, že při obvyklé extrakci síranem zde může docházet k podhodnocování obsahu amonných iontů, podobně jako při zjišťování organického uhlíku analogickou metodou ve srovnatelných půdách (Haney et al., 1999). Nicméně pro zhodnocení vhodnosti a aplikovatelnosti této metody je třeba ještě provést rozsáhlejší porovnání na více typech půd.

Zároveň se při analýze ukázalo, že amonné ionty jsou zastoupeny v těchto půdách v dostatečně vysokém množství, a neměly by proto být opomíjeny jako kationty, které se účastní vazby na půdní sorpční komplex. Na porovnání výsledků extrakce půd vodným roztokem a síranem draselným (obr. 8) můžeme vidět, že se amonné ionty skutečně vážají na půdní sorpční komplex, a to v koncentracích, které jsou podobné méně zastoupeným kationtům, jako je sodík, nebo draslík. Není proto důvod, proč je nezahrnout do součtu kationtů, které tvoří efektivní kationtovou výměnnou kapacitu, i když se v některých studiích neuvádí (Bortoluzzi et al., 2009, Porebska et al., 2008, Hagen-Thorn et al., 2004).

## ***5.2 Zhodnocení vývoje parametrů sledovaných půd (eKVK, N, pH)***

Z porovnání vývoje půdních parametrů sledovaných ploch vyplývá, že se chování půd v povodí Plešného a Čertova jezera mezi sebou liší, byť se nacházejí v téměř stejných podmínkách. V půdách Čertova jezera jsou měřené kationty a sloučeniny dusíku zastoupeny v menším množství a jejich vývoj je méně dynamický, než v půdách Plešného jezera. Tím, co půdy odlišuje, je typ podloží, který může mít vliv i na zásoby dusíku v půdě. Z některých hornin tvořící podloží se může uvolňovat dusík a ovlivňovat tím metabolismus dusíku

v půdách (Morford et al., 2011). Dalším rozdílem mezi studovanými plochami je rozdílná nedávná historie. V povodí Plešného jezera došlo po roce 2006 ke změnám ve stromovém patře během kůrovcové kalamity, což se zřejmě projevilo i na zastoupení prvků na půdním sorpčním komplexu a na obsahu různých forem anorganického dusíku v půdách, jehož koncentrace v půdách se značně zvýšila po roce 2008 (obr. 6, 7, 8).

### **5.2.1 Výměnné pH**

Na vývoji hodnot pH není patrné, že by probíhající procesy (kůrovcová kalamita) znatelně zasahovaly do půdního pH na výzkumných plochách během sledovaného období. Mírné zvyšování pH půdy, které je patrné na vývoji hodnot na obou sledovaných plochách, jak v povrchovém, tak v A horizontu, může ukazovat na zlepšení půdních podmínek a odrážet tak snížení emisí dusíku a síry, podobně, jak je to pozorováno ve vodě Šumavských jezer (Vrba et al., 2003, Svoboda et al., 2006, Kaňa et al., 2013).

### **5.2.2 Kationtová výměnná kapacita**

Hodnoty kationtové výměnné kapacity během sledované sice fluktovaly, ale výrazněji se neodlišovaly od průměru a nezdá se, že by docházelo k významnějším změnám v schopnosti půdy vázat kationty. Vývoj na výzkumných plochách podporuje hypotézu, že snížení emisí dusíku a síry nemusí nutně v kyselých lesních půdách vést ke zvýšení kationtové výměnné kapacity i přesto, že se některé parametry jako je iontová síla půdního roztoku a pH měnit mohou (Ross et al., 2008, Matschonat & Vogt, 1997). Mezi roky 2009 a 2011 ve sledovaných půdách v povodí Plešného jezera došlo k přiblížení hodnot mezi měřenými horizonty (obr. 4), což by mohl být jeden z projevů kůrovcové kalamity, nicméně konkrétní působení tohoto jevu zatím jasné není. Pozoruhodné je ale rozdílné zastoupení kationtů na sorpčním komplexu a jeho změna v průběhu sledované doby. V půdách Čertova jezera jsou více zastoupeny kyselé kationty (jak vodík, tak i hliník), než v půdách Plešného jezera, kde je naproti tomu hojně zastoupen vápník (obr. 5). Podrobněji uvádí a diskutuje zastoupení kationtů na sorpčním komplexu těchto půd ve své práci Peroutková (2011), která uvádí, že mezi roky 2000 – 2010 výrazně vzrostlo množství bazických kationtů v horizontech O a A v půdách v povodí Plešného a Čertova jezera zejména díky rozkladu opadu po kůrovcové kalamitě z roku 2004 až 2008. Ve shodě se zjištěním Peroutkové se v této studii ukázalo, že během sledované doby docházelo k postupnému nárůstu obsahu bazických iontů v půdách Plešného jezera na téměř dvojnásobek, ze 118  $\mu\text{eq/g}$  v roce 2008 na 199  $\mu\text{eq/g}$  v roce 2012 v horizontu O a ze 108  $\mu\text{eq/g}$  v roce 2008 na 193  $\mu\text{eq/g}$  v roce

2012 v horizontu A (viz příloha), čímž se zvýšilo i jejich zastoupení na půdním sorpčním komplexu. Konkrétně z bazických iontů jsou nápadně vyšší a rozkolísané hodnoty  $\text{Ca}^{2+}$  na Plešném jezeře (125  $\mu\text{eq/g}$  v O horizontu a 102  $\mu\text{eq/g}$  v A horizontu v povodí Plešného jezera, proti 78  $\mu\text{eq/g}$  v O horizontu a 61  $\mu\text{eq/g}$  v A horizontu v povodí Čertova jezera (viz tab. 3). Vápník se mohl do půdy uvolňovat ve větším množství rozkladem organické hmoty, jejíž zvýšený přísun je spojený s kůrovcovou kalamitou. Změny v půdních vlastnostech a v zastoupení kationtů na půdním sorpčním komplexu v půdách šumavských jezer v důsledku kůrovcové kalamity dokládá Kaňa (2013) a shledává, že zvýšené množství bazických kationtů uvolněných do půdy vytěsňují z půdního sorpčního komplexu ionty vodíku a hliníku, který pak může tvořit komplexní sloučeniny s organickými kyselinami. Výjimkou mezi bazickými kationty měřenými v této studii je sodík, který se do roku 2010 pohyboval kolem 1,3  $\mu\text{eq/g}$  (směrodatná odchylka 0,5), poté došlo skokem k výraznému nárůstu hodnot a průměr od roku 2010 do roku 2012 se zvýšil na 7,9  $\mu\text{eq/g}$  (směrodatná odchylka 1,5). Ale u sodíku není důvod, proč by se měly koncentrace v půdě tak náhle skokem zvýšit (tyto půdy nejsou přirozeně alkalické), proto je velmi pravděpodobné, že k chybě došlo kontaminací sodíkem během měření a skutečný obsah v půdách se pohybuje kolem hodnoty 1,3  $\mu\text{eq/g}$  a je konstantní na obou plochách v obou horizontech během celé doby sledování.

### 5.2.3 Vývoj obsahu dusíku a přeměn jeho forem

Na porovnání naměřeného obsahu amonných iontů ve vodném roztoku a v síranu draselném můžeme vidět, že z půd z obou povodí jezer bylo síranem extrahováno podstatně větší množství amonných iontů než vodným výluhem. Takový rozdíl u dusičnanových iontů nevidíme. Z toho můžeme usoudit, že většina amonných iontů v těchto půdách je vázána na půdní sorpční komplex, zatímco dusičnanové ionty se na půdní sorpční komplex neváží. Protože se amonné ionty váží na půdní sorpční komplex a účastní se tak kationtové výměnné kapacity, závisí jejich množství v půdě i na ostatních kationtech na půdním sorpčním komplexu vázaných a zároveň mohou sloužit jako dynamický zásobník dusíku v půdách. Rozdíl mezi koncentracemi amonných iontů zjištěnými ve vodném roztoku a v roztoku síranu v půdách v povodí Čertova i Plešného jezera (obr. 8) naznačuje, že amonné ionty na půdním sorpčním komplexu slouží jako dynamický zásobník dusíku i v těchto půdách. I přes spíše menší zastoupení na půdním sorpčním komplexu proti ostatním kationtům, jako je například vodík, hliník, nebo vápník, jsou amonné ionty v půdě velmi důležité.

Koncentrace amonných iontů v půdě by měla vypovídat o celkovém obsahu dusíku v půdě, probíhající nitrifikaci, obsahu uhlíku v půdě i souviset s asimilací dusičnanových iontů (Booth et al., 2009). Amonné ionty navázané na půdní sorpční komplex jsou k dispozici půdním organismům a rostlinám a ty je tedy mohou využít v metabolických procesech (například pro asimilaci). Naproti tomu dusičnanové ionty, pokud nejsou ihned asimilovány, jsou rychle vyplaveny z půdního profilu (Li et al., 2001).

V půdách v povodí Čertova jezera docházelo ve sledovaných parametrech obsahu dusíku (celkový dusík ve vodném výluhu, obsah dusičnanových a amonných iontů, rychlost nitrifikace a amonifikace) k fluktuacím, ale na vývoji hodnot není patrný jasný trend. Naproti tomu v půdách v povodí Plešného jezera se výrazně projevila disturbance vlivem kůrovcové kalamity. Celkový obsah dusíku ( $TN_{H_2O}$ ) naměřený v půdách v povodí Plešného jezera se pohyboval do roku 2009 v podobném rozsahu jako hodnoty pozorované v půdách v povodí Čertova jezera po celou dobu sledování (přibližně 7,1 mmol/kg, viz tab. 3 a příloha). Po roce 2009 však došlo k výraznému nárůstu koncentrací dusíku na hodnoty několikanásobně vyšší (21 mmol/kg). Zvýšení obsahu dusíku časově odpovídá průběhu kůrovcové kalamity. Huber uvádí, že po odumření stromů na území Bavorského lesa vlivem kůrovcové kalamity došlo ke zvýšení toku dusičnanových iontů a snížení jejich příjmu vegetací, přičemž maximum koncentrace dusičnanových iontů pozoroval pět let po rozpadu stromového patra a minimum příjmu dusíku rostlinami sedm let po disturbanci (Huber, 2005, Huber et al., 2004). Uvolnění organického dusíku z opadu a snížení příjmu dusíku stromy způsobilo změny v metabolismu dusíku i v půdách v povodí Plešného jezera a přispělo ke zvýšení obsahu všech sledovaných forem anorganického dusíku v půdě. Průběh zvyšování koncentrací ovšem neprobíhal shodně pro dusičnanové a amonné ionty v půdě. Koncentrace amonných iontů narostla po roce 2008 velmi prudce a od konce roku 2010 fluktuuje, zatímco obsah dusičnanových iontů se zvyšoval pozvolna a k prudkému zvýšení došlo až během roku 2010. Pozorované hodnoty jsou však značně variabilní (obr. 7, 8). Vývoj rychlosti nitrifikace svým průběhem odpovídá vývoji koncentrací dusičnanových iontů a vývoj rychlosti amonifikace do jisté míry vývoji koncentrací amonných iontů. Pozvolné, ale stupňující se zvyšování koncentrací dusičnanových iontů je ve shodě se zvyšováním rychlosti nitrifikace. Prudké zvýšení koncentrace amonných iontů částečně odpovídá vývoji amonifikace, jejíž rychlost se zvýšila už v roce 2009, ale po roce 2010 dochází zpět k výraznému snížení hodnot, které na vývoji obsahu amonných iontů není

patrné. Zpoždění nárůstu obsahu dusičnanových iontů proti obsahu amonných iontů může být způsobeno propojením metabolismu amonných a dusičnanových iontů. Uvolnění amonných iontů dekompozicí organické hmoty, které vedlo ke zvýšení koncentrace amonných iontů v půdě, se projevilo pozvolným zvýšením rychlosti nitrifikace a tím i zvýšením koncentrace dusičnanových iontů v půdě. Zdržení zvýšení koncentrace dusičnanových iontů proti nárůstu koncentrace iontů amonných může být způsobeno zadržením amonných iontů na půdním sorpčním komplexu a jejich pozvolným uvolňováním.



## 6 Závěr

Cílem této práce bylo zhodnotit, zda se na vybraných plochách v povodí ledovcových jezer projeví zotavení jezer z acidifikace na vývoji vybraných parametrů půdy a prozkoumat vliv kationtové výměnné kapacity na metabolismus dusíku. Vývoj některých parametrů ukazuje, že je v půdách v povodí Plešného jezera zotavování půd z acidifikace překryto změnami ve vegetačním krytu, které proběhly během sledované doby, konkrétně odumřením stromového patra během kůrovcové kalamity a s tím spojeným zvýšeným přísunem organické hmoty do půdy. Mírné zvýšení půdního pH na obou sledovaných plochách ukazuje na zlepšení půdních vlastností a může souviset s úbytkem depozic dusíku a síry. Snížení celkového obsahu dusíku ( $TN_{H_2O}$ ) v půdách a jeho anorganických forem (amonných a dusičnanových iontů) se však na sledovaných plochách neprojevovalo. I v kyselých lesních půdách analyzovaných v této studii se ukazuje, že metabolismus dusíku souvisí s kationtovou výměnnou kapacitou prostřednictvím amonných iontů v půdě. Současné zvýšení rychlosti nitrifikace a amonifikace a koncentrace amonných a dusičnanových iontů prokazuje souvislost metabolismu dusíku s obsahem těchto iontů v půdě, a tím i návaznost na kationtovou výměnnou kapacitu skrze obsah amonných iontů v půdě. Amonné ionty se účastní vazby na půdní sorpční komplex a měly by proto být započítány do uváděné efektivní kationtové výměnné kapacity. Současné měření kationtové výměnné kapacity a obsahu amonných iontů přítomných na půdním sorpčním komplexu nám může poskytnout nejen přesnější odhad efektivní kationtové výměnné kapacity, ale i nám dát představu o metabolismu dusíku v daném ekosystému, zejména o produkci amonných iontů.

## 7 Seznam použité literatury

Aber J. D., Melillo J. M., Nadelhoffer K. J., Pastor J., Boone R. D., 1991: Factors controlling nitrogen cycling and nitrogen saturation in northern temperate forest ecosystems. *Ecological Applications*, 1 (3): 303–315

Aber J., McDowell W., Nadelhoffer K., Magill A., Berntson G., Kamakea M., McNulty S., Currie W., Rustad L., Fernandez I., 1998: Nitrogen saturation in temperate forest ecosystems. *BioScience*, 48 (11): 921–934

Aprile F., Lorandi R., 2012: Evaluation of cation exchange capacity (CEC) in tropical soils using four different analytical methods. *Journal of Agricultural Science*: 4 (6): 278–289

Binkley D., Hart S. C., 1989: The components of nitrogen availability assessments in forest soils. *Advances in Soil Science*, 10: 58–112

Booth M. S., Stark J. M., Rastetter E., 2005: Controls on nitrogen cycling in terrestrial ecosystem: a synthetic analysis of literature data. *Ecological Monographs*, 75 (2): 139–157

Bortoluzzi E. C., Rheinheimer D., Petry C., Kaminski J., 2009: Contribution of soil constituents to the cation exchange capacity as determined by different extraction methods. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33 (3): 507–515

Brady N. C., Weil R. R., 2002: *The Nature and Properties of Soils*, thirteenth edition. Prentice Hall, New Jersey

Davidson E. A., Hart S. C., Shanks C. A., Firestone M. K., 1991: Measuring gross nitrogen mineralization, and nitrification by <sup>15</sup>N isotopic pool dilution in intact soil cores. *Journal of Soil Science*, 45 (3): 335–349

Dohrmann R., 2006: Cation exchange capacity methodology II: A modified silver–thiourea method. *Applied Clay Science*, 34: 38–46

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

Hagen-Thorn A., Callesen I., Armolaitis K., Nihlgård B., 2004: The impact of six European tree species on the chemistry of mineral topsoil in forest plantations on former agricultural land. *Forest Ecology and Management*, 195: 373–384

Haney R. L., Franzluebbers A. J., Hons F. M., Zuberer D. A., 1999: Soil C extracted with water or K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: pH effect on determination of microbial biomass. *Canadian Journal of Soil Science*, 79: 529–533

Hendershot W. H., Duquette M., 1986: A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. *Soil Science Society of America Journal*, 50 (3): 605–608

Holden A. A., Mayer K. U., Ulrich A. C., 2012: Evaluating methods for quantifying cation exchange in mildly calcareous sediments in Northern Alberta. *Applied Geochemistry*, 27: 2511–2523

Huber Ch., Baumgarten M., Göttlein A., Rotter V., 2004: Nitrogen turnover and nitrate leaching after bark beetle attack in mountainous spruce stands of the Bavarian Forest National Park. *Water, Air and Soil Pollution*, 4: 391–414

Huber Ch., 2005: Long lasting nitrate leaching after bark beetle attack in the highlands of the Bavarian Forest National Park. *Journal of Environmental Quality*, 34: 1772–1779

Kaňa J., Tahovská K., Kopáček J., 2013: Response of soil chemistry to forest dieback after bark beetle infestation. *Biogeochemistry*, 113: 369–383

Kopáček J., Vrba J., 2006: Integrated ecological research of catchment-lake ecosystems in the Bohemian Forest (Central Europe): A preface. *Biologia*, 61 (Suppl. 20): S363–S370

Li G., Han X., Huang J., Wang Ch., 2001: Dynamics of soil inorganic nitrogen in middle mountain moist evergreen broadleaf forest under different disturbance intensities in Ailao Mountain. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 14 (8): 1251–1256

MacDonald A., Dise N. B., Matzner E., Armbruster P., Gundersen P., Forsius M., 2002: Nitrogen input together with ecosystem nitrogen enrichment predict nitrate leaching from european forests. *Global Change Biology*, 8 (10): 1028–1033

Matschonat G., Vogt R., 1997: Effects of changes in pH, ionic strength, and sulphate concentration on the CEC of temperate acid forest soils. *European Journal of Soil Science*, 48: 163–171

Morford S. L., Houlton B. Z., Dahlgren R. A., 2011: Increased forest ecosystem carbon and nitrogen storage from nitrogen rich bedrock. *Nature*, 477: 78–80

Peroutková M., 2011: Změny vybraných parametrů chemismu půd v povodích šumavských jezer v období zotavování z acidifikace. Vliv těchto změn na stabilitu tamějších ekosystémů. Mgr. thesis, Faculty of Science, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic

Petrenko L. R., Berezhnyak Y. M., 2008: Soil science: Practical methods manual, methodological instruction book for the undergraduate students of agronomy and ecology. National agricultural university of Ukraine, Department of soil science & soil conservation, Kyiv: 123

Porebska G., Ostrowska A., Bozyszkowski J., 2008: Changes in the soil sorption complex of forest soils in Poland over the past 27 years. *Science of the Total Environment*, 399: 105–112

Renault P., Cazeville P., Verdier J., Lahlah J., Clara C., Favre F., 2009: Variations in the cation exchange capacity of a ferralsol supplied with vinasse, under changing aeration conditions. Comparison between CEC measuring methods. *Geoderma*, 154: 101–110

Rodriguez O. R., Galindez A. A. S., Escalona B. J. M., Rodriguez Z. F., Rodriguez M. H., Rodriguez V., Dominguez E. G., 2011: Cation extraction capacity of ammonium acetate, sodium acetate and ammonium chloride. *Interciencia*, 39 (3): 219–223

Ross D. S., Matschonat G., Skjellberg U., 2008: Cation exchange in forest soils: the need for a new perspective. *European Journal of Soil Science*, 59: 1141–1159

- Schimel J. P., Bennett J., 2004: Nitrogen mineralization: challenges of a changing paradigm. *Ecology*, 85 (3): 591–602
- Skinner M. F., Zabowski D., Harrison R., Lowe A., Xue D., 2001: Measuring the cation exchange capacity of forest soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 32 (11 & 12): 1751–1764
- Ste-Marie C., Paré D., 1999: Soil, pH and N availability effects on net nitrification in the forest floors of a range of boreal forest stands. *Soil Biology and Biochemistry*, 31 (11): 1579–1589
- Svoboda M., Matějka K., Kopáček J., 2006: Biomass and element pools of understory vegetation in the catchments of Čertovo Lake and Plešné Lake in the Bohemian Forest. *Biologia*, 61 (Suppl. 20): S509–S521
- Thomas G. W., 1982: Exchangeable Cations. In Page et al., *Methods of soil analysis*, part 2: 40–41
- Vance E. D., Brookes P. C., Jenkinson D. S., 1987: An extraction method for measuring soil microbial biomass C. *Soil Biology and Biochemistry*, 19 (6): 703–707
- Veselý J., Almquist-Jacobson H., Miller L. M., Norton S. A., Appleby P., Dixit A. S., Smol J. P., 1993: The history and impact of air pollution at Čertovo Lake, southwestern Czech Republic. *Journal of Paleolimnology*, 8 (3): 211–231
- Vrba J., Kopáček J., Fott J., Kohout L., Nedbalova L., Pražáková M., Soldán T., Schaumburg J., 2003: Long-term studies (1871–2000) on acidification and recovery of lakes in the Bohemian Forest (central Europe). *The Science of the Total Environment*, 310: 73–85
- Zhu W. X., Carreiro M. M., 1999: Chemoautotrophic nitrification in acidic forest soils along an urban-to-rural transect. *Soil Biology and Biochemistry*, 31 (8): 1091–1100

## Příloha

	PI O									
	2008	2009	2010	2011	2012	2008	2009	2010	2011	2012
pH KCl	2.62	2.90	2.92	2.95	2.86	0.18	0.18	0.09	0.09	0.09
Hex [µeq/g]	120.00	64.67	72.43	49.24	67.19	9.08	9.08	26.02	7.99	20.10
Al3+ [µeq/g]	40.53	14.58	14.02	17.76	24.19	8.62	8.62	6.89	3.93	7.94
BC [µeq/g]	118.27	167.08	189.59	193.07	198.64	66.61	66.61	21.53	30.55	44.86
KVK [µeq/g]	278.80	269.67	266.99	260.07	290.02	22.71	22.71	46.27	27.14	57.12
TN [mg/kg] v H2O	65.20	173.38	194.24	127.67	126.17	69.68	69.68	55.22	74.67	45.94
NO3-N v H2O [mg/kg]	3.84	10.37	16.36	39.44	43.75	8.00	8.00	19.57	26.19	38.25
NH4-N v H2O [mg/kg]	11.51	53.08	62.04	39.92	42.23	26.91	26.91	13.53	20.71	17.49
NO3-N v K2SO4 [mg/kg]	2.98	8.14	13.43	30.18	31.48	6.17	6.17	17.30	22.28	22.76
NH4-N v K2SO4 [mg/kg]	79.12	310.49	314.49	164.04	134.06	63.62	63.62	77.49	108.06	134.06
rychlost nitrifikace [µg/g/den]	0.18	0.58	0.83	1.81	2.95	0.95	0.95	1.04	1.31	1.57
rychlost amonifikace [µg/g/den]	3.19	6.58	5.63	0	1.86	1.86	1.86	1.83	9.56	1.98

	PI A									
	2008	2009	2010	2011	2012	2008	2009	2010	2011	2012
pH KCl	2.36	2.39	2.57	2.62	2.62	0.11	0.11	0.07	0.06	0.09
Hex [µeq/g]	166.80	117.00	110.14	80.73	90.51	14.08	14.08	31.25	7.69	19.01
Al3+ [µeq/g]	74.84	56.58	55.05	36.12	39.34	13.48	13.48	7.23	7.11	11.32
BC [µeq/g]	108.48	131.23	130.39	156.89	192.77	53.29	53.29	27.80	32.95	37.55
KVK [µeq/g]	350.12	325.10	281.82	273.74	322.63	13.32	13.32	51.38	31.00	24.17
TN [mg/kg] v H2O	53.60	137.25	138.50	109.17	96.60	52.64	52.64	13.77	63.65	45.06
NO3-N v H2O [mg/kg]	3.20	7.29	15.55	33.51	33.32	5.45	5.45	18.66	24.66	33.32
NH4-N v H2O [mg/kg]	4.80	28.86	32.29	28.23	17.62	18.54	18.54	7.87	19.58	17.62
NO3-N v K2SO4 [mg/kg]	2.37	5.39	14.31	25.43	17.02	3.16	3.16	18.29	15.82	24.83
NH4-N v K2SO4 [mg/kg]	69.51	369.66	403.81	190.56	225.88	101.50	101.50	81.72	135.56	127.03
rychlost nitrifikace [µg/g/den]	0.04	0.15	0.57	1.44	2.4	0.24	0.24	0.69	1.16	1.49
rychlost amonifikace [µg/g/den]	2.43	4.45	2.24	0.57	0.56	0.65	0.65	1.44	5.22	1.04

## Ct 0

	2008	2009	2010	2011	2012
pH KCl	2.57	2.54	2.62	2.64	2.70
Hex [µeq/g]	115.00	107.00	97.88	93.04	95.02
Al3+ [µeq/g]	43.60	39.75	40.14	39.10	37.61
BC [µeq/g]	98.49	118.67	118.26	104.47	117.17
KVK [µeq/g]	257.59	265.41	256.28	236.61	249.81
TN [mg/kg] v H2O	76.90	89.89	81.00	66.67	51.33
NO3-N v H2O [mg/kg]	18.21	10.15	12.64	12.60	19.94
NH4-N v H2O [mg/kg]	17.28	10.09	13.42	11.85	13.67
NO3-N v K2SO4 [mg/kg]	9.92	10.64	11.00	12.90	13.48
NH4-N v K2SO4 [mg/kg]	55.55	75.73	73.43	72.13	70.46
rychlost nitrifikace [µg/g/den]	1.61	1.28	1.55	2.35	1.39
rychlost amonifikace [µg/g/den]	4.68	5.24	4.42	4.62	5.07

## Ct A

	2008	2009	2010	2011	2012
pH KCl	2.43	2.37	2.44	2.49	2.59
Hex [µeq/g]	148.90	143.11	147.38	134.76	135.33
Al3+ [µeq/g]	95.13	81.11	81.59	71.67	68.42
BC [µeq/g]	72.54	99.67	91.10	84.39	92.54
KVK [µeq/g]	316.57	323.89	320.06	290.81	296.29
TN [mg/kg] v H2O	60.00	84.56	78.31	63.00	40.33
NO3-N v H2O [mg/kg]	10.69	11.37	13.21	12.71	13.13
NH4-N v H2O [mg/kg]	4.92	4.50	6.79	6.93	5.39
NO3-N v K2SO4 [mg/kg]	5.21	9.96	11.78	12.76	9.76
NH4-N v K2SO4 [mg/kg]	23.15	40.36	35.24	46.94	35.00
rychlost nitrifikace [µg/g/den]	0.86	1.26	1.27	1.56	1.05
rychlost amonifikace [µg/g/den]	1.96	2.31	1.26	3.38	1.92