



Pedagogická
fakulta
Faculty
of Education

Jihočeská univerzita
v Českých Budějovicích
University of South Bohemia
in České Budějovice

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Pedagogická fakulta
Katedra aplikované chemie

Bakalářská práce

Dostupnost fosforu v půdách povodí acidifikovaných šumavských jezer

Vypracoval: Patricie Číslaková
Vedoucí práce: Kaňa Jiří, RNDr. Ph.D.

České Budějovice 2016

Prohlášení

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 - v úpravě vzniklé vypuštěním vyznačených částí archivovaných Pedagogickou fakultou 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 15. dubna 2016

.....

Abstrakt

Práce je zaměřena na zjištění dostupnosti fosforu v půdách povodí acidifikovaných šumavských jezer prostřednictvím extrakční metody Mehlich III. Porovnává výsledky ze vzorků půd, odebraných v roce 2010 z povodí Čertova a Plešného jezera a vyhodnocuje vhodnost této extrakční metody pro stanovení dostupnosti fosforu v tanních půdách.

Klíčová slova

Fosfor, Mehlich III., extrakce, formy fosforu

Abstract

The thesis focuses on the availability of phosphorus in soils basin acidified lakes in Šumava by Mehlich III extraction method. Compares the measured results of soil samples, collected in 2010 from the watersheds of Čertovo and Plešné Lake and evaluates the suitability of this extraction method for the determination of phosphorus availability in acidified forest soils.

Key words

Phosphorus, Mehlich III, extraction, forms of phosphorus

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému školiteli, Jiřímu Kaňovi, za umožnění práce na hydrobiologickém ústavu, za jeho rady, trpělivost a velikou pomoc. Dále bych ráda poděkovala všem pracovníkům hydrobiologického ústavu za vytvoření velice přátelské atmosféry a také celé své rodině za to, že mě vždy podporovali a byli mou oporou i během celého mého studia.

OBSAH

1 Úvod.....	1
2 Literární rešerše.....	2
2. 1 Charakteristika fosforu.....	2
2. 2 Formy půdního fosforu	3
2. 3 Dostupnost fosforu pro rostliny a mikroorganismy	5
2. 4 Stanovení různých forem P v půdě	5
3 Materiály a metody	8
3. 1 Zkoumané lokality	8
3. 2 Odběr vzorků.....	8
3. 3 Chemické analýzy	10
3. 3. 1 Statistické zpracování dat	11
4 Výsledky	12
4. 1 Zavedení metody Mehlich III	12
4. 2 Obsah P v půdách povodí šumavských jezer	13
5 Diskuze	17
6 Závěr.....	20
7 Seznam použité literatury	21

Seznam zkratk

CTČertovo jezero

PLPlešné jezero

TPCelkový fosfor

P_{ox}P stanovený ve šřavelanovém (oxalátovém) výluhu

SRP_{ox}Rozpuštěný reaktivní P stanovený ve šřavelanovém výluhu

P_{M3}P stanovený po extrakci činidlem Mehlich III

TP_{H2O} P stanovený ve vodném výluhu

SRP_{H2O}..... Rozpuštěný reaktivní P ve vodném výluhu z čerstvých vlhkých půd

SRP_{H2O-D}.....Rozpuštěný reaktivní P ve vodném výluhu ze sušených půd

TCCelkový uhlík

TN.....Celkový dusík

Fe_{ox} Fe stanovený ve šřavelanovém výluhu

Al_{ox} Al stanovený ve šřavelanovém výluhu

1 ÚVOD

Fosfor je jedním z nejdůležitějších biogenních prvků. V půdě se vyskytuje v mnoha formách, avšak ne všechny jsou dostupné pro rostliny a mikroorganismy. Z hlediska obsahu a dostupnosti fosforu jsou dlouhodobě zkoumány i půdy v povodích šumavských jezer, zotavujících se z antropogenní acidifikace (Vrba a kol., 2003). Vlastnosti těchto půd v povodí ovlivňují chemismus horských jezer. Půdy v povodí jsou důležitým zdrojem P pro jezera. Dostupnost půdního fosforu je dána zejména formou jeho výskytu. Pro stanovení jednotlivých forem se používá celá řada extrakčních metod, chybí však dostatečné srovnání výsledků poskytovaných těmito metodami, což znesnadňuje jejich interpretaci. Jednou z metod stanovení dostupnosti P je extrakce podle Mehlicha III, používaná zejména v zemědělské praxi. V acidifikovaných lesních půdách povodí šumavských jezer tato extrakce provedena nebyla. Cílem této práce proto bylo:

1. Zavést metodu extrakce P podle Mehlicha III a stanovit prostřednictvím této metody dostupnost fosforu v půdách povodí Čertova a Plešného jezera.
2. Zhodnotit použitelnost této extrakční metody pro acidifikované lesní půdy povodí šumavských jezer.

2 LITERÁRNÍ REŠERŠE

2.1 CHARAKTERISTIKA FOSFORU

Fosfor je prvkem, na jehož množství a přístupnosti v půdě závisí růst rostlin a jejich produktivita. Často bývá limitující živinou (Šimek, 2003). Spolu s dalšími živinami vstupuje do biosféry prostřednictvím kořenových systémů rostlin, kde je prvek absorbován ve formě orthofosforečnanů (Bucher, 2007). S obsahem asi 0,1 % je 12. nejrozšířenějším prvkem zemské kůry (Welz a kol., 2009), kde je ho obsaženo zhruba 10^{15} kg. Fosfor je také důležitou složkou významných biomolekul jako je adenosindifosfát (ADP), adenosintrifosfát (ATP), ribonukleová (RNA) a deoxyribonukleová (DNA) kyselina a dalších významných látek (Šimek, 2003).

Fosfor se vyskytuje v řadě mineralů. Nejvíce fosforu je přítomno ve formě *apatitu*, který rozlišujeme podle složení na fluoroapatit $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$ nebo hydroxyapatit $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$. Apatit má různé zbarvení: bezbarvé, žlutozelené, olejově zelené až do fialova a čiré (Šimek, 2003). Mezi další významné minerály obsahující P patří například *variscit* $[\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ a *strengit* $[\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (Pitter, 1999).

Cyklus fosforu se dělí na dva procesy, geochemický a biologický, kdy oba uvedené procesy řídí dostupnost fosforu v půdě (Cross a Schlesinger, 1995). Mezi biologické procesy patří například mineralizace. Na mineralizaci organicky vázaného fosforu se podílí mikroorganismy, které hrají významnou roli v cyklu a biologické dostupnosti fosforu (Achat a kol., 2010). Biologický proces je řízen bakteriemi, houbovým rozkladem, imobilizací a mineralizací (Smolík, 1957). Odhaduje se, že na rozpouštění anorganických sloučenin P se podílí 10 % druhů mikroorganismů, především rhizosférické bakterie rodu *Bacillus*, *Micrococcus*, *Mycobacterium* a *Pseudomonas* (Šimek, 2003).

Významnou roli v cyklu fosforu hraje zvětrávání. Zvětrávání je půdotvorný proces, který probíhá v horní části zemské kůry a zahrnuje rozpouštění mineralů, srážení amorfních oxidů a hydroxidů a produkci sekundárních mineralů (Bricker a kol., 1994; Šimek, 2003). Dělíme ho na 3 typy: fyzikální, chemické a biologické (Bricker a kol., 1994). Na fyzikální zvětrávání má vliv teplo, voda a vítr. Vítr přenáší drobné částice uvolněné při pukání hornin (Smolík, 1957). Chemické zvětrávání ovlivňuje voda a látky v ní obsažené jako jsou například slabé kyseliny (CO_2), organické kyseliny (malonová, jantarová a salicylová) a silné kyseliny (dusičná a sírová). Při chemickém zvětrávání se přerušují, nebo dokonale zničí minerální mřížky a dojde k rozpouštění mineralů, přičemž

přítomnost organických ligandů tento proces urychluje (Psenner a Catalan, 1994). Tento typ zvětrávání v ekosystému probíhá ve formě rozpouštění, oxidace, redukce, hydratace a hydrolyzy (Pelíšek, 1964). Biologické zvětrávání způsobují živé organismy, což jsou například bakterie, plísně, řasy, lišejníky, mechy (Smolík, 1957).

Všechny tyto typy zvětrávání rozhodují o množství P v půdě. To znamená, že více fosforu se vyskytuje v málo zvětralých, mladých půdách a méně v silně zvětralých, starých nebo písčitých půdách (Šimek, 2003).

Cyklus P může být ovlivněn i člověkem a to produkcí řady výrobků, těžbou fosforečných minerálů nebo zemědělstvím. Významné ovlivnění obsahu fosforu v půdě představuje hnojení fosforečnými hnojivy (Šimek, 2003; Dumas a kol., 2011). Tato hnojiva se převážně aplikují ve větších dávkách, než plodiny potřebují, protože po vnesení rozpustných sloučenin fosforu do půdy dochází k tomu, že většina P je fixována chemickými i fyzikálními mechanismy do nerozpustných sloučenin (Šimek, 2003).

Méně důležitým zdrojem P pro půdu je atmosférická depozice. Fosfor se v atmosféře vyskytuje jen ve velmi malém množství a to ve formě prachových částic. V Evropě průměrná atmosférická depozice P činí $0,1 - 0,5 \text{ kg P} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ (Šimek, 2003).

Půdy jsou také významným zdrojem P pro povrchové vody. Jejich význam je zásadní zejména v povodích s minimálním vlivem člověka, což je příklad i šumavských jezer (Kopáček a kol., 2004; Kaňa a Kopáček, 2006). Fosfor v povrchových vodách je úzce spjat s pojmem trofie (neboli úživnost), která je dána množstvím této živiny ve vodě (Hartman a kol., 1998). Podle obsahu P rozlišujeme následující stupně trofie: oligotrofie, kdy je celkového P méně než 10 mg/l , mezotrofie ($10 - 30 \text{ mg/l}$), eutrofie ($30 - 100 \text{ mg/l}$) a hypertrofie ($>100 \text{ mg/l}$) (Smith a kol., 1999). Zvýšený přísun P do povrchových vod může mít za následek nežádoucí eutrofizaci. Je to jev, kdy díky nadměrnému přísunu fosforu dochází k neomezenému množení řas a sinic. V důsledku zmíněného množení nastává rozklad organických látek a snížení koncentrace rozpuštěného kyslíku ve vodě. Nedostatek kyslíku ve vodě vede k úhynu ryb a jiných vodních organismů (Šimek, 2003).

2. 2 FORMY PŮDNÍHO FOSFORU

Fosfor je v půdě přítomen ve formě organické a anorganické. Obě formy jsou důležité pro rostliny jako zdroj tohoto prvku (Brady, 1990). Ve formě organických sloučenin se v půdě vyskytuje $30 - 50 \%$ z celkového fosforu, kdy zdrojem jsou především odumřelé buňky, zbytky mikroorganismů, rostlin, půdních živočichů a další látky, které jsou

organismy uvolňované do půdy (Šimek, 2003). Organický fosfor je důležitou součástí biochemických cyklů půdy. V půdě je klasifikován do několika funkčních tříd, jako jsou fosfátové estery, fosfonáty a organické polyfosfáty. Příkladem fosfátového monoesteru je například D-Glukoza-6-fosfát, fosfonátu je to například 2-aminoethylfosfonová kyselina a organického polyfosfátu Adenosin-5'-trifosfát (Turner a kol., 2005).

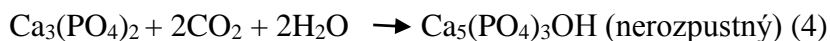
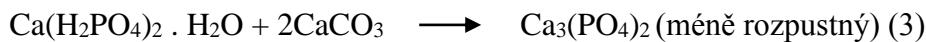
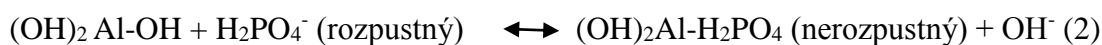
Fosfor se v anorganické formě kromě uvedených mineralů P vyskytuje ve formě fosforečnanů, které jsou v kyselých půdách adsorbovány na oxidy Fe a Al, v zásaditých na Ca minerály (Brady a Weil, 2002). Adsorpce fosforečnanů na Al a Fe oxidy obvykle stoupá s klesajícím pH a řídí rozpustnost, či mobilitu P v půdě a sedimentech (Hingston a kol., 1977; Sample a kol., 1980). Anionty PO_4^{3-} se mohou vázat na povrchu oxidů Al tvorbou iontových párů nebo výměnou ligandů s povrchovými hydroxidy. Koncentrace Al, Fe a Ca oxidů určují schopnost horizontů vázat PO_4^{3-} (Goldberg a kol., 1996). Proces sorpce je vyjádřen jako vazba P z roztoku na částice a je možné ho popisovat tzv. fosforečnanovou sorpční kapacitou, která je charakterizována maximálním množstvím fosforu, které se může navázat na dané množství půdy, a je dána počtem míst na částicích, na které se P může vázat. Tato místa jsou tvořena hlavně nerozpustnými oxidy Al, Fe a Mn (Brady a Weil, 2002). Sorpční proces je součástí fosforečnanového pufrčního mechanismu, který zajišťuje, že částice jsou schopny vyrovnávat změny koncentrací P v roztoku (Froelich, 1988). Jestliže dojde ke zvýšení nebo naopak ke snížení koncentrace v roztoku, po určitém čase se ustaví rovnovážná koncentrace P a to v důsledku adsorpce či desorpce P na půdních částicích (Froelich, 1988).

Stevenson (1986) rozděluje anorganické fosforečnany do několika skupin:

1. Slabě adsorbované anorganické fosforečnany na povrchu půdních částic.
2. Málo rozpustné nebo nerozpustné fosforečnany vápníku v alkalických půdách a železa a hliníku v kyselých půdách.
3. Silně adsorbované hydratovanými oxidy hliníku a železa.
4. Fosforečnany fixované hlinitokřemičitany.

Rozpustnost fosforečných iontů ovlivňuje mnoho faktorů, jako je například proces sorpce/desorpce a srážení/rozpuštění fosforečnanů. Například srážení probíhá u P s ionty Fe^{3+} , Al^{3+} a Mn^{3+} v kyselých půdách a v alkalických půdách s CaCO_3 (Brady a Weil, 2002).

Příkladem tvorby nerozpustných fosforečnanů jsou reakce 1-4 (Šimek a Cooper, 2004):



2. 3 DOSTUPNOST FOSFORU PRO ROSTLINY A MIKROORGANISMY

Mikroorganismy a rostliny přijímají P po mineralizaci ve formě fosforečnanových iontů (Sutter a kol., 2012). Mikroorganismy hrají důležitou roli při získávání P, podílí se na jeho biologickém cyklu v půdě a přispívají k uvolňování fosfátů, který je následně k dispozici. Význam role mikrobiálních procesů se však snižuje s hloubkou půdy (Achat a kol., 2012). K uvolňování fosfátu dochází kromě mineralizace organického P i rozpouštěním anorganických forem, např. sraženin P a P adsorbovaného na Al a Fe (Richardson, 2001). Spohn a Kuzyakov (2013) uvádějí, že mikroorganismy někdy uvolní fosfor z organické formy, protože potřebují uhlík pro tvorbu biomasy. Fosfor je poté k dispozici pro rostliny a mikroorganismy, které ho přijímají z půdního roztoku právě ve formě fosforečnanových iontů (H_2PO_4 , PO_4^{2-} nebo PO_4^{3-}). Formy těchto iontů v půdě určuje pH (Šimek a Cooper, 2004). Při $\text{pH} < 7,2$ převládá forma H_2PO_4^- , kdežto při $\text{pH} > 7,2$ je fosfor přítomen ve formě HPO_4^{2-} . Ve většině půd převažuje $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ a je nejčastější formou přijímanou rostlinami (Šimek, 2003). Aby se dosáhlo lepší přijatelnosti P pro rostliny a mikroorganismy, upravuje se pH kyselých půd vápněním a naopak alkalických půd okyselením (Sharpley, 1995).

2. 4 STANOVENÍ RŮZNÝCH FOREM P V PŮDĚ

Pro stanovení jednotlivých frakcí půdního fosforu bylo vyvinuto mnoho extrakčních metod. Při studiu acidifikovaných horských půd (Kaňa a Kopáček, 2006; Kaňa a kol., 2011; Kaňa a kol., 2013) byly nejčastěji stanovovány tyto frakce půdního fosforu:

Celkový fosfor (TP): Stanoví se po mineralizaci pevného půdního vzorku HNO_3 a HClO_4 . Jedná se o celkové množství P, které se v půdě vyskytuje, ale neříká nic o formě, v jaké se P v dané půdě nalézají. (Stanovení viz kap. 3.3)

Výluhem pomocí ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) se stanoví *oxalátem (šřavelanem) vyluhovatelný fosfor*. Je to forma P adsorbována na hydroxidy a oxidy Fe a Al, které vážou tento prvek (Paulter a Simps., 2000), (Stanovení viz kap. 3.3).

Po mineralizaci výluhu HNO_3 a HClO_4 (stejným způsobem jako při stanovení TP) je stanoven *celkový oxalátem vyluhovatelný fosfor (P_{ox})*, jeho *rozpuštěná reaktivní frakce (SRP_{ox})* se stanovuje ve výluhu bez mineralizace. Podobná frakce fosforu jako P_{ox} je stanovena i po výluhu citrát-dithionanovým činidlem (Novák a kol., 2000).

Informaci o obsahu nejmobilnější formy P v půdě získáme extrakcí čerstvého vzorku destilovanou vodou. Ve vodném výluhu lze stanovit jak *celkový fosfor ve vodném výluhu (TP_{H_2O})*, tak i jeho *rozpuštěnou reaktivní formu (SRP_{H_2O})*. Jako SRP_{H_2O} jsou stanoveny zejména okamžitě dostupné rozpuštěné fosforečnany. Prostřednictvím tohoto stanovení můžeme zjistit i množství P, které se z půd běžnými srážkami uvolňuje do povrchových vod (Fuhrman a kol., 2005), (Stanovení viz kap. 3.3).

Jednou z metod používanou pro stanovení dostupného P je extrakce podle Mehlicha. Řadí se mezi extrakční metody, které se využívají pro testování zemědělských půd ke stanovení prvků přijatelných pro rostliny (Mehlich, 1984; Hanč a kol., 2009). Princip metody podle *Mehlicha III* je poměrně jednoduchý (viz kap. Materiály a metody), a proto je hojně využíván zejména ve Spojených státech a Kanadě (Buondonno a kol., 1992). Extrakční činidlo se skládá z 65% HNO_3 , fluoridu amonného, dusičnanu amonného, kyseliny ethylendiamintetraoctové a z koncentrované kyseliny octové. Díky přítomnosti kyseliny octové, která je zodpovědná za kyselou vlastnost tohoto činidla (pH 3), má činidlo vyšší extrakční sílu (Monterroso a kol., 1999).

Dalšími běžně užívanými metodami jsou například *metoda podle Olsena*, která je též ukazatelem dostupného P pro rostliny. Této extrakce se využívá zejména v zemědělství. Principem je extrakce prostřednictvím NaHCO_3 (Olsen a kol., 1954).

Existují i metody na stanovení organicky vázaného P jako je metoda podle Bowmana (1989). Pro získání ještě podrobnějších informací o zastoupení konkrétních forem P byly

vyvinuty různé **frakcionace** například: Chang a Jackson (1957), Williams a kol. (1971), Hieltjes a Lijklema (1980), Psenner a Pucsko (1988) a Golterman (1996), které mohou rozdělit P do různých skupin podle rozpustnosti nebo reaktivity (Jan a kol., 2012).

Matějčková (2012) prováděla v půdách povodí šumavských jezer frakcionaci podle Psennera a Pucsko (1988). Ta probíhá obvykle v 5 krocích (Jan a kol., 2012), které jsou uvedeny v Tab. I.

Tab. I: Vlastnosti a typy P při frakcionaci podle Psennera Pucsko (1988)

Frakce	Typ extrahovaného P	Vlastnosti P
<i>BD</i>	Redoxně labilní P	P vázaný zejména na FeOH
<i>H₂O</i>	Volný P	P volně vázaný
<i>NaOH</i>	Anorganický P (neapatitový)	P vázaný na oxidy a hydroxidy Al
<i>HCl</i>	P uvolněný rozpuštěním oxidů kovů a apatitový P	P vázaný na sloučeniny CaCO ₃ a apatit
<i>Zbytek P po mineralizaci</i>	Organický P	Zbytek P, který není uvolněn předchozími extrakčními činidly.

Obecně jsou frakcionace založené na postupné extrakci vzorku pomocí extrakčních činidel, při níž dochází k extrakci části celkového P s postupně klesající reaktivností. Extrakční činidla jsou vybírána tak, aby docházelo ke zvýšení jejich schopnosti reagovat se vzorkem a schopnosti vyluhovat P (Chang a Jackson, 1957; Abdel-Satar a Sayed, 2010).

3 MATERIÁLY A METODY

3.1 ZKOUMANÉ LOKALITY

Povodí Plešného jezera (PL) se vyskytuje na Šumavě v nadmořské výšce 1090 m.n.m., v oblasti 48° 47' severní šířky a 13° 52' východní délky. Jeho povodí se rozkládá na ploše 66,6 ha, včetně jezerní oblasti 7,5 ha a půdy v okolí jsou tvořeny převážně podzolem (Veselý, 1994; Kopáček a kol., 1998b).

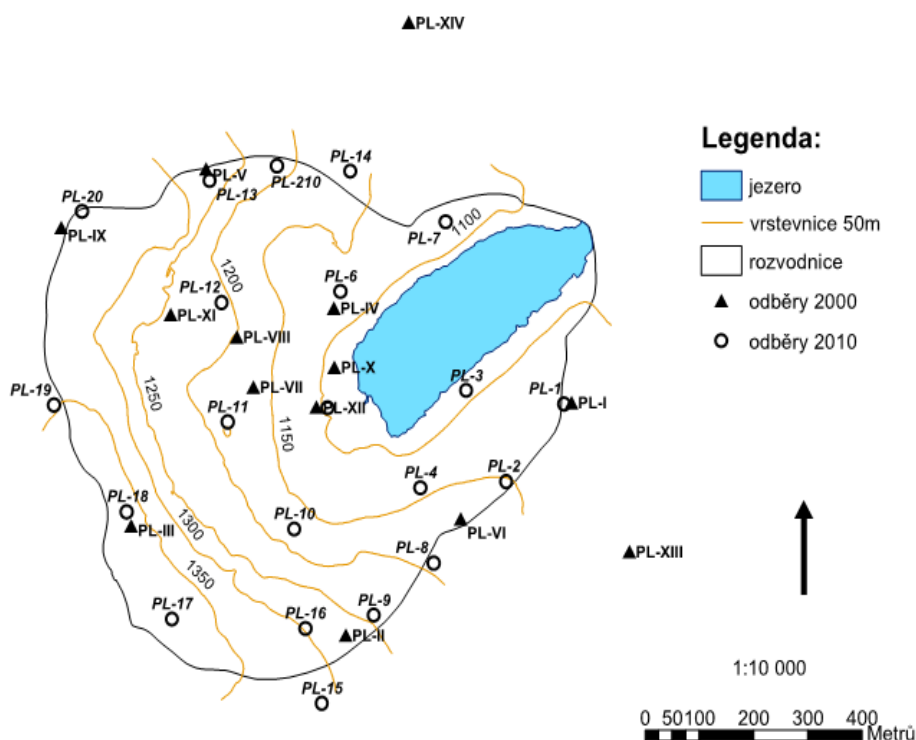
Povodí Čertova jezera (CT) se nachází na Šumavě v nadmořské výšce 1030 m.n.m. a je situováno v oblasti 49° 10' severní šířky a 13° 11' východní délky. Povodí se rozkládá na ploše 87,5 ha včetně jezerní oblasti, která zabírá 10,3 ha (Veselý, 1994). Většina půd kolem povodí je pokryta tenkou vrstvou lesního humusu a jsou tvořeny kyselými podzoly s nízkou úrovní Ca a K (Veselý a kol., 1993).

3.2 ODBĚR VZORKŮ

Vzorky půd z povodí CT a PL byly odebrány podle metody uváděné v Kopáček a kol. (2002a, b). Nejprve byly vykopány sondy o rozměrech přibližně 0,5 m x 0,5 m, všechny rozměry sondy byly zaznamenány. V roce 2000 – 2001 byla v kopaných sondách odebrána všechna půda z jednotlivých půdních horizontů (O – opad, A – humus a všechny existující odlišitelné minerální horizonty) a v roce 2010 byla odebrána veškerá půda z horizontů O a A. Umístění kopaných sond je znázorněno na Obr. 1 a Obr. 2. Jednotlivé parametry půd jsou zaznamenány v Tab. II.

Tab. II: Vybrané parametry půd povodí Čertova (CT) a Plešného (PL) jezera (pH_{H2O}: pH vodného výluhu, pH_{CaCl2}: pH v extraktu 0,01 M CaCl₂, TC: celkový uhlík, TN: celkový dusík, Alox: oxalátem vyluhovatelný hliník, Fe_{ox}: oxalátem vyluhovatelné železo. Písmena O a A jsou horizonty půd

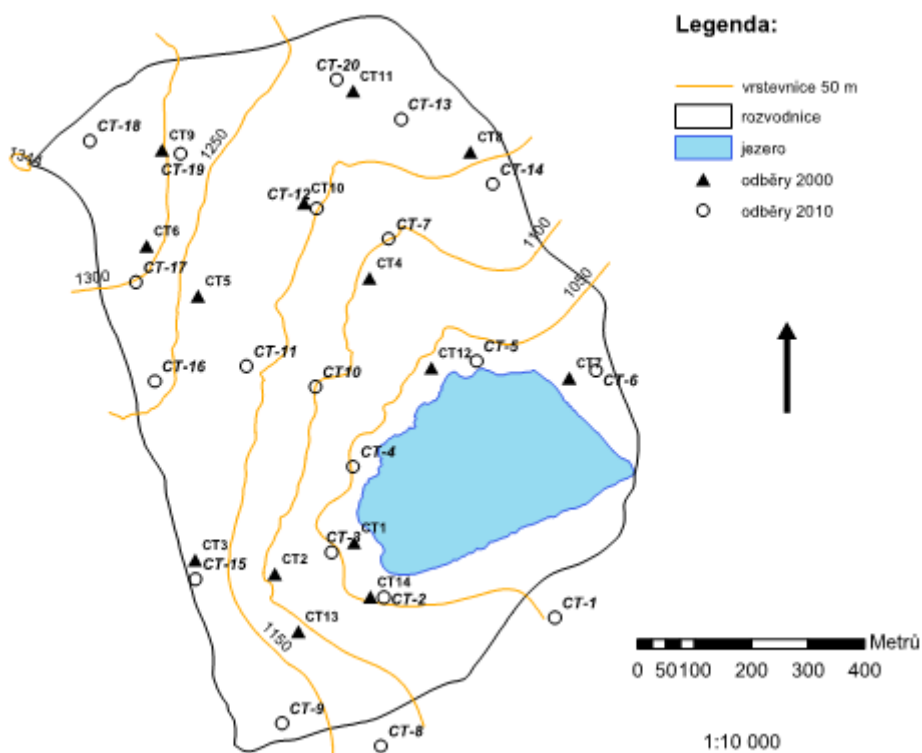
		CT-O	CT-A	PL-O	PL-A
Ztráta žiháním	%	87±6,5	67±6,5	87±6,3	65±15,5
Hloubka	Cm	4,8±1,8	11,4±2,2	5,8±1,8	12,8±6,0
půda < 2mm	kg.m ⁻²	3,2±1,5	12,4±3,9	3,7±2,1	13,2±10,8
pH_{H2O}		3,7±0,2	3,6±0,2	3,7±0,2	3,5±0,2
pH_{CaCl2}		3,1±0,3	3,0±0,3	3,2±0,2	2,9±0,2
TC	mol.kg ⁻¹	39,8±3,3	30,1±3,3	39,1±3,5	29,7±7,1
TN	mol.kg ⁻¹	1,5±0,1	1,2±0,1	1,4±0,1	1,1±0,2
Al_{ox}	mmol.kg ⁻¹	75±45,1	180±43,9	63±75	114±89
Fe_{ox}	mmol.kg ⁻¹	32±13,1	96±12,8	28,4±8,7	35,0±16,5



Obr. 1: Povodí PL s označenými místy odběrů vzorků půdy z povodí v letech 2000 a 2010 (autor: Jan Turek)

Úprava půdních vzorků pro chemické rozbory byla prováděna podle normy ČSN ISO 11464 (Zbíral, 2002). Půda byla po jednotlivých horizontech zvážena, poté sušena

na vzduchu mezi dvěma listy filtračního papíru po dobu přibližně tří týdnů při pokojových teplotách. Dále byla proseta přes 2 mm síto, tak byly odděleny větší částice skeletu. Chemické analýzy půd byly prováděny v sušené jemnozemi (frakce půdy < 2 mm), část analýz pak v jemnozemi namleté v kulovém mlýně.



Obr. 2: Povodí CT s označenými místy odběrů vzorků půdy z povodí v letech 2000 a 2010 (autor: Jan Turek)

3.3 CHEMICKÉ ANALÝZY

Celkový P (TP) byl stanoven po mineralizaci 20 – 50 mg mleté půdy (0,5 ml HNO₃ při 115 °C, 1 ml HClO₄ při 170 °C 2 hodiny) a hydrolýze (20 ml H₂O při 100 °C po dobu 1 hodiny). Koncentrace fosforu byla stanovena kolorimetricky (Kopáček a kol., 2001). Stanovení *celkového oxalátem vyluhovatelného P (P_{ox})* bylo provedeno pomocí šřavelanového výluhu (0,2M H₂C₂O₄ a 0,2M (NH₄)C₂O₄ o výsledném pH 3) ve třech krocích. Po extrakci, centrifugaci (30 min, 4 000 otáček) a filtraci vzorku přes skleněný filtr (Macherey-Nagel o porozitě 0,4 μm) byly 2 ml extraktu mineralizovány pomocí HNO₃ a HClO₄. Koncentrace P byla stanovena kolorimetrickou absorpční spektrofotometrií

jako při stanovení TP (Kopáček a kol., 2001). V oxalátovém výluhu byl dále stanoven *reaktivní rozpuštěný P* (SRP_{ox}) kolorimetricky metodou podle Wolfa a Bakera (1990).

Extrakce P ve vodném výluhu byla provedena z čerstvých, přirozeně vlhkých vzorků půd v poměru 1:10 (půda: voda) po dobu 1 hodiny. Po centrifugaci a přefiltrování vzorků přes skleněný filtr o porozitě 0,4 μm byl v extraktu stanoven jak *celkový P ve vodném výluhu* (TP_{H_2O}), tak *i rozpuštěný reaktivní P* (SRP_{H_2O}). TP_{H_2O} byl stanoven kolorimetricky po mineralizaci s HClO_4 (Kopáček a Hejzlar, 1991). Rozpuštěná reaktivná forma ve vodných extraktech byla po filtraci vzorků přes filtry Whatman GF/C kolorimetricky měřena pomocí průtokového injekčního analyzáru FIA Star 5027 Sampler, 5012 Analyzer a 5042 Detector (Foss Tecator, Hoganas, Švédsko) (Shaw a kol., 1988).

Stanovení P podle Mehlicha III (P_{M3}) (Mehlich, 1984) bylo provedeno extrakcí sušené jemnozeme po dobu 5 min (při třepání) činidlem Mehlich III (0,2 M CH_3COOH , 0,25 M NH_4NO_3 , 0,015 M NH_4F , 0,013 M HNO_3 a 0,001 M EDTA) v poměru 1:10. Po odstředění a přefiltrování extraktů byl stanoven reaktivní rozpuštěný P absorpční spektroskopií při vlnové délce 889 nm. Kalibrační křivka byla stanovena změřením intenzity modrého zbarvení (fosfomolybdenanová modř) absorpční spektrofotometrií při vlnové délce 889 nm (2 cm kyveta) v roztocích činidla Mehlich III o koncentraci SRP 0; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,5; 5,0 a 7,5 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. Závislost stanovených koncentrací P na době extrakce činidlem Mehlich III byla stanovena extrakcí 6 vybraných půdních vzorků činidlem Mehlich III v poměru 1:10, s trváním extrakce po dobu 5, 10, 30, 60 a 120 minut.

Stanovení P z vodného výluhu sušených půd (SRP_{H_2O-D}) bylo provedeno stejným způsobem jako extrakce metodou Mehlich III, avšak místo činidla Mehlich III byla použita deionizovaná voda.

Všechna prezentovaná data o chemismu půd se vztahují k sušině ve frakci < 2 mm.

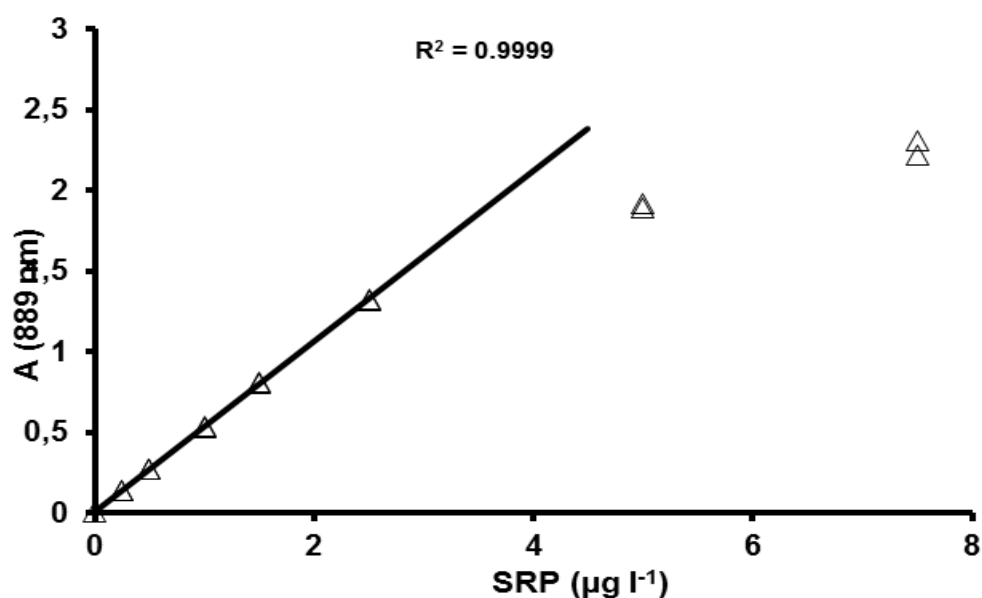
3. 3. 1 STATISTICKÉ ZPRACOVÁNÍ DAT

Rozdíly v půdních parametrech mezi povodími byly testovány neparametrickým Mann - Whitney U testem s použitím softwaru STATSTICA™ 9.

4 VÝSLEDKY

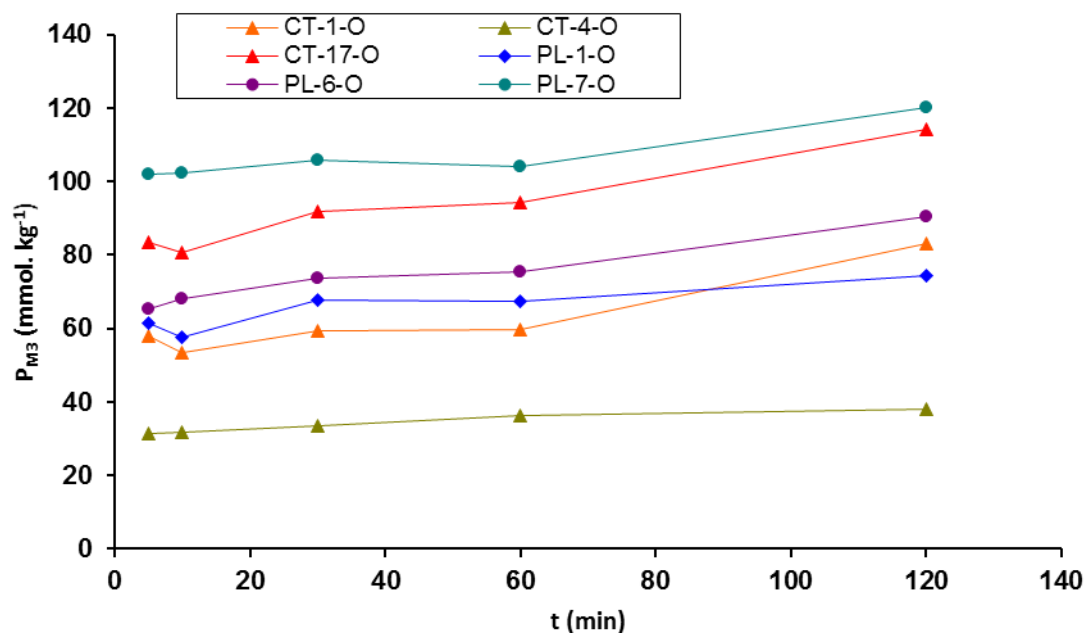
4.1 ZAVEDENÍ METODY MEHLICH III

V rámci zavedení metody extrakce P podle Mehlicha byl v laboratoři hydrobiologického ústavu ověřen rozsah absorbancí, kdy závislost absorbance na koncentraci P v činidle Mehlich III je lineární. Podle kalibrační křivky (Obr. 3) lze koncentraci SRP v extraktu mehlich III změřit v rozsahu absorbancí 0,1 – 1,3. U vzorků mimo toto rozmezí je nutné patřičně upravit ředění.



Obr. 3: Kalibrační křivka závislosti absorbance na reaktivním rozpuštěném P v činidle Mehlich III

Při stanovení závislosti zjištěné koncentrace P_{M3} na době extrakce bylo zjištěno, že výtěžnost extrakce stoupala s dobou extrakce (Obr. 4). V některých případech byl nárůst koncentrací mezi 5 a 120 minutovou extrakcí až skoro 20 %. Z důvodu zajištění srovnatelnosti výsledků proto bylo nutné dodržovat extrakční čas.



Obr. 4: Závazlosti zjištěné koncentrace P_{M3} na době extrakce

4. 2 OBSAH P V PŮDÁCH POVODÍ ŠUMAVSKÝCH JEZER

Koncentrace *TP* v šumavských půdách odebraných v roce 2010 se pohybovaly v rozmezí od 21,8 mmol.kg⁻¹ do 39,8 mmol.kg⁻¹ v O horizontu a od 14,7 mmol.kg⁻¹ do 59,5 mmol.kg⁻¹ v A horizontu. Bylo zjištěno, že koncentrace TP v A horizontu povodí CT byly statisticky průkazně vyšší (p<0,001) ve srovnání s A horizontem v povodí PL.

Koncentrace *P_{ox}* a *SRP_{ox}* se pohybovaly v horizontu O v rozmezí 4 – 15,3 mmol.kg⁻¹ a 2,26 – 5,81 mmol.kg⁻¹, v horizontu A 3,2 – 32,6 mmol.kg⁻¹ a 1,3 – 6,06 mmol.kg⁻¹. *P_{ox}* a *SRP_{ox}* tvořily v horizontu O průměrně 20 % z TP, kdežto v A horizontu tvořily 25 % z TP. Koncentrace *P_{ox}* byly průkazně vyšší v CT-A ve srovnání s *P_{ox}* v PL-A (Tab. III).

Koncentrace (*SRP_{H2O-D}*) se pohybovaly v rozmezí 0,37 – 4,02 mmol.kg⁻¹ v O horizontu a 0,05 – 1,36 mmol.kg⁻¹ v A horizontu (Tab. III). Tyto koncentrace byly vyšší v horizontech O a statisticky průkazně vyšší (p<0,01) v půdách povodí PL ve srovnání s CT povodím.

Nejmenší podíl na TP měla frakce SRP_{H_2O} , která tvořila průměrně 1,75 % z celkového fosforu v horizontu O a 0,60 % v horizontu A. Tento podíl byl významně vyšší v půdách v povodí PL. Koncentrace SRP_{H_2O} byly ve srovnání s koncentracemi SRP_{H_2O-D} průkazně nižší, nebyla však mezi nimi nalezena korelace, ani tato frakce statisticky průkazně nekorelovala s žádnou další stanovenou formou fosforu.

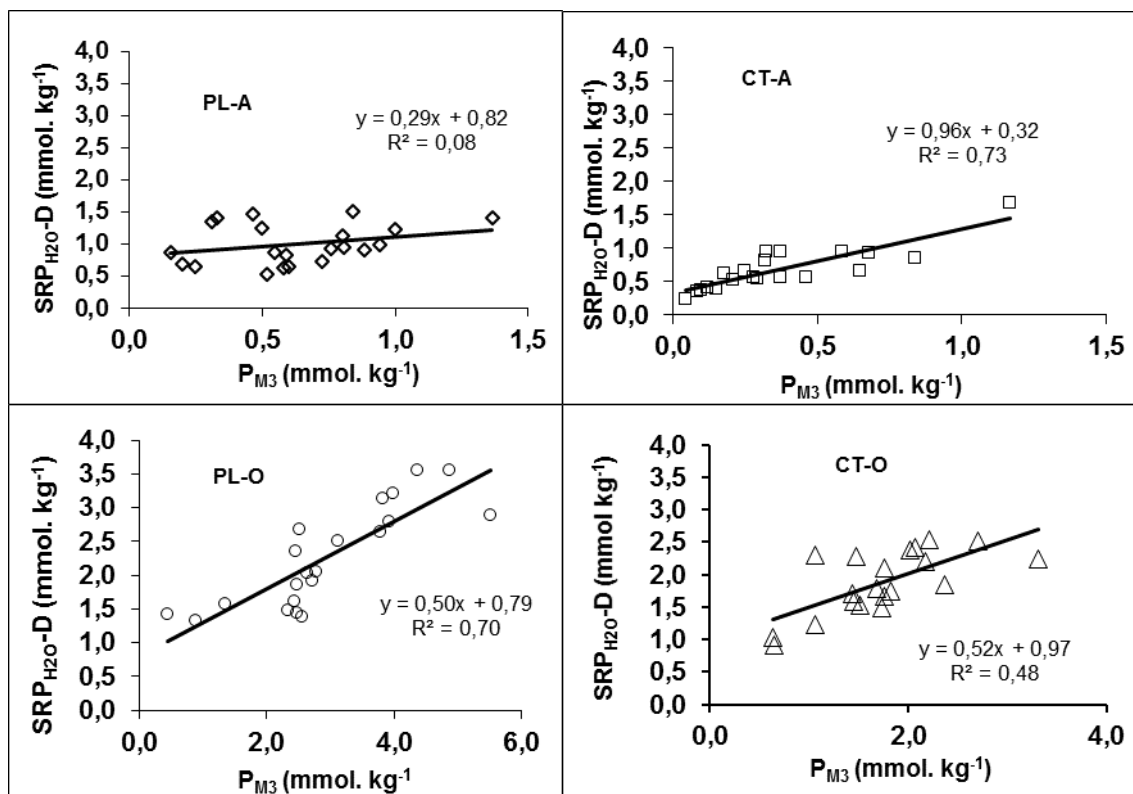
Koncentrace P_{M_3} se v půdách povodí šumavských jezer pohybovaly v rozmezí 0,92 - 3,56 mmol.kg⁻¹ v O horizontu a 0,25 - 1,67 mmol.kg⁻¹ v horizontu A. P_{M_3} tak tvořil průměrně 5 % z TP, 15 % z P_{ox} a 42 % ze SRP_{ox} . Koncentrace P_{M_3} se v horizontech O mezi povodími nelišily, avšak v horizontu A byly statisticky průkazně vyšší ($p < 0,01$) v povodí PL. Koncentrace SRP_{H_2O-D} ve většině případů korelovaly s koncentracemi P_{M_3} kromě půd povodí PL horizontu A (Obr. 5).

Podíl koncentrací SRP_{H_2O-D} ku koncentracím P_{M_3} se pohyboval v rozmezí od 0,26 mmol.kg⁻¹ do 1,48 mmol.kg⁻¹ v O horizontu a od 0,18 mmol.kg⁻¹ do 0,98 mmol.kg⁻¹ v A horizontu. Byla prokázána ($p < 0,01$) korelace tohoto podílu s koncentracemi Al_{ox} (Obr. 6).

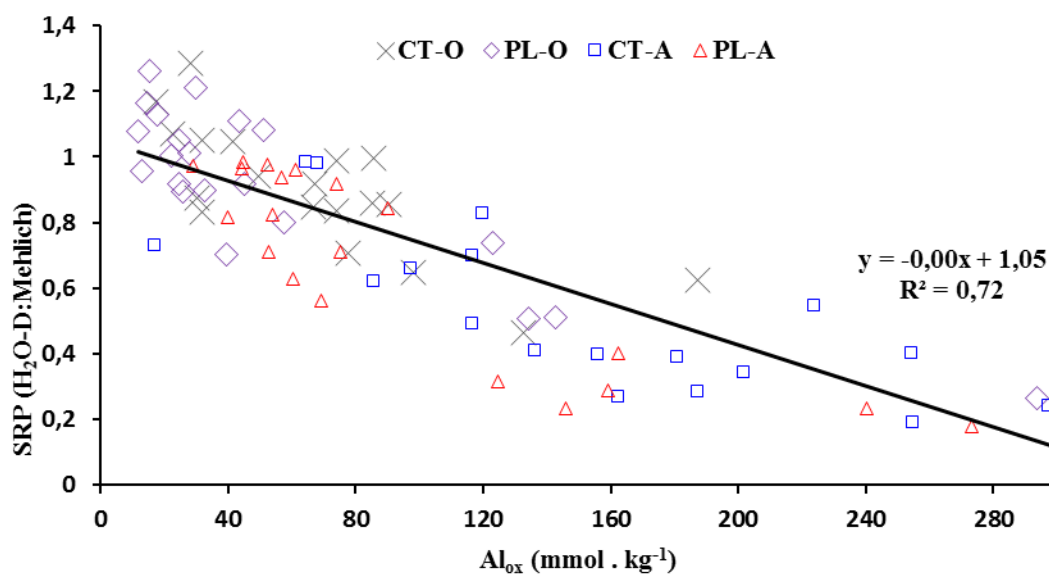
Statisticky byl pozorován významný pokles poměru koncentrací SRP_{H_2O-D} ku koncentracím P_{M_3} v závislosti na obsahu Al_{ox} (Obr. 6).

Tab. III: Průměrné hodnoty (\pm směrodatné odchylky) koncentrací forem P v půdách povodí Plešného a Čertova jezera odebraných roce 2010

		Horizont O	Horizont A
		mmol.kg ⁻¹	mmol.kg ⁻¹
Plešné	TP	28,5 \pm 4,4	22,9 \pm 6,5
	P_{ox}	7,6 \pm 2,7	8,4 \pm 5,7
	SRP_{ox}	3,85 \pm 1,05	2,75 \pm 1,13
	P_{M3}	2,26 \pm 0,74	1,00 \pm 0,31
	TP_{H2O}	0,87 \pm 0,63	0,329 \pm 0,211
	SRP_{H2O}	0,78 \pm 0,61	0,292 \pm 0,187
	SRP_{H2O-D}	2,10 \pm 0,94	0,620 \pm 0,298
Čertovo	TP	29,7 \pm 3,9	37,3 \pm 11,2
	P_{ox}	7,9 \pm 2,3	15,7 \pm 8,1
	SRP_{ox}	3,89 \pm 0,68	3,38 \pm 1,54
	P_{M3}	1,88 \pm 0,49	0,68 \pm 0,32
	TP_{H2O}	0,360 \pm 0,487	0,130 \pm 0,232
	SRP_{H2O}	0,224 \pm 0,390	0,056 \pm 0,089
	SRP_{H2O-D}	1,74 \pm 0,649	0,37 \pm 0,285



Obr. 5: Korelace mezi koncentrací P získanou extrakcí podle Mehlicha III a SRP extrahovaného vodou ze sušených půd (PL: povodí Plešného jezera horizont A nebo horizont O, CT: povodí Čertova jezera horizont O nebo A). $P < 0,05$, v PL-A není korelace statisticky signifikantní



Obr. 6: Závislost poměru koncentrací SRP_{H₂O-D} a P_{M3} na koncentraci Al_{ox}

5 DISKUZE

Charakteristiky obou zkoumaných povodí (nadmořská výška, sklon povodí, vegetace, typ půd) jsou podobné (Veselý, 1994; Kaňa a kol., 2014). Přesto byly mezi povodími zjištěny značné rozdíly v dostupnosti a mobilitě půdního fosforu.

Analýza vzorků půd povodí šumavských jezer odebraných v roce 2010 (Kaňa a kol., 2014) potvrdila vyšší koncentrace TP a P_{ox} v půdách povodí CT ve srovnání s půdami PL. Podle studie Kani a Kopáčka (2006) jsou tyto rozdíly dány zvýšenou dostupností Al a Fe, vyšším celkovým množstvím půd v povodí CT a vyšším celkovým obsahem Al_{ox} a Fe_{ox} . Všechny tyto faktory ovlivňují zadržování a uvolňování P v půdách (Kaňa a Kopáček, 2006; Kaňa a kol., 2011). Očekává se tedy, že půdy CT zadrží P ve větším rozsahu než půdy PL. Studie Singh a kol. (2015) navíc popisuje kromě závislosti P na oxidech Al a Fe rovněž interakci P s manganem. Tato studie zjistila, že oxidy Mn sorbující P jsou více rozpustné než oxidy Fe a Al a mohou vysvětlovat variabilitu P v lesních půdách lépe než oxidy Fe a Al. Oxidy Mn však v šumavských půdách stanovovány nebyly.

Publikace Kaňa a Kopáček (2006) uvádí, že horniny v povodí PL uvolňují za kyselých podmínek násobně víc P než horniny z povodí CT. Dále bylo zjištěno, že čím méně oxidů a hydroxidů hliníku se v půdě vyskytuje, tím více P se z půdy uvolňuje do vody (Pellerin a kol., 2006). Šantrůčková a kol. (2004) také uvádí, že při srovnání půd PL a CT hrály roli i vyšší mikrobiální činnost a enzymatická hydrolýza, které pravděpodobně přispívají k vyšší mobilitě P a jeho uvolnění z povodí PL. Rozdíly v míře uvolňování P mezi půdami povodí PL a CT se také projevíly v trofii jezer, kdy Čertovo jezero je **oligotrofní**, zatímco Plešné jezero je svými koncentracemi fosforu **mezotrofní** (Kaňa a Kopáček, 2006).

I přes vyšší koncentrace celkového P v povodí CT, byla mobilita a dostupnost P vyjádřená koncentrací SRP_{H_2O} vyšší v půdách povodí PL (Obr. 7). SRP_{H_2O} představoval v obou povodích frakci P s nejnižšími koncentracemi. Koncentrace dostupného P stanoveného extrakcí podle Mehlicha III byly ve srovnání se SRP_{H_2O} několikanásobně vyšší (Tab. III, Obr. 7).

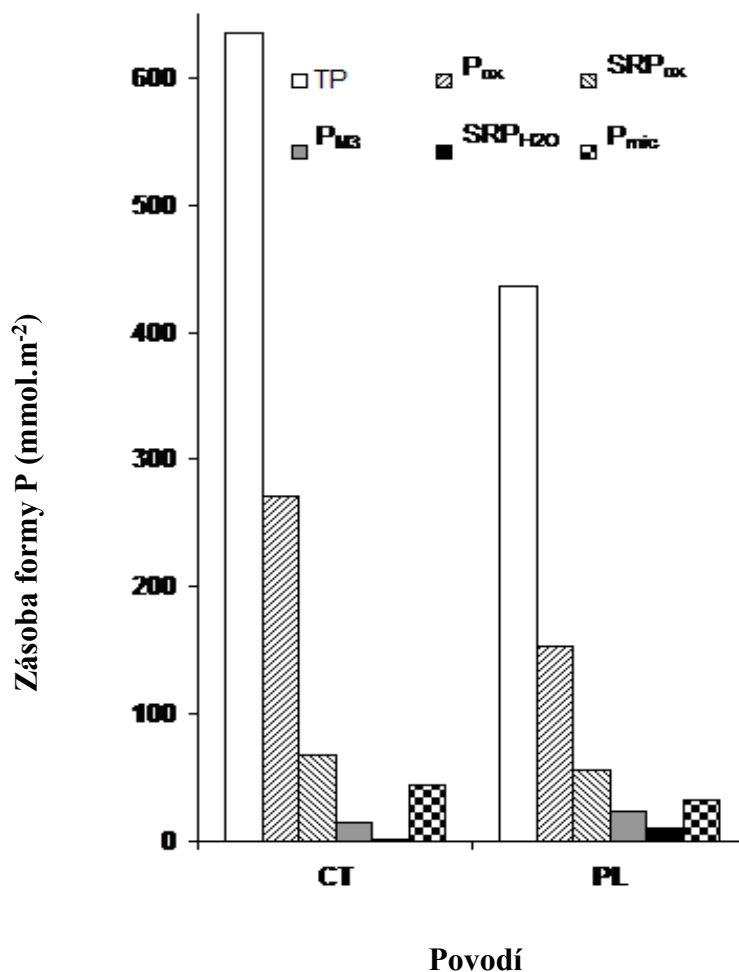
Stanovení obsahu P podle Mehlicha III se využívá zejména v zemědělských půdách. Průměrná hodnota dostupného fosforu zemědělské půdy ČR zjištěná při testování v letech 2005 – 2010 je $2,84 \text{ mmol.kg}^{-1}$ (Klement a kol., 2012). Dostupnost P v lesních půdách

extrakční metodou podle Mehlich III zkoumala například studie Singh a kol. (2015). Nejvyšší koncentrace P_{M3} , řádově srovnatelné s koncentracemi zjištěnými v půdách povodí šumavských jezer, byly nalezeny ve svrchním horizontu A ($0,33 \pm 0,79 \text{ mmol.kg}^{-1}$). S hloubkou pak koncentrace P_{M3} klesaly (Richter a kol., 2006).

Koncentrace SRP_{H_2O-D} a SRP_{H_2O} byly statisticky průkazně vyšší v půdách povodí PL, pravděpodobně díky přísunu opadu po kůrovcové kalamitě a jeho následnému rozkladu. Jak uvádí Kaňa a kol. (2013), k výraznému nárůstu těchto reaktivních rozpuštěných forem P došlo zejména mezi roky 2008 – 2010 právě po napadení kůrovcem. V roce 2008 byly koncentrace SRP_{H_2O} v půdách obou povodí srovnatelné, avšak v letech 2008 – 2010 v povodí PL se zvýšily o 2 – 6 násobek. Práce Kaňa a kol. (2013) tedy ukazuje značné kolísání koncentrací SRP_{H_2O} . Stanovení dostupnosti P pomocí extrakcí má své limity, jedno možné řešení představuje stanovení fosforečnanu zachyceného na ionexové koloně vpravené do půdy (Tahovská a kol., 2016). Zmíněné stanovení integruje výkyvy v čase. Tato studie také potvrzuje vyšší dostupnost P v povodí PL.

Vyšší koncentrace SRP_{H_2O-D} ve srovnání se SRP_{H_2O} svědčí o změně vyluhovatelnosti P po sušení půdních vzorků. Podobné zvýšení koncentrací vodou extrahovatelného P u vzorků suchých půd popisují i jiné studie, jako je studie Turner a Haygarth (2001), Turner a kol. (2003), Mikha a kol. (2005), Blackwell a kol. (2010) a Achat a kol. (2012).

Turner a Haygarth (2001) zjistili pozitivní vztah mezi množstvím mikrobiální biomasy P v čerstvých půdách a množstvím uvolněného P po vysušení půdy. Studie podle Mikha a kol. (2005) a Turnera a kol. (2003) připisují účinky sušení půdy na stav P především rozkladu půdních mikrobiálních buněk. Podle Blackwella a kol. (2010) a Turnera a kol. (2003) bylo prokázáno, že sušení ničí až 60 – 70 % z celkové mikrobiální biomasy v půdě. Na značný podíl P obsaženého v mikrobiální biomase na celkovém obsahu P v půdách povodí PL a CT (Obr. 7) poukazuje i studie Kaňa a kol. (2014). Dále bylo zjištěno, že vliv sušení na extrahovatelnost půdního P mají v míře i dalšími procesy, jako je desorpce a mineralizace P (Chepkwony a kol., 2001; Butterly a kol., 2009; Xu a kol., 2011).



Obr. 7: Zásoby forem P (TP-celkový P, P_{ox}, SRP_{ox}, P_{M3}, SRP_{H2O}, P_{mic}-fosfor v mikrobiální biomase) ve svrchních půdních horizontech povodí Čertova (CT) a Plešného (PL) jezera přepočítaná na metr čtvereční. Převzato z Kaňa a kol. (2014)

Koncentrace SRP_{ox} zjištěné pomocí oxalátového výluhu byly ve srovnání s P_{M3} výrazně vyšší. Důvodem vyšší výtěžnosti této metody je pravděpodobně několikanásobná (3x) a delší (17 hodin) extrakce předepsaná pro oxalátový výluh, zatímco extrakce podle Mehlicha probíhá jen v jednom kroku a je výrazně kratší.

Negativní korelace podílu SRP_{H2O}-D:P_{M3} s koncentracemi Al_{ox} svědčí o tom, že značná část P_{M3} je vázána na oxidy Al. Kyselý činidlo Mehlich III dokáže narozdíl od vody rozpustit Al_{ox}, na který je navázán P. V půdách s nízkým obsahem oxidů Al tak pro stanovení dostupnosti P postačovala extrakce vodou, která je ve srovnání s metodou podle Mehlicha (Mehlich, 1984) výrazně jednodušší a levnější, protože není potřeba řady chemikálií na přípravu činidla.

6 ZÁVĚR

V laboratoři Hydrobiologického ústavu AV ČR jsem zavedla extrakční metodu Mehlich III, pomocí které jsem stanovila koncentrace fosforu v půdách acidifikovaných šumavských jezer a porovnávala je s daty ostatních forem půdního fosforu. Koncentrace P_{M3} se pohybovaly v rozmezí $0,92 - 3,56 \text{ mmol.kg}^{-1}$ v O horizontu a v horizontu A v rozmezí $0,25 - 1,67 \text{ mmol.kg}^{-1}$.

Půdy odebrané v roce 2010 v povodí CT ve srovnání s půdami PL obsahovaly vyšší koncentrace TP, P_{ox} a SRP_{ox} . Naproti tomu v půdách povodí PL byly zjištěny vyšší koncentrace mobilních forem P (SRP_{H_2O-D} , SRP_{H_2O} a P_{M3}) oproti půdám v povodí CT. Dostupnost P je tak vyšší v půdách povodí Plešného jezera. Zvýšená dostupnost P pravděpodobně souvisí se zvýšeným opadem a jeho rozkladem po kůrovcové kalamitě.

Koncentrace SRP_{H_2O-D} ve většině případů korelovaly s koncentracemi P_{M3} . Větší podíl SRP_{H_2O-D} ku P_{M3} byl zjištěn v půdách s vyšší koncentrací Al_{ox} . Al_{ox} je tak významným faktorem ovlivňujícím dostupnost P v půdách povodí Plešného a Čertova jezera.

Koncentrace P_{M3} jsou ve většině případů korelovány s koncentracemi P stanovenými extrakcí H_2O ze suchých vzorků. Extrakce podle Mehlicha III je však ve srovnání s extrakcí vodou složitější a časově náročnější. Metoda Mehlich III je použitelná na acidifikované lesní půdy povodí Plešného a Čertova jezera, avšak pro získání informace o dostupnosti P v těchto půdách by mohla být postačující pouze jednodušší extrakce vodou.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- Abdel-Satar, A. M., Sayed, M. F., 2010: Sequential fractionation of phosphorus in sediments of El-Fayum lakes Egypt. *Environ. Monit. Assess.* 169, 169 – 178.
- Achat, D. L., Augusto, L., Gallet-Budynek, A., Bakker, M. R., 2012: Drying-induced changes in phosphorus status of soils with contrasting soil organic matter contents - Implications for laboratory approaches. *Geoderma* 187-188, 41 – 48.
- Achat, D. L., Augusto, L., Bakker, M. R., Gallet-Budynek, A., Morel, Ch., 2012: Microbial processes controlling P availability in forest spodosols as affected by soil depth and soil properties. *Soil Biology & Biochemistry* 44, 39 – 48.
- Achat, D. L., Bakker, M. R., Zeller, B., Pellerin, S., Bienaimé, S., Morel, Ch., 2010: Long-term organic phosphorus mineralization in Spodosols under forests and its relation to carbon and nitrogen mineralization. *Soil Biology & Biochemistry* 42, 1479 – 1490.
- Blackwell, M. S. A., Brookes, R. C., de la Fuente-Martinez, N., Gordon, H., Murray, P. J., Snars, K. E., Williams, J. K., Bol, R., Haygarth, P. M., 2010. Phosphorus solubilization and potential transfer to surface waters from the soil microbial biomass following drying-rewetting and freezing-thawing. *Advances in Agronomy* 106, 1–35.
- Bucher, M., 2007: Functional biology of plant phosphate uptake at root and mycorrhiza interfaces. *New Phytologist* 173, 11 – 26.
- Butterly, C. R., Bünemann, E. K., McNeill, A. M., Baldock, J. A., Marschner, P., 2009. Carbon pulses but not phosphorus pulses are related to decreases in microbial biomass during repeated drying and rewetting of soils. *Soil Biology and Biochemistry* 41, 1406–1416.
- Brady, Nyle C., 1990: The nature and properties of soils. Macmillan publishing company, New York, 351 – 367.
- Brady, N. C., Weil, R. R., 2002: The Nature and Properties of soils. 13th edition. Prentice Hall, New Jersey, 960 pp.
- Buondonno, A., Coppola, E., Felleca, D., Violante, P., 1992: Comparing tests for soil fertility: 1. Conversion equations between Olsen and Mehlich 3 as phosphorus extractants for 120 soils of South Italy, *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 23, 699 – 716.

- Bowman, R. A., 1989: A sequential extraction procedure with concentrated sulfuric acid and dilute base for soil organic phosphorus. *Soil Science Society of American Journal*. 53, 362 – 366.
- Bricker, O. P., Pačes, T., Johnson, C. E., Sverdrup, H., 1994. Weathering and Erosion Aspects of Small Catchment Research (In:) Moldan, B. & Černý, J. (eds.). *Biogeochemistry of Small Catchments*. 85 – 105. Wiley & Sons.
- Cross, A. F., Schlesinger, W. H., 1995: A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: Applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. *Geoderma* 64, 197 – 214.
- Dumas, M., Frossard, E., Scholz, R. W., 2011: Modeling biogeochemical processes of phosphorus for global food supply. *Chemosphere* 84, 798 – 805.
- Fuhrman, J. K., Zhang, H., Schroder, J. L., Davis, R. L., Payton, M. E., 2005: Water-soluble phosphorus as affected by soil to extractant ratios, extraction times, and electrolyte. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 36, 925 – 935.
- Froelich P. N., 1988: Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: A primer on the phosphate buffer mechanism. *Limnol. Oceanogr.* 33: 64 - 668.
- Goldberg, S., Davis, J. S., Hem, J. D., 1996: The surface chemistry of aluminum oxides and hydroxides. (In) Sposito G. (ed.) *The environmental chemistry of aluminum*. Lewis Publishers.
- Golterman, H. L., 1996: Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification, and comparison with other methods. *Hydrobiologia* 335, 87 – 95.
- Hartman, P., Příkryl, I., Štědranský, E., 1998: *Hydrobiologie*. Informatorium, Praha, 200 – 204.
- Hanč, A., Tlustoš, P., Száková, J., Habart, J., 2009: Použití jednoduché a postupné extrakce ke zhodnocení chování zinku v kompostech a v půdě. *Chemické Listy* 103, 931 – 934.
- Hieltjes, A. H. M., Lijklema, L., 1980: Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments. *Journal of Environmental Quality* 9, 405 – 407.
- Hingston, F. J., Posner, A. M., Quirk, J. P., 1977: Anion adsorption by gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes, *J. Soil Sci.* 23, 177.
- Chang, S. C., Jackson, M. L., 1957. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.* 84, 133 – 144. Cit in. Sharpley, A. N., Smith, S. J., 1985: Fractionation of Inorganic and

- Organic Phosphorus in Virgin and Cultivated Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 127 – 130.
- Chepkwony, C. K., Haynes, R. J., Swift, R. S., Harrison, R., 2001. Mineralization of soil organic P induced by drying and rewetting as a source of plant-available P in limed and unlimed samples of an acid soil. *Plant and Soil* 234, 83–90.
 - Jan, J., Borovec, J., Kopáček, J., Hejzar, J., 2012: What do results of common sequential fractionation and single-step extractions tell us about P binding with Fe and Al compounds in non-calcareous sediments? *Water research*. 1 – 11.
 - Kaňa J., Kopáček, J., 2006: Impact of soil sorption characteristics and bedrock composition on phosphorus concentrations in two Bohemian Forest lakes. *Water Air and Soil Pollution*, 173, 243–259.
 - Kaňa, J., Kopáček, J., Camarero, L., Garcia-Pausas, J., 2011: Phosphate Sorption Characteristic of European Alpine Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 75, 862 – 870.
 - Kaňa, J., Šantrůčková, H., Kopáček, J., Peroutková, M., Matějčková, I., 2014: Chemical and biochemical characteristics of soils in the catchments of Čertovo and Plešné lakes (Bohemian Forest) in 2010. *Silva Gabreta* 20 (3), 97 – 129.
 - Kaňa, J., Tahovská, K., Kopáček J., 2013: Response of soil chemistry to forest dieback after bark beetle infestation. *Biogeochemistry* 113, 369 – 383.
 - Klement, V., Smatanová, M., Trávník, K., 2012: Padesát let agrochemického zkoušení zemědělských půd v České republice: Čtyřicet let dlouhodobých výživářských pokusů v ÚKZÚZ. Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský. Brno, 37.
 - Kopáček, J., Veselý, J., Hejzar J., 1998b: Bedrock and soil composition: Crucial factors governing phosphorus input and trophic status of forest lakes in Bohemian Forest. *Acta Univers. Carolina – Geologica* 42, 55 – 59.
 - Kopáček, J., Kaňa, J., Šantrůčková, H., Porcal, P., Hejzar, J., Pícek, T. and Veselý, J., 2002a: Physical, chemical, and biochemical characteristics of soils in watersheds of the Bohemian Forest lakes: I. Plešné Lake. *Silva Gabreta* 8, 43 – 66.
 - Kopáček, J., Kaňa, J., Šantrůčková, H., Porcal, P., Hejzar, J., Pícek, T., Veselý, J., 2002b: Physical, chemical, and biochemical characteristics of soils in watersheds of the Bohemian Forest lakes: I. Čertovo Lake. *Silva Gabreta* 8, 67 – 94.
 - Kopáček, J., Hejzar, J., 1991: Semimikrostanovení rozpuštěného reaktivního a veškerého fosforu ve vodách. *Sborník konference Hydrochémia '91, ČSVTS VÚVH Bratislava*, 72 – 98.

- Kopáček, J., Kaňa, J., Šantrůčková, H., Pícek, T., Stuchlík, E., 2004: Chemical and biochemical characteristics of alpine soils in the Tatra Mountains and their correlation with lake water quality. *Water Air Soil Pollut.* 153, 307 – 327.
- Kopáček, J., Borovec, J., Hejzar, J., Porcal, P., 2001: Spectrophotometric determinations of iron, aluminum, and phosphorus in soil and sediment extracts after their nitric and perchloric acid digestion. *Commun. Soil. Sci. Plant. Anal.* 32, 1431 – 1443.
- Matějčíková, I., 2012: Formy fosforu, hliníku a železa v půdách povodí acidifikovaných horských jezer. České Budějovice, 2012. Diplomová práce. Jihočeská univerzita.
- Mehlich, A., 1984: Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 15, 1409 – 1416.
- Mikha, M. M., Rice, C. W., Milliken, G. A., 2005: Carbon and nitrogen mineralization as affected by drying and wetting cycles. *Soil Biology and Biochemistry* 37, 339 – 347.
- Monterroso, C., Alvarez, E., FERNAÁNDEZ MARCOS, M. L., 1999: Evaluation of Mehlich 3 reagent as a multielement extractant in mine soils. *Land Degradation and Development* 10, 35 – 47.
- Novák, F., Kalčík, J., Hrabal, R., 2000: Frakční složení fosforu v profile podzolové půdy v SPR Trojmezná hora (Národní park Šumava), [Phosphorus fractions in podsol soil profile in nature reserve Trojmezná hora (National Park Bohemian Forest)] (in Czech). *Silva Gabreta* 5, 27 – 40.
- Olsen, S. R., Cole, C. V., Watanabe, F. S., Dean, L. A., 1954: Estimation of available phosphorus in Soils by Extraction with Sodium Bicarbonate. USDA Circ. 939, Washington, DC Cit in Cassagne, N., Remaury, M., Gauquelin, T., Fabre, A., 2000: Forms and profile distribution of soil phosphorus in alpine Inceptisols and Spodosols (Pyrenees, France). *Geoderma* 95, 161 – 172.
- Paulter, M. C., Sims, J. T., 2000: Relationships between soil test phosphorus, soluble phosphorus, and phosphorus saturation in Delaware soils. *Soil Science Society of America Journal* 64, 765 – 773.
- Pitter, P., 1999: Hydrochemie. Vydavatelství VŠCHT, Praha, 190 – 199.
- Pelíšek, J., 1964: Lesnické půdoznalství. Státní zemědělské nakladatelství, Praha, 51.

- Pellerin, A., Parent, L. E., Fortin, J., Tremblay, C., Khiari, L., Giroux, M., 2006: Environmental Mehlich-III soil phosphorus saturation indices for Quebec acid to near neutral mineral soils varying in texture and genesis. *Can. J. Soil. Sci.* 711 – 723.
- Psenner, R., Catalan, J., 1994. Chemical composition of lakes in crystalline basins: a combination of atmospheric deposition, geologic background, biological activity and human action. (In:) Mrgalef, R. (ed.). *Limnology Now: A Paradigm of Planetary problems.* 255 – 314. Elsevier Science B. V.
- Psenner, R., Pucsko, R., 1988: Phosphorus fractionation: advantages and limits of the method for the study of sediments P origins and interactions. *Archiv für hydrobiologie Beiheft Ergebnisse der Limnologie* 30, 43 – 59.
- Richardson, A. E., 2001: Prospects of using soil microorganism to improve the acquisition of phosphorus by plants. *Aust J Plant Physiol* 28, 897 – 906.
- Richter, D. D., Allen, H. L., Jianwei, L., Markewitz, D., Raikes, J., 2006: Bioavailability of slowly cycling soil phosphorus: major restructuring of soil P fractions over four decades in an aggrading forest. *Oecologia* 150, 259 – 271.
- Sample, E. C., Soper R. J., Racz, G. J., 1980: Reactions of phosphate fertilizers in soils. 263 – 310.
- Singh, G., Goyne K. W., Kabrick J. M., 2015: Determinants of total and available phosphorus in forested Alfisols and Ultisols of the Ozark Highlands, USA. *Geoderma Regional* 5, 117–126.
- Smolík, L., 1957: *Pedologie.* Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 67 – 90 a 202.
- Stevenson, F. J., 1986: *Cycles of Soil Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients.* John Wiley & Sons Inc., Somerset, New Jersey, U.S.A, 380.
- Smith, V. H., Tilman, G. D., Nekola, J. C., 1999: Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution* 100, 179 – 196.
- Stutter, M. I., Shand, C. A., George, T. S., Blackwell, M. S. A., Bol, R., MacKay, R. L., Richardson, A. E., Condon, L. M., Turner, B. L., Haygarth, P. M., 2012: Recovering phosphorus from soil: a root solution? *Environmental Science & Technology* 46, 1977 – 1978.
- Spohn, M., Kuzyakov, Y., 2013: Phosphorus mineralization can be driven by microbial need for carbon. *Soil Biology & Biochemistry* 61, 69 – 75

- Sharpley, A. N., 1995: Soil phosphorus dynamics: agronomic and environmental impacts. *Ecological Engineering* 5, 261 – 279.
- Shaw, A., Karlsson, CH., Moller, J., 1988: An introduction to the use of flow injection analysis. Tecator, Sweden
- Šantrůčková, H., Vrba, J., Píček, T., Kopáček, J., 2004: Soil biochemical activity and phosphorus transformations and losses from acidified forest soils. *Soil Biol. And Biochem.* 36, 1569 – 1576.
- Šimek, M., 2003: *Základy nauky o půdě: 3. Biologické procesy a cykly prvků.* Jihočeská univerzita, České Budějovice, 87 – 98.
- Šimek, M., Cooper, J. E., 2004: Biogeochemical cycles of elements: An introduction behavior of main mineral nutrients of plants and microorganisms. University of South Bohemia, České Budějovice, 29 – 35.
- Tahovská, K., Čapek, P., Šantrůčková, H., Kaňa, J., Kopáček, J., 2016: Measurement of in situ Phosphorus Availability in Acidified Soils using Iron-Infused Resin. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 47 (4), 487 – 494.
- Turner, B., Cade-Menun, B. J., Condrón, L. M., Newman, S., 2005: Extraction of soil organic phosphorus. *Talanta* 66, 294 – 306.
- Turner, B. L., Driessen, J. P., Haygarth, P. M., Mckelviea, I. D., 2003. Potential contribution of lysed bacterial cells to phosphorus solubilisation in two rewetted Australian pasture soils. *Soil Biology and Biochemistry* 35, 187–189.
- Turner, B. L., Haygarth, P. M., 2001. Biogeochemistry: phosphorus solubilization in rewetted soils. *Nature* 411, 258.
- Veselý, J., 1994: Investigation of the nature of the Šumava lakes: a review. *Časopis Národního Muzea, Praha, Řada Přírodovědná* 163, 103 – 120.
- Veselý, J., Almquist-Jacobson H., Miller, L. M., Norton, S. A., Appleby, P., Dixit, A. S. and Smol J. P., 1993: The history and impact of air pollution at Čertovo lake, southwestern Czech Republic. *J. Paleolimnol.* 8, 211 – 321.
- Vrba, J., Kopáček, J., Fott, J., Kohout, L., Nedbalová, 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.
- Welz, B. G., Lepri, F. G. O., Araujo, R. L. C., Ferreira, S., Huang, M., Okruss, M., Becker-Ross, H., 2009: Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using

high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces A review. *Analytica Chimica Acta* 647, 137–148.

- Williams, J. D. H., Syers, J. K., Harris, R. F., Armstrong, D. E., 1971: Fractionation of inorganic phosphate in calcareous lake sediments. *Soil Science Society of American Journal* 35, 250–255.
- Wolf, A. M., Baker, D. E., 1990: Colorimetric method for phosphorus measurement in ammonium oxalate soil extracts. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 21, 2257–2263.
- Xu, G., Sun, J. N., Xu, R. F., Lv, Y. C., Shao, H. B., Yan, K., Zhang, L. H., Blackwell, M. S. A., 2011. Effects of air-drying and freezing on phosphorus fractions in soils with different organic matter contents. *Plant Soil and Environment* 57, 228–234.
- Zbiral, J., 2002: Analýza půd I: Úprava půdních vzorků pro fyzikálně-chemické rozbor. (ČSN ISO 11464). ÚKZUZ, Brno, 7–8.