

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Srovnání vybraných metod pro určení základních parametrů půd

Diplomová práce

Tereza Nekuťová



Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.

Praha 2005

Abstrakt

Metody na stanovení půdního pH, výměnné acidity (EA) a kationtové výměnné kapacity (CEC) byly testovány s ohledem na vliv rozdílných parametrů, zejména poměru s/l, doby interakce, použitého loužidla a separace roztoku od pevné fáze.

Poměr s/l (množství půdy k extrakčnímu činidlu) má vliv na stanovení pH, EA i CEC vzhledem k ovlivnění interakční plochy během loužení adsorbovaných komponent.

Doba interakce půdy s extrakčním činidlem neovlivní zásadně pH, pokud nepřekročí cca 4 hodiny. U stanovení EA dochází delším loužením k rozpouštění silikátů, uvolňování kationtů ze struktury a má za následek podhodnocení hodnoty EA. U CEC dochází ke zpětné desorpci kationtů na povrch půdních částic a to má též za následek podhodnocení CEC.

Metoda stanovení CEC vytěsněním indexového iontu octanem amonným po vymytí solí není vhodná pro kyselé půdy. Úpravou pH sytícího roztoku se zvyšuje podíl EA, která zvyšuje CEC a tím dochází k nadhodnocení výsledků.

Komplikace způsobuje centrifugace organických horizontů, poněvadž ji nelze v reálných podmínkách provést.

Pro další výzkum by bylo vhodné připravit jiný referenční materiál, než který je v současnosti dostupný.

Summary

The methods for determination of soil pH, exchangeable acidity (EA) and cation exchange capacity (CEC) have been tested with respect to individual chemical parameters, particularly s/l ratio (solid/liquid), interaction time, extraction reagent and solution separation from a solid phase.

Modification of s/l ratio influences the interface area, and therefore the fraction of H^+ , EA and CEC increases when the solid concentration in solution decreases.

The interaction time of soil with extraction reagent doesn't have a crucial influence on pH, until it lasts over 4 hours. Determining EA, longer reaction time induce dissolution of silicates and underestimate the real EA value. Longer interaction time of CEC determination causes cation redesorption on the soil particles surface and causes underestimating of the CEC.

In determining CEC method by index ion displacement using ammonium acetate after salts rinse is not suitable for acid soils. Adjusting pH of saturating solution increases amount of EA, that increases CEC value and that causes an overestimating of results.

The soil organic layer extracts can not be treated using standard centrifugation.

For a future research it would be necessary to prepare an other reference material, than those accessible at the present time.

2.2.2. Výběrová vzorkování	11
2.2.3. Kationová výměrná kapacita	11
2.2.4. Metody stanovení kationové výměrné kapacity	12
2.2.5. Hrubozrná vyfildová kationová výměrná kapacita	12
2.2.6. Fázový oddělovací stanovení kationové výměrné kapacity	14
2.2.7. Supstancie stanovení kationové výměrné kapacity	14
3. Metody	14
3.1. Popis kationů vztahů pod	15
3.2. Ostatní správné vztahy	15
3.3. Silikátová analýza	15
3.4. Průběhová KTD difúzní analýza	15
3.5. Stanovení organického obsahu, celkového dusíku a přístupuho fosforu	15
3.6. Stanovení pH v roztoku	16
3.6.1. Metoda na stanovení pH podle Zúrnitz	16
3.6.2. Metoda na stanovení pH podle Petřila	18
3.6.3. Metoda na stanovení pH podle Bradice	19
3.6.4. Metoda na stanovení pH podle US EPA	19
3.6.5. Metoda na stanovení pH podle ICP Jozsa	20
3.7. Stanovení výměrné acidity	20
3.7.1. Metoda na stanovení EA podle Petřila	21
3.7.2. Metoda na stanovení EA podle Bradice	22
3.7.3. Metoda na stanovení EA podle ICP Jozsa	23
3.8. Stanovení kationové výměrné kapacity	24
3.8.1. Metoda na stanovení CEC podle Petřila	25
3.8.2. Metoda na stanovení CEC podle Bradice	26
3.8.3. Metoda na stanovení CEC podle ICP Jozsa	27
3.8.4. Metoda na stanovení CEC podle Sawyer	27

OBSAH	strana
1. Úvod.....	1
2. Současný stav problematiky	2
2.1. Půdní reakce	2
2.1.1. Typy půdní reakce.....	2
2.1.2. Metody stanovení pH.....	4
2.1.3. Hodnocení výsledků pH.....	5
2.1.4. Úprava reakce půdy.....	6
2.1.5. Faktory ovlivňující měření pH.....	6
2.2. Výměnná acidita.....	8
2.2.1. Metody stanovení výměnné acidity.....	9
2.2.2. Hodnocení výsledků výměnné acidity.....	9
2.2.3. Faktory ovlivňující stanovení výměnné acidity	10
2.3. Kationtová výměnná kapacita	10
2.3.1. Půdní sorpční komplex	10
2.3.2. Výměnné kationty	11
2.3.3. Kationtová výměnná kapacita.....	11
2.3.4. Metody stanovení kationtové výměnné kapacity	12
2.3.5. Hodnocení výsledků kationtové výměnné kapacity	12
2.3.6. Faktory ovlivňující stanovení kationtové výměnné kapacity	13
2.3.7. Stupeň nasycení sorpčního komplexu	14
3. Metodika	14
3.1. Popis lokalit vzorků půd	15
3.2. Odběr a zpracování vzorků	15
3.3. Silikátová analýza	15
3.4. Prášková RTG difrakční analýza.....	15
3.5. Stanovení organického uhlíku, celkového dusíku a přístupného fosforu	15
3.6. Stanovení půdní reakce.....	16
3.6.1. Metoda na stanovení pH podle Zbírala	16
3.6.2. Metoda na stanovení pH podle Petříka.....	18
3.6.3. Metoda na stanovení pH podle Bradáče	19
3.6.4. Metoda na stanovení pH podle US EPA	19
3.6.5. Metoda na stanovení pH podle ICP Forests.....	20
3.7. Stanovení výměnné acidity	20
3.7.1. Metoda na stanovení EA podle Petříka	21
3.7.2. Metoda na stanovení EA podle Bradáče.....	22
3.7.3. Metoda na stanovení EA podle ICP Forests	23
3.8. Stanovení kationtové výměnné kapacity	24
3.8.1. Metoda na stanovení CEC podle Petříka.....	25
3.8.2. Metoda na stanovení CEC podle Bradáče	26
3.8.3. Metoda na stanovení CEC podle ICP Forests.....	27
3.8.4. Metoda na stanovení CEC podle Bowera.....	27

4. Výsledky.....	28
4.1. Silikátová analýza	28
4.2. Mineralogický rozbor	28
4.3. Organický uhlík, celkový dusík a přístupný fosfor	29
4.4. Půdní reakce.....	29
4.5. Výměnná acidita.....	35
4.6. Výměnné kationty	39
4.7. Kationtová výměnná kapacita	40
5. Diskuse.....	44
5.1. Půdní reakce.....	44
5.2. EA.....	50
5.3. CEC	51
6. Závěry	52
7. Literatura.....	54

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Princip stanovení aktivní půdní reakce.....	3
Obr. 2. Princip stanovení výměnné půdní reakce.....	3
Obr. 3. Princip stanovení hydrolytické půdní reakce.....	4
Obr. 4. Hodnoty pH_{H_2O} , pH_{KCl} , pH_{CaCl_2} podle metody Zbírala.....	30
Obr. 5. Hodnoty pH_{H_2O} , pH_{KCl} , pH_{CaCl_2} podle metody Petřika.....	30
Obr. 6. Hodnoty pH_{H_2O} , pH_{KCl} podle metody Bradáče.....	31
Obr. 7. Hodnoty pH_{H_2O} , pH_{KCl} , pH_{CaCl_2} podle metody US EPA.....	31
Obr. 8. Hodnoty pH_{H_2O} , pH_{KCl} , pH_{CaCl_2} podle metody ICP Forests.....	32
Obr. 9 a. Porovnání pH_{H_2O} jednotlivých metod u vzorků z lokality Načetín a Lysina.....	32
Obr. 9 b. Porovnání pH_{H_2O} jednotlivých metod u vzorků z Českého krasu.....	33
Obr. 10 a. Porovnání pH_{KCl} jednotlivých metod u vzorků z lokality Načetín a Lysina.....	33
Obr. 10 b. Porovnání pH_{KCl} jednotlivých metod u vzorků z Českého krasu.....	34
Obr. 11 a. Porovnání pH_{CaCl_2} jednotlivých metod u vzorků z lokality Načetín a Lysina.....	34
Obr. 11 b. Porovnání pH_{CaCl_2} jednotlivých metod u vzorků z Českého krasu.....	35
Obr. 12. Hodnoty výměnné acidity ($H^+ + Al^{3+}$) podle metody Bradáče.....	36
Obr. 13. Hodnoty výměnné acidity ($H^+ + Al^{3+}$), výměnného H^+ a výměnného Al^{3+} podle metody Petřika.....	36
Obr. 14. Hodnoty výměnné acidity ($H^+ + Al^{3+}$), výměnného H^+ a výměnného Al^{3+} podle metody ICP Forests.....	37
Obr. 15 a. Porovnání výměnné acidity ($H^+ + Al^{3+}$) u jednotlivých metod u vzorků z lokality Načetín a Lysina.....	37
Obr. 15 b. Porovnání výměnné acidity ($H^+ + Al^{3+}$) u jednotlivých metod u vzorků z Českého krasu a referenčních vzorků.....	38
Obr. 16. Porovnání výměnného vodíku H^+ stanoveného podle jednotlivých metod.....	38
Obr. 17. Porovnání výměnného hliníku Al^{3+} stanoveného podle jednotlivých metod.....	39
Obr. 18. Hodnoty kationtové výměnné kapacity jako sumy kationtů stanovených na AAS, jako sumy bazických kationtů a výměnné acidity a jako sumy stanovených kationtů na AAS a výměnného vodíku podle metody Petřika.....	41
Obr. 19. Hodnoty kationtové výměnné kapacity jako sumy kationtů stanovených na AAS, jako sumy bazických kationtů a výměnné acidity a jako sumy stanovených kationtů na AAS a výměnného vodíku podle metody Bradáče.....	42
Obr. 20. Hodnoty kationtové výměnné kapacity jako sumy kationtů stanovených na AAS, jako sumy bazických kationtů a výměnné acidity a jako sumy stanovených kationtů na AAS a výměnného vodíku podle metody ICP Forests.....	42
Obr. 21. Hodnoty kationtové výměnné kapacity podle metody Bowera.....	43

Obr. 22. Porovnání stanovené kationtové výměnné kapacity podle metody Petříka, Bradáče, ICP Forests a Bowera	43
Obr. 23. Porovnání výsledků stupně nasycení výměnného komplexu bázemi (BS) podle metody Petříka, Bradáče a ICP Forests.	44
Obr. 24 a – h. Vliv poměru s/l na pH u vzorků.	45
Obr. 25 a – h. Vliv doby míchání na pH u vzorků	47
Obr. 26. Vliv délky třepání půdní suspenze na měření pH_{H_2O} , pH_{KCl} , pH_{CaCl_2} u vzorků 7.2.ORG a 7.6. MIN podle metody Petříka a Zbírala.	46
Obr. 27. Vliv délky interakce loužidla s půdou na pH u vzorků	48
Obr. 28. Vliv doby interakce loužidla s půdou na pH u vzorků	49

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Hodnocení výsledků aktivní reakce půdy.....	5
Tab. 2. Hodnocení výsledků výměnné reakce půdy.....	5
Tab. 3. Hodnocení titračních hodnot výměnné acidity (EA)	9
Tab. 4. Hodnocení výsledků stanovení kationtové výměnné kapacity (CEC).....	13
Tab. 5. Hodnocení stupně nasycení sorpčního komplexu (BS)	14

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

- AAS – atomic absorption spectrometry - atomová absorpční spektrometrie
BS – base saturation – stupeň nasycení sorpčního komplexu bazickými kationty
c – koncentrace
CEC – cation exchange capacity – kationtová výměnná kapacita
CEC_e – efektivní kationtová výměnná kapacita
DL – detekční limit
EA – exchangeable acidity – výměnná acidita
ECEC – efektivní kationtová výměnná kapacita
FAAS – plamenová atomová absorpční spektrofotometrie
KVK – kationtová výměnná kapacita
M – molarita
M.h. – molární hmotnost
MIN – minerální půdní horizont
ORG – organický půdní horizont
RTG – rentgenový
S – suma bazických kationtů
s/l – solid/liquid – poměr půdy ku extrakčnímu činidlu
sd – směrodatná odchylka
T – kationtová výměnná kapacita
TEA – trietanolamin
V – stupeň nasycení sorpčního komplexu bazickými kationty
Va – výměnná acidita

SEZNAM PŘÍLOH ZA TEXTOVOU ČÁSTÍ

Tab. 6. Silikátová analýza půdních vzorků.....	I
Tab. 7. Přehled výsledků RTG difrakční analýzy.....	II
Tab. 8. Obsah organického uhlíku, celkového dusíku a přístupného fosforu ve vzorcích půd..	III
Tab. 9. Hodnoty pH podle Zbírala.....	III
Tab. 10. Hodnoty pH podle Petříka.....	III
Tab. 11. Hodnoty pH podle Bradáče.....	IV
Tab. 12. Hodnoty pH podle US EPA.....	IV
Tab. 13. Hodnoty pH podle ICP Forests.....	IV
Tab. 14. Srovnání výsledků pH_{H_2O} jednotlivých metod.....	V
Tab. 15. Srovnání výsledků pH_{KCl} jednotlivých metod.....	V
Tab. 16. Srovnání výsledků pH_{CaCl_2} jednotlivých metod.....	V
Tab. 17. Závislost pH na délce třepání.....	VI
Tab. 18. Porovnání vybraných parametrů u jednotlivých metod stanovení pH.....	VII
Tab. 19. Hodnoty výměnné acidity ($Al^{3+} + H^+$) podle Petříka.....	VIII
Tab. 20. Hodnoty výměnné acidity ($Al^{3+} + H^+$) podle Bradáče.....	VIII
Tab. 21. Hodnoty výměnné acidity ($Al^{3+} + H^+$) podle ICP Forests.....	VIII
Tab. 22. Porovnání výsledků výměnné acidity ($Al^{3+} + H^+$) podle metody Petříka, Bradáče a ICP Forests.....	IX
Tab. 23. Porovnání výsledků výměnného vodíku (H^+) podle metody Petříka a ICP Forests... ..	IX
Tab. 24. Porovnání výsledků výměnného hliníku (Al^{3+}) podle metody Petříka a ICP Forests..	X
Tab. 25. Porovnání vybraných parametrů u jednotlivých metod na stanovení výměnné acidity.X	
Tab. 26. Výsledné hodnoty výměnných kationtů podle Petříka.....	XI
Tab. 27. Výsledné hodnoty výměnných kationtů podle Bradáče.....	XI
Tab. 28. Výsledné hodnoty výměnných kationtů podle ICP Forests.....	XI
Tab. 29. Struktura kationtového výměnného komplexu podle metody Petříka.....	XII
Tab. 30. Struktura kationtového výměnného komplexu podle metody Bradáče.....	XII
Tab. 31. Struktura kationtového výměnného komplexu podle metody ICP Forests.....	XIII
Tab. 32. Hodnoty kationtové výměnné kapacity podle metody Bowera.....	XIV
Tab. 33. Porovnání výsledků stanovení CEC podle metody Petříka, Bradáče a ICP Forests....	XIV
Tab. 34. Porovnání výsledků stupně nasycení (BS) podle Petříka, Bradáče a ICP Forests.....	XV
Tab. 35. Hodnoty výměnných kationtů a CEC referenčních půd.....	XV
Tab. 36. Porovnání vybraných parametrů u jednotlivých metod na stanovení kationtové výměnné kapacity.....	XV

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala všem lidem, kteří mi věnovali svůj čas a pomohli mi při psaní mé diplomové práce. Děkuji svému školiteli Doc.RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc. za trpělivé vedení při mé práci a cenné připomínky. Děkuji Mgr. Janu Hofmeisterovi Ph.D. za poskytnutí vzorků půd, podání informací a výsledků analýz k mé diplomové práci. Děkuji RNDr. Ondřeji Šebkovi za provedení silikátové analýzy a za pomoc při měření na AAS. Děkuji paní laborantce Marii Fayadové za pomoc a rady při práci v laboratoři. Děkuji Dr. Davidu Hradilovi z Ústavu anorganické chemie AV ČR za stanovení minerálních fází RTG difrakcí. Děkuji Doc.RNDr. Františku Holubovi, CSc. za pomoc při vyhodnocování dat ze silikátové analýzy. Děkuji také své rodině za celkovou podporu při mém studiu.

1. ÚVOD

Půda je jedním z nejdůležitějších přírodních zdrojů, který se obnovuje jen velmi pomalu. Kvalita a úrodnost půdy jsou rozhodující faktory v dlouhodobé udržitelnosti života na Zemi. Činností člověka se její kvalita může zvyšovat anebo naopak nevhodným zacházením narušit.

Celková charakteristika půd se určuje pomocí mnoha fyzikálních i chemických stanovení a měření. Mezi základní parametry, významné pro hodnocení půd, patří stanovení půdní reakce (pH), výměnné acidity a znalost charakteristik sorpčního komplexu. Stanovení těchto hodnot je zásadní pro zjištění stavu půdy v přírodním prostředí, např. případné acidifikace, a pro člověka významné úrodnosti zemědělské půdy a určení případné míry vápnění nebo hnojení.

V literatuře je uváděno mnoho postupů ke stanovení základních parametrů pro hodnocení půd, které se od sebe více či méně odlišují. Nejednotnost metodiky chemických půdních analýz má za následek rozdílné výsledné hodnoty a to velice ztěžuje porovnávání výsledků mezi různými pracovišti či přejímání výsledků cizích laboratoří.

V letech 1993 – 2003 proběhla tři evropská mezilaboratorní porovnání. Prvního srovnání se účastnilo 22 zemí a jeho cílem bylo porovnat různé národní analytické metody. Toto porovnání odhalilo vysokou variabilitu mezi výsledky získanými odlišnými metodami. Proto bylo zorganizováno druhé srovnání, kterého se účastnilo 26 zemí. Laboratořím bylo doporučeno analyzovat standardní půdní vzorky jak národní, tak referenční metodou za účelem získání podkladů pro porovnání.

Třetí mezilaboratorní porovnání proběhlo v letech 2002 - 2003. Všechny účastníci se státy (52 laboratoří z 27 evropských zemí) byly požádány, aby k analýzám 48 půdních parametrů použily aktualizovanou referenční metodu založenou na ISO standardech. Hlavní cíl tohoto srovnání bylo stanovení velikosti variability, rozpoznání problémových parametrů a také porovnání výsledků z tohoto testu s výsledky druhého mezilaboratorního porovnání. Do statistického vyhodnocení byly zahrnuty proměnné faktory – zda bylo postupováno podle referenční metody, zkušenost pracovníků s použitou referenční metodou, zaškolení pracovníků, akreditace laboratoří, statut, typ a region laboratoře a její specializovanost na lesnictví.

I přes nařazené použití referenčních analytických metod tak bylo postupováno jen u 65 % analýz.

S výjimkou měřeného půdního pH byla mezilaboratorní i vnitrolaboratorní variabilita vysoká. K zlepšení této situace může dojít pouze při rutinním používání stejných referenčních metod (Cools a kol., 2004).

Podobnou tematiku řešil i Petřík (1993), který ověřoval shodu svých naměřených dat s výsledky laboratoří Výzkumného ústavu lesního hospodářství a myslivosti ve Strnadlech (VÚLHM) pro stejné půdní vzorky. Porovnané hodnoty pH vzorků měřené laboratořemi VÚLHM byly v průměru o 2 % (pro vodní výluh) a o 4 – 5 % (pro solné výluhy) vyšší. Hodnoty výměnné acidity byly naopak průměrně o 40 % nižší. V obsahu výměnných kationtů získala laboratoř VÚLHM v průměru o 42 % více sodíku, o 19 % méně draslíku, o 50 % více hořčíku, o 65 % více vápníku, o 17 % více manganu, o 32 % méně železa a pouze o 1 % více hliníku. Tím vznikl rozdíl i v hodnotách kationtové výměnné kapacity, které byly o 30 % nižší, a v o 60 % vyšším nasycení bázemi.

Použité metodiky na stanovení pH, výměnné acidity a kationtové výměnné kapacity byly odlišné a to bylo pravděpodobně hlavní příčinou rozdílných výsledků.

S podobnými intencemi vznikla i tato práce.

Cílem předkládané práce je:

1. Vzájemně srovnat vybrané metody ke stanovení půdní reakce (pH), výměnné acidity (EA) a kationtové výměnné kapacity (CEC) půd.
2. Porovnat a určit parametry ovlivňující výsledky stanovení pH, výměnné acidity a kationtové výměnné kapacity půd.
3. Zaměřit pozornost zejména k rozdílným parametrům doby interakce půdy s extrakčním činidlem a poměru množství půdy ku množství extrakčního činidla (s : l), případně dalším.

2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

2.1. Půdní reakce

Půdní reakce patří k nejvýznamnějším charakteristikám půdy. Na tom, jestli je půda kyselá, neutrální nebo alkalická do značné míry závisí např. rozpustnost řady sloučenin, síla vazby výměnných iontů, aktivita různých mikroorganismů. Reakce půdy se udává buď v jednotkách pH nebo v meq/100 g zeminy. Odvozovat celkovou bazicitu nebo aciditu z jednotek pH není možné, k tomu je nutno znát i sorpční kapacitu (Horáček a kol., 1994).

Ve vodných roztocích je pH definováno jako záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových (hydroxoniových) iontů (1).

$$pH = -\log a_{H_3O^+} \quad (1)$$

V neutrální vodě je aktivita H_3O^+ dána (při 23 °C) odmocninou z iontového součinu vody ($\sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ (mol·dm⁻³), $pH = -\log 10^{-7} = 7$). Vodný roztok je kyselý, jestliže obsahuje více iontů H_3O^+ než OH^- , v opačném případě je zásaditý.

Aktivita se místo koncentrace používá proto, že koncentraci je možno použít jen v případě tzv. „ideálních“ roztoků, eventuálně s dobrou aproximací v případě velmi zředěných roztoků. Reálný a ideální roztok stejné koncentrace se liší osmotickým tlakem, tlakem nasycené páry a jde-li o roztok elektrolytu, též elektrickou vodivostí, kyselostí a dalšími vlastnostmi. Efektivní koncentrace reálného roztoku je menší než skutečná, reálný roztok je navenek jakoby méně aktivní (Valla a kol., 2002).

2.1.1. Typy půdní reakce

Půdní reakce se dělí podle povahy následujícím způsobem:

1. aktuální forma:

- aktivní reakce – udává se v jednotkách pH

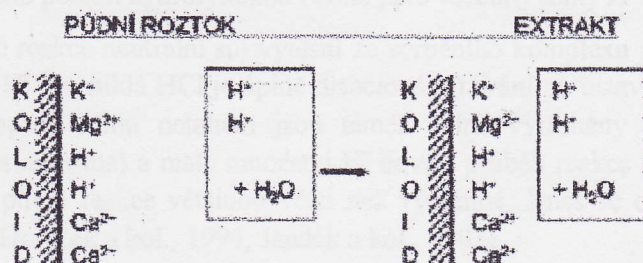
2. potenciální forma:

a) výměnná reakce – udává se v jednotkách pH nebo v meq/100 g půdy

b) hydrolytická reakce – udává se v meq/100 g půdy

Aktivní reakce

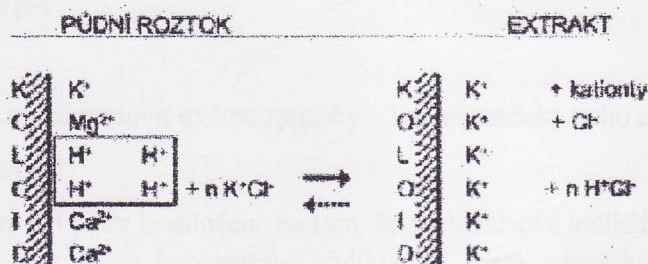
Aktivní reakce určuje koncentraci vodíkových iontů ve vodném výluhu nebo suspenzi půdy. Při aktivní reakci nejsou stanoveny H^+ poutané pevnou fází půdy (sorpčním komplexem). Aktivní reakce se většinou označuje symbolem pH_{H_2O} . Její hodnoty se v našich půdách pohybují nejčastěji od pH 5 do pH 7. Schematický postup stanovení této hodnoty ukazuje obr. 1.



Obr. 1. Princip stanovení aktivní půdní reakce (převzato z Borůvky, 2003).

Výměnná reakce

Výměnná reakce je definována jako schopnost půdy měnit pH roztoků neutrálních solí (elektrolytů). Tato reakce je nazývána výměnnou proto, že se objeví na základě výměny iontů H^+ nebo Al^{3+} , poutaných sorpčním komplexem za ionty roztoku neutrální soli, kterou se na půdu působí. Nejčastěji se k tomuto účelu používá 1M KCl nebo 0,01M $CaCl_2$. Pokud se stanovuje jenom titrační hodnota, je možno použít extraktu $BaCl_2 + TEA$ (trietanolamin). Princip stanovení výměnné reakce za použití 1M KCl je patrný z obr. 2.



Obr. 2. Princip stanovení výměnné půdní reakce (převzato z Borůvky, 2003).

Výměnná reakce se stanoví buď změřením pH suspenze nebo titrací výluhu. Výměnná reakce se většinou označuje symbolem pH_{KCl} nebo pH_{CaCl_2} . Na výsledné reakci se podílejí významněji H^+ oddisociované z okrajových $-OH$ skupin jílových minerálů a organických látek a dále ionty Al^{3+} a Fe^{3+} . Při vyšších hodnotách pH se více uplatňují vyšší stupně hydrolyzy. Al a Fe ionty se neuvolňují v půdách s vyšším obsahem humusu, kde dochází k jejich chelatizaci.

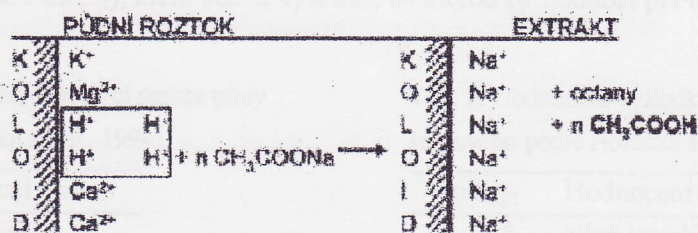
Ve srovnání s aktivní reakcí dosahuje výměnná reakce nižších hodnot pH, neboť spolu s volnými H^+ ionty v roztoku nebo suspenzi se stanoví i H^+ vázané sorpčním komplexem (Horáček a kol., 1994).

Hydrolytická reakce

Hydrolytická reakce je definována jako schopnost půdy měnit reakci hydrolyticky štěpitelných solí. Ke stanovení se nejčastěji používá octan sodný nebo vápenatý. Při obou reakcích vzniká málo disociovaná kyselina octová a uvolnění H^+ se stanovuje titračně (Jandák a kol., 2003). Princip stanovení hydrolytické reakce je patrný z obr. 3.

Hydrolytická reakce by měla být představována jen vytěsněnými octanem minus H^+ vytěsněné KCl. V praxi je však zavedeno počítat hydrolytickou reakci jako všechny ionty H vytěsněné octanem.

Při stanovení výměnné reakce neutrální sůl vytěsni ze sorpčního komplexu jen část vodíkových iontů neboť velké množství H^+ (vzniklá HCl je úplně disociována) brání po ustavení rovnováhy proběhnutí reakce do konce. Naproti tomu octanem jsou téměř úplně vytěsněny vodíkové ionty (vzniklá CH_3COOH je málo disociována) a malé množství H^+ dovolí průběh reakce téměř do konce. Proto je hodnota hydrolytické půdní reakce většinou větší než výměnná. Dnes se od stanovení hydrolytické půdní reakce upouští (Horáček a kol., 1994; Jandák a kol., 2003).



Obr. 3. Princip stanovení hydrolytické půdní reakce (převzato z Borůvky, 2003).

2.1.2. Metody stanovení pH

Velikost hodnoty pH se může stanovit dvěma způsoby – kolorimetricky nebo elektrometricky.

Kolorimetrické stanovení pH

Kolorimetrické stanovení pH půdy je založeno na tom, že acidobazické indikátory v určitých oblastech pH mění své zbarvení se změnou koncentrace vodíkových iontů v roztoku. Ke kolorimetrickému stanovení se vyrábějí různé druhy indikátorových papírků. Vhodnou volbou indikátorových roztoků či papírků a pracovního postupu pak lze jednoduše, rychle a s dostatečnou přesností určovat pH roztoků. Toto stanovení je vhodné pro zjištění pH přímo v terénu. V současnosti je tento způsob stanovení nahrazen měřením přenosnými pH metry (Horáček a kol., 1994; Valla a kol., 2002).

Potenciometrické měření pH

K měření pH se používají elektrody dvojího typu – měrné a srovnávací. Při měření pH půdy se téměř výhradně používají skleněné elektrody jako měrné a kalomelové jako srovnávací. Skleněná elektroda je naplněna zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, do které je ponořen stříbrný drátek, pokrytý chloridem stříbrným a spojený s přípojkou elektrody. Kalomelová elektroda je tvořena rtuť, pokrytou kalomelem (chloridem rtuťným) a převrstvenou roztokem chloridu draselného. Spojením obou do jednoho celku vznikly elektrody kombinované, které se používají nejčastěji. Ve skleněné elektrodě jsou kationty v silikátovém skeletu poměrně pohyblivé a povrch skla působí jako měnič iontů. Kationty skla se vyměňují za kationty z roztoku, přednostně za ionty vodíku. Výměnná reakce je

charakterizována rovnovážnou konstantou, v níž vystupují aktivity iontů v roztoku a v povrchu skla. Čím je roztok kyselejší, tím dále reakce pokročí a tím je potenciálový rozdíl mezi povrchem a roztokem větší (Horáček a kol., 1994; Valla a kol., 2002).

Potenciálový rozdíl mezi indikační a srovnávací elektrodou je měřen pH – metry různé konstrukce. Před vlastním měřením je nutno pH – metr seřadit podle standardů o známém pH. Při měření je zapotřebí používat alespoň dvou standardů, jeden pro nízká pH a jeden pro vysoká. Nejčastěji užívaným pufrem (ústojným roztokem) pro nízké rozsahy pH je 0,05M hydrogenftalan draselný, který má hodnotu pH 4,001 při 20 °C. Pro vysoké hodnoty pH se používá roztoku 0,01M boraxu, který má pH 9,22 při 20 °C (Valla a kol., 2002).

2.1.3. Hodnocení výsledků pH

V tabulce 1 je uvedeno hodnocení změřeného pH půd ve vodné suspenzi půdy, které udává okamžitý stav koncentrace vodíkových iontů v půdním roztoku. V tabulce 2 je hodnocení pH půd ve výluhu neutrální soli (KCl nebo CaCl₂), které udává kyselost, na kterou by hodnota pH mohla klesnout.

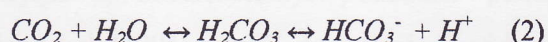
Tab. 1. Hodnocení výsledků aktivní reakce půdy
(upraveno podle Horáčka a kol., 1994).

pH _{H₂O}	Hodnocení reakce
< 4,9	silně kyselá
4,9 - 5,9	kyselá
6,0 - 6,9	slabě kyselá
7,0	neutrální
7,1 - 8,0	slabě alkalická
8,1 - 9,4	alkalická
> 9,4	silně alkalická

Tab. 2. Hodnocení výsledků výměnné reakce půdy
(upraveno podle Horáčka a kol., 1994).

pH _{KCl}	Hodnocení reakce
< 4,5	silně kyselá
4,5 - 5,5	kyselá
5,6 - 6,5	slabě kyselá
6,6 - 7,2	neutrální
> 7,2	alkalická

Aktivní kyselost je způsobena volnými vodíkovými ionty rozpuštěnými v půdním roztoku, uvolněnými disociací z kyselin, kyselých solí i koloidních acidoidů. Potenciální kyselost způsobují látky, které svými reakcemi uvolňují H⁺ do půdního roztoku, tj. např. CO₂, Al hydroxidy, organické kyseliny. Ke zdrojům kyselosti patří oxid uhličitý, který je v půdě produktem mikrobiální respirace a dýchání kořenů rostlin a také je uvolňován při reakci CaCO₃ s kyselou půdou. V půdním roztoku se rozpouští a reaguje s vodou při uvolňování H⁺ iontů (2).



Dalším zdrojem kyselosti jsou hnojiva a v půdě vznikající soli a kyseliny. Kyselina sírová může vznikat i lokálně oxidací sloučenin síry (např. FeS₂) nebo SO₂, který se dostává do půd deštěm z exhalací. Minerální soli (Al, Fe, Mn, Ti), vznikající zvětráváním, vytvářejí v důsledku hydrolyzy minerální kyseliny, uvolňující H⁺ ionty. Vodíkové ionty se mohou uvolňovat také hydrolyzou hydratovaných oxidů. Posledním významným zdrojem půdní kyselosti jsou humusové a jiné organické kyseliny, vznikající činností mikroorganismů a vylučované edafonem a kořínky rostlin. Zdrojem H⁺ jsou především silné organické kyseliny ze skupiny fulvolátek a řada alifatických a aromatických kyselin. Adsorpce vodíkových iontů nedovoluje, aby H⁺ existovaly volně trvaleji rozpuštěné v půdním

roztoku, pokud je půda sorpčně nasycená bazickými kationty. Proto se aktivní kyselost vyskytuje u půd odvápněných a sorpčně nenasycených (nebo slabě nasycených) s vysokým podílem výměnně adsorbovaných iontů H^+ a Al^{3+} .

Alkalickou reakci mají půdy s pH nad 7. Je způsobena přítomností solí hydrolyzujících za vzniku bázi (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+) a zvýšeným stupněm nasycení půdního koloidního komplexu adsorbovaným sodíkem. Zvyšuje ji hnojení (fyziologicky) alkalickými hnojivy. U půd v ČR se alkalická reakce vyskytuje poměrně málo, hodnoty pH nejsou vysoké a souvisí hlavně s obsahem $CaCO_3$. Půdy aridní zóny bývají alkaličtější, neboť obsahují i Na_2CO_3 , který může zvýšit hodnotu pH i nad 8,5. Karbonáty alkalických prvků se v našich půdách vyskytují jen lokálně (u solončáků a solonců). U alkality půd lze také rozlišit aktivní a potenciální formu (Ledvina a kol., 1992).

Reakce půdy je jednou z nejdůležitějších fyzikálně chemických vlastností půdy, protože aktivita vodíkových iontů v půdním roztoku a na fázovém rozhraní ovládá adsorpci a rovnovážné rozdělení kationtů mezi půdním roztokem a adsorbentem. Reakce půdy ovlivňuje adsorpci a desorpci iontů rostlinných živin; rozpustnost sloučenin biogenních a stopových prvků, jejich pohyblivost v půdě a fyziologickou přístupnost; činnost a skladbu půdních mikroorganismů; rozpustnost iontů a sloučenin, působících toxicky; strukturu půdy a celkové složení půdního roztoku.

2.1.4. Úprava reakce půdy

Kyselá reakce půdy se upravuje vápněním, které zlepší strukturní stav a biologickou aktivitu, podporuje rozvoj kořenového systému, zvyšuje přístupnost rostlinných živin a snižuje toxicitu Al a většiny těžkých kovů. Při stanovení potřeby vápnění je nutno zjistit potenciální (výměnnou) kyselost a vzít v úvahu ústojnost půdy neutralizační titrací k požadované hodnotě pH.

Úprava reakce alkalických (sodných) půd je náročnější a nákladnější. Úprava je možná mletým sádrovcem, sírou, síranem železnatým a v některých zemích i kyselinou sírovou. Jejich působení spočívá v náhradě adsorbovaného iontu Na^+ iontem Ca^{2+} a v odstranění vzniklé rozpustné sodné soli z půdního profilu závlahou. V našich podmínkách, kde je výskyt sodných půd nepatrný, není jejich úprava významná (Ledvina a kol., 1992).

2.1.5. Faktory ovlivňující měření pH půdy

Půdní reakce se všeobecně měří na vzorcích vysušených, Hallbacken a Tamm (1986) však uvádějí s odkazem na další práce, že chemické změny při sušení vzorků mohou významně ovlivnit reprodukovatelnost měření a jejich aproximaci reálných podmínek v půdě.

Valla a kol. (2002) a Horáček a kol. (1994) uvádějí, že měření pH půdy ovlivňuje stupeň disociace H^+ iontů. Různé půdní koloidy se liší množstvím hydroxylových skupin, schopných ionizovat atomy vodíku. Každá z těchto skupin uvolňuje nebo disociuje svůj H^+ ion v určitém rozmezí pH. Přidá-li se zásada pro zvýšení pH nad daný rozsah, ionizovaný H^+ bude neutralizován a bazický kationt bude poután na náboj vzniklý oddisociováním vodíkového iontu. Ovšem podíl H^+ , který disociuje za daného pH, může silně kolísat podle typu a množství OH^- skupin v půdě.

Dalším faktorem, který má vliv na měření pH půd, je typ acidity. Ačkoliv H^+ ionty, adsorbované elektrostatickými silami, se nevyskytují ve velkém množství, mají větší tendenci disociovat než ty z OH^- skupin. Také Al^{3+} hydrolyzují na $(AlOH)^{2+}$ při vyšším pH než je to, při kterém elektrostaticky vázané H^+ začínají disociovat (Valla a kol., 2002; Horáček a kol., 1994).

Mezi další problém patří obsah solí nebo elektrolytů v půdě. Vodíkové ionty jsou vytěšňovány solemi obsaženými v půdě. Soli také zvyšují hydrolyzu Al a Fe a to vede ke zvýšení koncentrace H^+ iontů v roztoku. Výsledkem v obou případech je nižší pH. Z tohoto důvodu bylo navrženo některými autory používat 0,01 M $CaCl_2$. Tento roztok maskuje malé rozdíly v obsahu solí a současně nevytěšňuje velké množství H^+ ze sorpčního komplexu půdy. Ke stanovení půdní reakce se také užívá roztok 1 M KCl, který efektivněji maskuje rozdíly v obsahu solí, ale současně vytěšňuje vysoký podíl H^+ (Valla a kol., 2002; Horáček a kol., 1994).

Dalším faktorem ovlivňující pH je obsah CO_2 v půdě. Jeho koncentrace v některých izolovaných půdních pórech, v nichž byl spotřebován N_2 a O_2 , se může přiblížit až 100 %. Vedle přímého vlivu přes H^+ disociovaný z kyseliny uhličitě působí i přes soli, které v půdě vytváří.

Za normálních podmínek při praktickém měření pH půdy je suspenze míchána a utvoří se rovnováha mezi CO_2 ve vzduchu a v suspenzi. Jelikož koncentrace H^+ v kyselých půdách je nesrovnatelně větší než množství H^+ vzniklých působením CO_2 , nemá prakticky vliv na stanovované hodnoty. Pouze u půd s pH nad 7 může koncentrace CO_2 zřetelně ovlivnit stanovené hodnoty (Valla a kol., 2002; Horáček a kol., 1994).

Po změření každého vzorku je nutné elektrodu pečlivě oplachovat destilovanou vodou, aby nedošlo ke kontaminaci. Měřená hodnota by se měla stabilizovat do 15 - 30 sekund po ponoření do roztoku, ale tato doba může záviset na řadě vlivů. Například u vyšších hodnot pH je obtížnější dosáhnout ustálení; v roztoku KCl nebo $CaCl_2$ je ustálení rychlejší než ve vodě (ČSN ISO 10390). Pomalejší ustálení může nastat za přítomnosti CO_2 nebo může být způsobeno stářím elektrody. Skleněné elektrody mají životnost mezi 1 až 2 roky (Smith a Cresser, 2004). Měření pH též ovlivní umístění elektrody v suspenzi – Valla a kol. (2002) a Horáček a kol. (1994) to uvádějí jako vliv spojovacího potenciálu mezi elektrodou a měřenou suspenzí. Jestliže se měřicí a referentní (případně kombinovaná) elektroda umístí do sedimentu půdní suspenze, obecně se naměří nižší pH, než když měření proběhne v supernatantu. V některých případech však může být hodnota pH sedimentu v závislosti od vlastností zkoumané půdy stejná nebo vyšší než hodnota pH supernatantu. Robertson a kol. (1999) uvádí, že elektrometrické měření pH je produkt komplexu vzájemných interakcí mezi elektrodou a půdní suspenzí, rozdílů v půdě – míra vlhkosti půdy, koncentrace elektrolytu půdní suspenze a prostorové umístění elektrody, a to vše může ovlivnit měřené pH.

V literatuře panuje neshoda při posouzení vlivu délky míchání suspenze před měřením pH. Horáček a kol. (1994) i Valla a kol. (2002) uvádějí, že doba míchání suspenze může ovlivnit měřené pH a Horáček a kol. (1994) se odvolává na experimenty některých autorů, kde se pH_{CaCl_2} změnilo z hodnoty 5,4 na hodnotu 6,1; kdy v prvním případě bylo měřeno po 2 hodinách, v druhém případě až po 168 hodinách. Petřík (1993) provedl experiment, ve kterém se pokusil zjistit vliv míchání na výsledné hodnoty pH. Po dvou různých dobách míchání – 1 hodina a 2 hodiny – měřil pH ve třech časových intervalech – po 0,5; 2 a 5 minutách od skončení míchání. Hodnoty se měnily pouze v rozmezí 0,03 jednotek pH, což podle Petříka odpovídá chybě měření $\pm 0,05$ jednotek pH. Robertson a kol. (1999) tvrdí, že měřením pH jinak než potenciometricky může být zjištěna hrubá hodnota pH např. $\pm 0,05$ jednotek pH. Valla a kol. (2002) a Horáček a kol. (1993) shodně uvádějí, že i při dodržení stejných podmínek analýzy může vzniknout chyba 0,1 – 0,2 jednotek pH. Vyšší chyba bývá vzácnější a je způsobena především nepřesností stanovení.

Další rozdílnost je v používaném poměru půdy ku extrakčnímu činidlu (s/l, solid/liquid). Nejčastěji používaný poměr je 1 ku 1 a 1 ku 5 (v hmotnostních jednotkách). Poměry 1/2 až 1/10 jsou však též často užívány (Valla a kol., 2002; Horáček a kol., 1994; Petřík, 1993). U některých postupů je uváděn rozdílný poměr s/l pro minerální a organický horizont (např. Blume, 1990). Nejvhodnější by bylo použít ke stanovení pH půdy tzv. nasycené půdní pasty. Při přípravě půdní pasty je brán zřetel i na mechanické složení zeminy. Podmínky stanovení se tak nejvíce blíží skutečným poměrům v půdě. Při

praktickém měření pH v nasycené půdní pastě se však naráží na otázku vhodných elektrod, neboť je nutné použít tzv. vpichovací elektrodu (Valla a kol., 2002; Petřík, 1993). Podle prací Schachtschabela (1971) je rozdíl v pH měřeném při poměru půdy ku roztoku 1/2,5 a v pH měřeném při poměru 1/1 pouze 0,1 pH.

2.2. Výměnná acidita

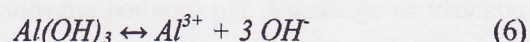
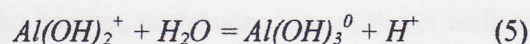
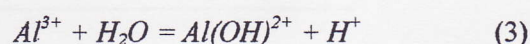
Výměnná acidita (Va, EA – z angl. exchangeable acidity) je definována jako suma výměnných hliníkových a vodíkových iontů vytěsňených z půdního iontovýmenného komplexu extrakčním roztokem a titrovaná do určitého ekvivalenčního bodu roztokem NaOH. Hliník přispívá k aciditě vodíkovými ionty vzniklými jeho hydrolyzou (Petřík, 1993).

Škodlivé účinky acidity na rostlinný růst závisí na aktivitě H^+ a Al^{3+} iontů v půdním roztoku, což souvisí s aktivitami a výměnnými obsahy kationtů vápníku (Ca^{2+}), hořčíku (Mg^{2+}) a draslíku (K^+), aniontů orthofosfátů ($H_2PO_4^-$), nitrátů (NO_3^-) a sulfátů (SO_4^{2-}) a s množstvím organické hmoty (Pavan, 1983; Thomas a Hargrove, 1984). S částečnou neutralizací celkové půdní acidity vápněním jsou negativní náboje půdního výměnného komplexu uvolněny a poté obsazeny kationty Ca^{2+} , Mg^{2+} a K^+ (Oates a Kamprath, 1983), které zlepšují úrodnost půdy a celkové podmínky pro zemědělskou produkci.

Minerální půdy obsahují velké množství hliníku, z něhož je většina přítomna v alumosilikátech nebo oxidech hliníku jílové frakce, kde nezpůsobují riziko toxicity. Při acidifikaci půdy se část z tohoto hliníku stává rozpustným a potenciálně toxickým rostlinám (Vitarello a Haug, 1996).

V půdách s pH 4 nebo nižším se vyskytuje hliník převážně jako třímocný komplexní kationt ve formě Al^{3+} , v němž je každý Al^{3+} obklopen 6 molekulami vody v šesterečné koordinaci, vytváří $Al(H_2O)_6^{3+}$. Tento iont se nazývá aluminohexahydroniový (Horáček a kol., 1994). Při zvyšujícím se pH vznikají mononukleární hydrolyzované formy jako $Al(OH)^{2+}$ (3) a $Al(OH)_2^+$ (4). V neutrálním a mírně kyselém pH se tyto sloučeniny srážejí za vzniku $Al(OH)_3^0$ (5), který je za těchto podmínek nerozpustný a s následným zvýšením pH nad 7,5 se objeví amfoterní $Al(OH)_4^-$, který je opět rozpustný (Barnhisel a Bertsch, 1982; Thomas a Hargrove, 1984; Orvig, 1993). Fytotoxicita sloučenin hliníku není zcela jasná, vyjma netoxického $Al(OH)_4^-$ (Marschner, 1997). Toxické formy hliníku jsou pravděpodobně Al^{3+} a mononukleární hydroxidy $Al(OH)^{2+}$ a $Al(OH)_2^+$ (Kinraide, 1991).

Rozpustnost minerálních solí je závislá na teplotě a řídí se podle produktu rozpustnosti, z kterého vyplývají zákonitosti vzájemného ovlivňování rozpustných solí disociujícími ionty. Vznik částice Al^{3+} z hydroxidu hlinitého (gibbsitu) je řízen podle rovnovážné reakce (6). Přítomnost iontů H^+ v půdním roztoku kyselá půdy sníží koncentraci OH^- , a proto se rozpouští další podíl $Al(OH)_3$. Jeho rozpustnost stoupá s rostoucí kyselostí půdy (Ledvina a kol., 1992).



V protikladu k rozsáhlému množství literatury o toxicitě Al^{3+} je velmi málo pozornosti věnováno toxicitě H^+ , přestože je známo, že je toxický pro růst kořenů rostlin (Kidd a Proctor, 2001; Koyama a kol., 2001). Stejně jako toxicita Al^{3+} , tak i toxicita H^+ je většinou závažná v roztocích o malé iontové

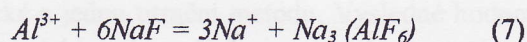
síle a nízké koncentraci kationtů. S rostoucí koncentrací Ca^{2+} a dalších kationtů se redukuje nebo až vyruší škodlivé efekty acidity (Marschner, 1991).

2.2.1. Metody stanovení výměnné acidity

Stanovení výměnné acidity ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) se provádí titračně. K půdnímu vzorku se přidá obvykle 1 M roztok KCl, který vytěsni vodíkové ionty, a poté je titrován NaOH. Podle spotřebovaného louhu se spočítá výměnná acidita v meq/100 g (mmol(+)/100g půdy).

V půdách, ve kterých je hodnota výměnné reakce nižší než 5,2, je třeba určit i výměnný hliník, který se většinou stanovuje titračně (McLean, 1965; Rajj a kol., 1987; Coscione a kol., 1998; Valla a kol., 2002) nebo kolorimetricky (Rajj a kol., 2001). Při kolorimetrických metodách se nejčastěji jako činidla používají aluminon (Frink a Peech, 1962; Brauner, 1966; Reis, 1978), eriochrom kyanin R (Reis, 1978; Zagatto a kol., 1981; Pavan, 1983). Horáček a kol. (1994) a Valla a kol. (2002) uvádějí, že v poslední době se místo aluminonu užívá vhodnější xylenová oranž, která tvoří s hliníkem rozpustné barevné komplexy.

Výměnný H^+ se stanoví přidáním fluoridu sodného nebo draselného k extraktu, tím se hliník naváže do komplexního iontu (7), takže se při titračním stanovení zjistí jen obsah H^+ iontů. Z rozdílu se pak určí obsah výměnného Al^{3+} (Valla a kol., 2002; Jandák a kol., 2003).



2.2.2. Hodnocení výsledků výměnné acidity

Hodnocení výsledků titračních hodnot výměnné acidity ukazuje tabulka 3.

Tab. 3. Hodnocení titračních hodnot výměnné acidity (EA) (převzato z Vally a kol., 2002).

Hodnota EA (mmol(+)/100 g)	Hodnocení
> 1,14	velmi silná
1,14 - 0,57	silná
0,57 - 0,40	střední
0,40 - 0,23	mírná
< 0,23	slabá

Z hodnot titrační výměnné acidity lze vypočítat stanovení potřeby vápnění. Potřebou vápnění se rozumí množství vápenatého hnojiva, potřebného k neutralizaci nedisociovaných vodíkových iontů až do neutrální nebo jiné požadované hodnoty pH. Vyjadřuje se většinou jako množství CaCO_3 , což je nejčastěji používané korektivum. K výpočtu je potřeba znát: výměnnou aciditu (meq/100 g), výměru pozemku, který má být vápněn (ha), druh korektiva, hloubku ornice (cm), objemovou hmotnost ornice ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Dávky se počítají v t/ha (Horáček a kol., 1994; Valla a kol., 2002).

2.2.3. Faktory ovlivňující stanovení výměnné acidity

K vytěsnění vodíkových a hliníkových iontů se používají roztoky 0,1 M BaCl₂ (Tamminen a Starr, 1990; ICP Forests⁴; Bradáč, 2002), 1 M KCl (Robarge a Fernandez, 1986; Petřík, 1993; Valla a kol., 2002), směs 0,5 N BaCl₂ a 0,1 N TEA (triethanolamin) (Blume, 1990).

V metodách je odlišná také doba vyluhování půdy. Některé postupy uvádějí nechat půdu v extrakčním roztoku stát přes noc, poté třepat 1 – 2 hod na třepače a roztok zfiltrovat (Tamminen a Starr, 1990; Bradáč, 2002). U jiných autorů je určena doba extrakce na 2 hod (Petřík, 1993), 3 a 1/2 hod (ICP Forests⁴).

Rozdílný je i přesný ekvivalenční bod titrace, od pH 7 (Tamminen a Starr, 1990); 7,8 (Bradáč, 2002; ICP Forests⁴); do 8,2 (Blume, 1990) nebo pouze pH barevného přechodu u fenolftaleinu (při pH 8 – 9,8) (Robarge a Fernandez, 1986; Valla a kol., 2002).

Při použití KCl jako extrakčního činidla u organických horizontů je třeba počítat se skutečností, že při pH < 3 dochází k rozpouštění nevýměnného hliníku a tak nadhodnocení jeho výměnné frakce. Na druhou stranu však tato metoda poněkud nadhodnocuje celkovou aciditu a podhodnocuje výměnný hliník (Robarge a Fernandez, 1986).

Petřík (1993) vyhodnotil vliv délky třepání půdy v roztoku. Výměnná acidita se měnila v časovém intervalu 1 až 3 hodin třepání v rozmezí 2 až 3 %.

Abreu a kol. (2003) porovnali čtyři metody na stanovení výměnného hliníku Al³⁺ extrahovaném v 1 M KCl – tři kolorimetrické a jednu titrační metodu. Výsledné hodnoty byly rozdílné, ačkoli byly mezi získanými hodnotami vysoké korelace. Kolorimetrickými metodami byly získány vyšší hodnoty než titrační metodou.

2.3. Kationtová výměnná kapacita

2.3.1. Půdní sorpční komplex

Půdní koloidy mají velmi malou velikost a zároveň velký specifický povrch (plocha na jednotku hmotnosti). Ve srovnání s hrubým pískem je vnější povrch koloidního jílu při stejné hmotnosti nejméně 1000krát větší. Vnitřní povrchy pak celkovou plochu ještě zvyšují (Ledvina a Horáček, 1997). Významnou vlastností půdních koloidů je schopnost sorbovat z vnějšího prostředí, zejména z půdního roztoku, na svůj povrch různé látky. U většiny půdních koloidů převládají elektronegativní náboje, proto poutají ve výměnné formě především kationty.

V půdě působí minerální (anorganické) a organické koloidy. K minerálním koloidům patří především jílové minerály, amorfni gely kyseliny křemičité, alofan a hydratované oxidy železa a hliníku. Organické půdní koloidy jsou zastoupeny hlavně humusovými látkami (humínové kyseliny a fulvokyseliny), bílkovinami a ligninem z rostlinných zbytků. Minerální koloidy spolu s organickými vytvářejí organominerální (dříve humusojilovitý) komplex, který se běžně označuje jako půdní sorpční komplex (Pokorný a Šarapatka, 2003).

Pro poutání výměnných kationtů (v přírodě nejčastěji Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, H⁺, H₃O⁺, NH₄⁺) jsou nejvýznamnější jílové minerály a půdní organická hmota. Výměnné kationty se na struktury jílových fylosilikátů váží elektrostaticky na tzv. vnitřní povrch částic, tj. do mezivrstevních prostor na

přebytečné nenasycené náboje vrstev a na přerušené nenasycené vazby na povrchu, zejména na hranách částic (Chváta, 2005).

2.3.2. Výměnné kationty

Výměnné kationty ovlivňují nejen chemické děje a biologické poměry, ale i fyzikální stav a technologické vlastnosti půdy. Hlavními výměnnými kationty v půdách humidního klimatu mírného pásu jsou Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , Al^{3+} . Tyto kationty jsou v menší míře provázeny ionty K^+ , Na^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} a dalšími ve stopových množstvích. V orných půdách převažuje vápník, jehož bývá přes 50 % sumy všech výměnných kationtů. Hořčíku je zpravidla méně. Poměr výměnných $\text{Ca} : \text{Mg}$ se pohybuje průměrně kolem 4. Při silném vyluhování půd klesá rychleji obsah vápníku.

Půdy s převahou Ca^{2+} a Mg^{2+} iontů mají normální dynamiku, značnou ústojnost, kvalitní humus, lze je kvalitně obdělávat v širokém rozsahu vlhkosti a jsou propustné pro vodu. Půdy s převahou H^+ a Al^{3+} iontů jsou sorpčně nenasycené. Vznikají v humidních podmínkách na propustných substrátech při silném vyluhování bazických kationtů a při zvýšené adsorpci H^+ iontů. Půdy jsou kyselé s malou ústojností a zhoršují se jejich fyzikální vlastnosti jako propustnost pro vodu, obdělávatelnost, stabilita struktury. Půdy se zvýšeným zastoupením Na^+ iontů vznikají v aridním klimatu, jsou silně peptizované, koloidy za vlhka značně bobtnají a po vyschnutí se smršťují, půdy tvrdnou a rozpučávají. Kationt Na^+ může tvořit (v soloncích) přes 20 % z výměnné kapacity. Vyšší koncentrace sodíku potlačují příjem vápníku, draslíku a hořčíku (Ledvina a Horáček, 1997).

Z hlediska výživy rostlin a celkového zastoupení v sorpčním komplexu půdy je nejdůležitější stanovení vápníku, hořčíku a draslíku, případně na některých půdách i sodíku a dále stanovení kationtu vodíku (Zbiral, 1995).

2.3.3. Kationtová výměnná kapacita

Kationtová výměnná kapacita se označuje KVK (dříve spíše T) nebo CEC (z angl. cation exchange capacity) a vyjadřuje se v jednotkách kladného náboje na hmotnost půdy. Jsou užívány dvě různé, ale numericky ekvivalentní jednotky - meq/ 100 g (miliiekvivalenty náboje na 100 g vysušené půdy) nebo v mezinárodních jednotkách SI - cmol_c/kg (cmol(+)/kg) (centimoly kladného náboje na kilogram vysušené půdy). Kationtovou výměnnou kapacitu vyjadřuje množství kationtů, které je půda schopna poutat při pH 7 nebo jiném vhodném pH (Horáček a kol., 1994; Kozák a kol., 2002; Valla a kol., 2002).

Podle Rosse¹ je definice kationtové výměnné kapacity určena kvantitou míst na půdním povrchu, na které mohou být elektrostatickou silou připoutané kladně nabití ionty. Elektrostaticky držené kationty se mohou snadno vyměnit s jinými kationty v půdním roztoku a tak jsou dostupné pro kořenový příjem rostlin. Proto je kationtová výměnná kapacita důležitá pro udržení adekvátního množství rostlinám dostupného draslíku, hořčíku a vápníku v půdách.

Čím je CEC vyšší, tím jsou živiny ve formě kationtů lépe chráněny před ztrátami vyplavením; naopak příjem živin rostlinami je obtížnější, zvláště je-li hodnota CEC tvořena převážně minerálními koloidy v půdě, jejichž desorpce živin je obvykle méně pružná než na částicích humusu (Ledvina a Horáček, 1997).

2.3.4. Metody stanovení kationtové výměnné kapacity

1. Promývání zředěnou kyselinou (např. HCl) a titrace Ba(OH)₂ do pH 7 nebo NaOH do pH 8,5.
2. Sumační metody
 - a) při použití nepufrované soli (NH₄Cl, KCl nebo BaCl₂)
 - b) při použití pufrované soli (CH₃COONH₄; (CH₃COO)₂Ba; BaCl₂ + TEA)
3. Přímé vytěsnění sytící soli
4. Vytěsnění indexového kationtu po vymytí soli
 - a) použití neutrální soli, pH 7 (CH₃COONH₄)
 - b) použití alkalické soli, pH 8 až 8,2 – použití CH₃COONa nebo použití pufrovaného BaCl₂ a MgSO₄
5. Použití iontoměníčů
6. Konduktometrická titrace
7. Použití radioaktivních izotopů

V této práci byly porovnány a jsou dále popsány tři sumační metody s použitím nepufrované soli BaCl₂ a jedna metoda vytěsnění indexového kationtu po vymytí soli s použitím CH₃COONa. Zbývající metody jsou blíže popsány v Horáčkovi a kol. (1994); Jandákovi a kol. (2003) nebo Vallovi a kol. (2002).

Principem sumačních metod je vytěsnění výměnných kationtů kationtem roztoku soli a kationtová výměnná kapacita se následně stanoví jako suma jednotlivých výměnných kationtů.

Vytěsnění indexového kationtu po vymytí soli spočívá v nasycení sorpčního komplexu indexovým kationtem, následném vymytí od přebytku soli a vytěsnění a stanovení indexového kationtu (Horáček a kol., 1994; Valla a kol., 2002).

2.3.5. Hodnocení výsledků kationtové výměnné kapacity

V tabulce 4 je uvedeno hodnocení výsledků stanovení kationtové výměnné kapacity. Například minerál kaolinit má hodnotu CEC od 1 do 10 meq/100 g půdy, slída od 20 do 40 meq/100 g, chlorit 30 – 50 meq/100 g, montmorillonit od 80 do 120 meq/100 g, vermikulit od 120 do 150 meq/100 g, zatímco organická hmota od 100 do 300 meq/100 g půdy. Hodnotu kationtové výměnné kapacity půdy ovlivňuje množství jílu, typ jílových minerálů a obsah organické hmoty. Rozsahy hodnot CEC v půdách mohou být obvykle pro písčité půdy < 6 meq/100 g, hlinité mezi 10 a 20 meq/100 g, jílovité mezi 25 a 50 meq/100 g a půda s vysokým obsahem humusu bude mít CEC mezi 50 a 100 meq/100 g. Organická hmota v půdách s pH blízkým neutrálnímu bude mít vyšší CEC než s acidním pH. Přidáním organického materiálu (kompostu) do půdy se zvýší půdní CEC a schopnost půdy držet živiny. Půdní CEC se může snížit vlivem acidifikace a rozkladu organické hmoty. Půda s vyšší hodnotou CEC nemusí být bezpodmínečně více úrodná, CEC však může být v kombinaci s dalšími měřeními úrodnosti půdy vhodným indikátorem půdní kvality a produktivity (Ross¹, McNeal²).

Tabulka 4. Hodnocení výsledků stanovení kationtové výměnné kapacity (CEC) (upraveno podle Vally a kol., 2002).

Hodnota CEC (meq/100 g)	Hodnocení
< 8	velmi nízká
8 - 12	nízká
12 - 17	nižší střední
17 - 24	vyšší střední
24 - 30	vysoká
> 30	velmi vysoká

2.3.6. Faktory ovlivňující stanovení kationtové výměnné kapacity

Podle Vally a kol. (2002) a Horáčka a kol. (1994) bude výpočet celkové výměnné kapacity pouze z analyticky stanovených množství jednotlivých kationtů a konvenčního přiřazení jednotlivých mocností těmto kationtům podhodnocený asi o 5 - 7 %, protože např. kromě iontů Ca^{2+} , Mg^{2+} a Al^{3+} půda sorbuje také určité množství $\text{Ca}(\text{OH})^+$, $\text{Mg}(\text{OH})^+$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ a $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. Naproti tomu Hendershot a Duquette (1986) tento způsob doporučují jako rychlou a rutinní metodu, která dává pro acidifikované půdy dobré výsledky.

Rozdíly v metodách na stanovení CEC jsou zejména v používaných extrakčních činidlech. Tyto metody se dají rozdělit na dvě skupiny. První z nich užívají pufrovaný extrakční roztok – acetát amonný o pH 7 a stanovují tzv. potenciální (celkovou) kationtovou výměnnou kapacitu (Chapman, 1965; Blume, 1990; Tamminen a Starr, 1990). U druhých se používá nepufrovaná sůl, nejčastěji 1 M chlorid amonný (Meiwes, Khanna a Ulrich, 1986; Mantylahti a Niskanen, 1986; Blume, 1990) nebo 0,1 M chlorid barnatý (Gillman, 1979; Rhoades, 1982; Gillman a Sumpter, 1986; Hendershot a Duquette, 1986; Tamminen a Starr, 1990; ICP Forests⁴; Bradáč, 2002) a stanovují tzv. efektivní (aktuální) kationtovou kapacitu při pH půdy (ECEC nebo CEC_e). Pro acidifikované půdy je vhodnější nepufrovaný solný roztok, protože vytěsnění kationtů proběhne při pH blízkém skutečnému půdnímu pH a odhad celkové výměnné kapacity je tím bližší reálným podmínkám v půdě. Hendershot a Duquette (1986) uvádějí, že při použití pufrovaného acetátu amonného může být hodnota stanovené CEC řádově několikrát vyšší, než u pufrované soli. Z těch doporučují 0,1 M BaCl_2 pro silnou vytěšňovací sílu Ba^{2+} .

Při uvádění doby extrakce a způsobu zpracování vzorků se autoři příliš neliší. Pouze Tamminen a Starr (1990) a Bradáč (2002) ponechávají vzorky v roztoku přes noc. Ostatní doporučují mnohem kratší dobu kolem jedné až dvou hodin (Hendershot a Duquette, 1986; James a Riha, 1986; Robarge a Fernandez, 1986). Rasmussen, Schiff a Nesbitt (1991) ve své práci ověřovali dobu nutnou k tomu, aby nastalo kompletní vytěsnění výměnných kationtů roztokem neutrální soli a zjistili, že při extrakční době delší než 2 hodiny může dojít k rozpouštění silikátů, přechodu nevýměnných bazických kationtů a Al^{3+} do roztoku a tím i celkovému nadhodnocení CEC. Naprostá většina výměnných kationtů je přitom účinně vytěsněna již během první hodiny.

Rozdíly v hodnotách CEC mohou být způsobeny i výpočtem při stanovení výměnných kationtů. Bohn (1985) uvádí, že CEC se zpravidla rovná sumě výměnných kationtů Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} . Podle Bradáče (2002) se CEC vypočítá jako suma kationtů Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} + výměnná acidita ($\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$).

2.3.7. Stupeň nasycení sorpčního komplexu

Stupeň nasycení sorpčního komplexu (V) neboli stupeň nasycení výměnného komplexu bazickými kationty (BS; z angl. base saturation) je definován jako množství bazických kationtů (S), které jsou drženy na výměnných místech v porovnání s celkovým počtem výměnných míst (tzn. děleno celkovou kationtovou výměnnou kapacitou) (8). BS se vyjadřuje v % a udává kolik procent vazebných míst je obsazeno bázemi (Pokorný a Šarapatka, 2003; Cooper³).

$$BS = \frac{S}{CEC} \cdot 100 \quad (\%) \quad (8)$$

V tabulce 5 je uvedeno hodnocení stupně nasycení sorpčního komplexu. Jestliže je stupeň nasycení sorpčního komplexu 100 %, tak půda neobsahuje výměnnou aciditu. Čím je pH půdy nižší, tím jsou si hodnoty výměnné acidity (EA) stanovená hodnota CEC bližší.

Hodnota BS je u černozemí vyšší než 95 %, u hnědozemních a illimerizovaných půd až 90 - 95 %, u drnopodzolových půd až 60 %, u písčitých lesních podzolů < 15 - 20%, u glejových a pseudoglejových 40 - 70 % (lesních 20 až 50 %) (Ledvina a Horáček, 1997).

Tab.5. Hodnocení stupně nasycení sorpčního komplexu (BS)
(upraveno podle Vally a kol., 2002).

Hodnota BS (%)	Hodnocení
< 30	extrémně nenasycený
30 - 50	nenasycený
50 - 75	slabě nasycený
75 - 90	nasycený
90 - 100	plně nasycený

3. METODIKA

V této práci byly porovnávány metody na stanovení tří základních parametrů půd – pH, výměnné acidity (EA) a kationtové výměnné kapacity (CEC). Stanovení pH bylo provedeno podle 5 metod – Zbírala, Petříka, Bradáče, US EPA a ICP Forests, stanovení výměnné acidity podle 3 metod – Petříka, Bradáče a ICP Forests, stanovení kationtové výměnné kapacity podle 4 metod – Petříka, Bradáče, ICP Forests a Bowera. U všech vzorků byla dále provedena silikátová analýza, mineralogický rozbor, stanovení obsahu celkového dusíku (N), oxidovatelného uhlíku (C), přístupného fosforu (P_p) a byl dopočítán stupeň nasycení výměnného komplexu bázemi (BS).

3.1. Popis lokalit vzorků půd

Stanovení pH, výměnné acidity a kationtové výměnné kapacity bylo provedeno u 8 vzorků. Jejich výběr měl pokrýt širší rozsah půdních vlastností, a proto pocházely ze dvou převážně acidních lokalit a 2 alkaličtějších lokalit. Vzorky byly poskytnuty Mgr. Janem Hofmeisterem, Ph.D. z ČGS, z nichž vzorky 1.1. ORG, 1.1. MIN, 2.5. ORG a 2.5. MIN byly použity k výzkumu v disertační práci (Hofmeister, 2002).

Lokality acidních půd

Vzorky 1.2. ORG, 1.6. MIN, 7.2. ORG a 7.6. MIN byly odebrány ve smrkovém lese a jejich půdní typ je kambizem dystrická (podzolovaná). Vzorky 1.2. ORG a 1.6. MIN pocházejí z lokality Načetín v Krušných horách, geologické podloží tvoří rula; vzorky 7.2. ORG a 7.6. MIN jsou z lokality Lysina ve Slavkovském lese, kde geologické podloží tvoří leukogranit.

Lokality bazických půd

Vzorky 1.1. ORG, 1.1. MIN, 2.5. ORG a 2.5. MIN jsou z listnatého dubohabrového lesa z CHKO Český kras. Geologické podloží tvoří vápence a půda se dá označit jako kambizem eubazická. Vzorky 1.1. ORG a 1.1. MIN jsou z lokality Kobyla a vzorky 2.5. ORG a 2.5. MIN pocházejí z lokality Nad Srbskem.

3.2. Odběr a zpracování vzorků

Půdní vzorky organického horizontu (ORG) byly odebrány ze subhorizontu nadložního humusu O_f a O_h (po odstranění vegetace a vrstvičky nerozloženého opadu - subhorizontu O_1) zahradní lopatkou. Vzorky půdy byly sušeny na vzduchu a prosáty přes síto s velikostí ok 3 mm.

Půdní vzorky minerálního horizontu (MIN) 1.1. MIN a 2.5. MIN byly odebrány ze svrchního minerálního horizontu (0 – 20 cm) a vzorky 1.6. MIN a 7.6. MIN z hlubokého minerálního horizontu B až přechodu B/C (40 – 60 cm). K odběru byla použita dutá odběrová sonda, která byla do půdy zatloukána a po jejím vytažení z půdy byl vzorek minerálních horizontů ze sondy vytlačen pístem. Odebrané vzorky byly prosáty přes síto s velikostí ok 2 mm.

3.3. Silikátová analýza

U půdních vzorků byla provedena silikátová analýza pro zjištění přesného chemického složení materiálu. Stanovení bylo provedeno v Laboratořích geologických ústavů PFF UK podle vnitřních předpisů laboratoře.

3.4. Prášková RTG difrakční analýza

Obsahy hlavních minerálních fází byly stanoveny pomocí práškové RTG difrakce na přístroji Siemens D 5005 (Bruker AXS, Německo) se zářením $CuK\alpha$ (napětí 40 kV, proud 45 mA) v rozsahu $5 - 80^\circ 2\theta$. Semikvalitativní analýza byla provedena pomocí programu Diffraction-Plus s využitím databáze JCPDS PDF-2 (ICDD, 2001) na Ústavu anorganické chemie AV ČR v Řeži.

3.5. Stanovení organického uhlíku, celkového dusíku a přístupného fosforu

Organický uhlík (C) ve vzorcích půd byl stanoven oxidací vzorku za horka přebytkem chromsírové směsi s následným jodometrickým stanovením nespotřebovaného $K_2Cr_2O_7$.

Stanovení celkového dusíku (N) bylo provedeno titračním stanovením NH_4^+ v mineralizátu po mineralizaci vzorku půdy podle Kjeldala (spalování vzorku s H_2SO_4 , CuSO_4 a K_2SO_4) a jeho následné destilaci.

Analýza přístupného fosforu (P_p) v půdě byla provedena v půdním výluhu (extrakční činidlo Mehlich III) redukcí kyselinou askorbovou, probíhající v prostředí H_2SO_4 , molybdenanu amonného a vinanu antimonyldraselného s následným spektrofotometrickým stanovením fosfomolybdénové modří (při 750 nm). Extrakční činidlo Mehlich III se skládá z NH_4NO_3 , NH_4F , EDTA (kyselina etylendiaminotetraoctová), CH_3COOH a HNO_3 (Hofmeister, 2002).

3.6. Stanovení půdní reakce

Analýzy vzorků byly provedeny triplicitně. Vzorek vysušené půdy byl navážen s přesností 0,00X do polyetylénové lahvičky. U aktivní půdní reakce byla na výluh použita převařená destilovaná voda laboratorní teploty. Při reakci výměnné byl použit roztok 0,01 M CaCl_2 , který byl připraven rozpuštěním 1,11 g CaCl_2 (chlorid vápenatý p. a., bezvodý, M.h. = 110,99 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) v 1 l deionizované vody. U metody podle Bradáče nebyl analyzován výluh půdy v 0,01 M CaCl_2 . Pro měření pH_{KCl} byl u metody Zbiral, Petřík, US EPA a ICP Forests použit roztok 1 M KCl, který byl připraven rozpuštěním 74,56 g KCl (chlorid draselný p.a., M.h. = 74,56 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) v 1 l deionizované vody. U metody podle Bradáče byl analyzován výluh půdy v roztoku 0,2 M KCl připraveným rozpuštěním 14,9 g KCl (chlorid draselný p.a., M.h. = 74,56 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) v 1 l deionizované vody.

Půdní suspenze byla míchána na mechanické laboratorní třepačce. Půdní reakce vzorků byla změřena laboratorním digitálním pH – metrem s použitím skleněné kombinované elektrody (typ 01 - 29). Po každém změření jednoho vzorku byla elektroda pečlivě opláchnuta v destilované vodě. Po každém 10. vzorku byl pH – metr nakalibrován pomocí dvou komerčně dostupných certifikovaných tlumivých roztoků o pH 7 a 4,01. Všechna měření $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, pH_{KCl} a $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ byla odečtena na dvě desetinná místa.

Výsledné naměřené hodnoty pH byly zpracovány v programu MS Excel. Byly použity bodové typy grafů a u obrázků 24 a – h, 25 a – h, 26, 27 a – h, 28 a – h, kde jsou zobrazeny vlivy určitých parametrů na pH , byly pro lepší přehlednost vytvořeny grafy spojnicové.

3.6.1. Metoda na stanovení pH podle Zbiral

Metoda podle Zbiral (1995) je určena především pro laboratoře odboru agrochemie půdy a výživy rostlin Státního kontrolního a zkušebního ústavu zemědělského (ÚKZÚS) v Brně.

Princip

Mezi vyluhovacím roztokem a půdou dojde k ustavení rovnováhy mezi ionty vodíku v roztoku a ionty vodíku, vázanými v sorpčním komplexu půdy. Aktivita iontů vodíku se měří pH – metrem v půdní suspenzi skleněnou iontově selektivní elektrodou.

Vybavení

- pH metr s přesností měření na 0,0X jednotek pH
- skleněná a referentní elektroda nebo kombinovaná elektroda obdobných vlastností
- mechanická třepačka
- vhodné lahvičky
- váhy s přesností 0,00X g

Poznámky

1. Pro měření hodnot pH vyšších než 10 je třeba použít speciální skleněnou elektrodu.
2. Rotační třepačka je pro tento účel optimální. Při použití horizontální třepačky je třeba zajistit takovou intenzitu pohybu a takovou geometrii nádobek, aby nedocházelo k usazování půdy na dně nádobek v průběhu třepání.

Reagencie

1. Destilovaná a deionizovaná voda
2. Chlorid vápenatý – vyluhovací roztok, $c(\text{CaCl}_2) = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$: 1,47 g dihydrátu chloridu vápenatého ($\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se rozpustí ve 100 ml demineralizované vody. Roztok se kvantitativně převede do odměrné baňky 1000 ml a po vytemperování se doplní po značku.
3. Tlumivý roztok I. $\text{pH} = 4,00$: Roztok hydrogenftalanu draselného $c = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$: 10,21 g hydrogenftalanu draselného, vysušeného při 110 – 420 °C po dobu dvou hodin, se rozpustí v asi 400 ml demineralizované vody. Po rozpuštění se převede kvantitativně do odměrné baňky 1000 ml a po vytemperování se doplní po značku.
4. Tlumivý roztok II. $\text{pH} = 6,88$: 3,39 g dihydrogenfosforečnanu draselného [KH_2PO_4] a 3,53 g hydrogenfosforečnanu disodného [Na_2HPO_4] se rozpustí asi ve 400 ml demineralizované vody, po rozpuštění se kvantitativně převede do odměrné baňky 1000 ml a po vytemperování se doplní po značku. Dihydrogenfosforečnan draselný se před použitím vysuší při 110 °C po dobu dvou hodin.
5. Tlumivý roztok III. $\text{pH} = 9,22$: 3,80 g dekahydrátu tetraboritanu disodného [$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$] se rozpustí asi ve 400 ml demineralizované vody, po rozpuštění se kvantitativně převede do odměrné baňky 1000 ml a po vytemperování se doplní po značku.

Poznámky:

3. Dekahydrát tetraboritanu disodného může dlouhodobým skladováním ztrácet část krystalické vody.
6. Tlumivé roztoky jsou stále asi 1 měsíc při uchovávání v dobře uzavřených polyetylenových nádobách.
7. Pro kalibraci pH – metru je možné použít i komerčně dostupné certifikované tlumivé roztoky.

Postup

Do vhodné nádoby se naváží 10 g upraveného půdního vzorku, přidá se 50 ml vyluhovacího roztoku a extrahuje se na mechanické třepačce 60 min \pm 10 min. Po extrakci se ponechá suspenze 1 hod v klidu a po této době se provede měření. Celková doba kontaktu půdy s roztokem před měřením pH nemá převýšit 4 hod. Těsně před vlastním měřením se suspenze opět promíchá.

Kalibrace pH – metru a měření: Kalibrace se provádí na nejméně dva z uvedených tlumivých roztoků. Rozdíl teplot mezi tlumivými roztoky a půdní suspenzí nesmí být vyšší než 1°C. Suspenze se těsně před měřením intenzivně promíchá.

Poznámky

8. Pro většinu půd je dosaženo rovnováhy po dvou hodinách stání.
9. V kontaminovaných půdách, půdách karbonátových nebo čerstvě vápněných nemusí být dosaženo rovnováhy v čase předepsaném touto metodikou. V takových případech je vhodné provést měření nejméně pro dvě různé doby mezi 2 a 24 hod stání. V poznámce je třeba uvést, že získaná hodnota je nestabilní.

10. Sušení vzorků může významně ovlivnit pH půd, proto se nesmí půda sušit při teplotě vyšší než 40 °C. V půdách obsahujících sulfidy dochází sušením k významnému snížení hodnoty pH.
11. Pro některé půdy (zpravidla půdy slabě kyselé a neutrální) se hodnota pH stáním s vyluhovacím roztokem nemění ani po šesti hodinách.
12. Odečítaný údaj je považován za stabilní, pokud změna pH za 5 s není větší než 0,02 jednotek pH. Doba potřebná pro dosažení rovnováhy je zpravidla 1 min nebo méně.

3.6.2. Metoda na stanovení pH podle Petřika

Základ metod podle Petřika (1993) byl převzat z manuálu Quality Assurance Methods Manual for Laboratory Analytical Techniques připraveného pro U. S. EPA and USDA Forest Service Forest Response Program (Robarge a Fernandez, 1986).

Vybavení

- pH metr s přesností měření na 0,0X jednotek pH
- kombinovaná elektroda
- mechanická třepačka
- polyetylenové 30 ml lahvičky
- 10 ml pipeta
- váhy s přesností 0,00X g

Reagencie

- destilovaná a deionizovaná voda
- 0,01 M roztok CaCl_2 se připraví rozpuštěním 1,4702 g CaCl_2 v 1 l deionizované vody. pH roztoku se upraví na hodnotu mezi 5 a 6,5 pomocí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nebo HCl , vodivost by neměla přesáhnout hodnoty 2,24 až 2,4 mS, jinak by se měl připravit nový roztok
- 1 M roztok KCl se připraví rozpuštěním 74,56 g KCl v 1 l deionizované vody. pH roztoku se upraví na hodnotu mezi 5 a 6 pomocí KOH nebo HCl
- kalibrační pufrů o pH 4,01 a 7

Postup

Do polyetylenové 30 ml lahvičky se naváží s přesností 0,00X g 7 g půdy a odpipetuje 14 ml vody nebo roztoku. Lze použít i odlišné navážky a objemy, musí se však dodržet daný poměr půda – roztok 1 ku 2. Půdní suspenze se míchá 1 minutu po 0, 15, 30, 45 a 60 minutách od přidání roztoku, doporučuje se pracovat v sérii 5 – 7 vzorků. Poté se nechá suspenze odstát 30 minut a změří se pH. Před použitím je třeba pH – metr kalibrovat dvěma pufrů o pH 7 a 4,01. Před každým vložením do pufru je třeba elektrodu pečlivě opláchnout v destilované vodě. Elektroda se umístí do vzorku tak, aby skleněná membrána byla usazená v půdě na dně lahvičky a keramická spojka byla ponořená v roztoku. První měření se zaznamená po 30 sec., druhé pak po 2 min. od vložení elektrody do roztoku, tato dvě měření by se neměla lišit o více než 0,05 jednotek pH. Mezi dvěma vzorky je třeba elektrodu pečlivě opláchnout v destilované vodě, u vzorků s podstatným obsahem organické hmoty se doporučuje opláchnutí v 1 M HCl a pak v destilované vodě. Po každé sérii měření se zkontroluje kalibrace elektrody pomocí pufrů.

3.6.3. Metoda na stanovení pH podle Bradáče

Metody podle Bradáče jsou interní postupy v laboratořích Agentury a ochrany přírody a krajiny (AOPK) v Brně (2002).

Vybavení

- pH – metr s přesností měření na 0,0X jednotek pH
- kombinovaná elektroda
- mechanická třepačka
- vhodné lahvičky
- váhy s přesností 0,00X

Reagencie

- destilovaná a deionizovaná voda
- 0,2 M KCl: 14,9 g KCl rozpustíme v 1000 ml deionizované vody, pH roztoku nastavíme na 5,6 – 5,8 roztokem HCl (1 : 1)
- kalibrační pufrů o pH 4 a pH 7

Postup

Do vhodné polyethylenové nádoby se naváží 20 g na vzduchu vysušeného vzorku a zalije se 50 ml převařené deionizované vody nebo 0,2 M KCl. Suspenze se důkladně promíchá skleněnou tyčinkou a nechá se 30 minut třepat. Vodný výluh se poté ihned měří. Půdní výluh v 0,2 M KCl se měří až po 2 hodinách stání. pH se měří na nakalibrovaném pH – metru za stálého míchání suspenze. Teplota výluhu musí být respektována při nastavení pH – metru a hodnoty pufru.

3.6.4. Metoda na stanovení pH podle US EPA

Metoda, označovaná v této práci jako US EPA, pochází z Handbook of methods for acid deposition studies (Blume, 1990), laboratorní analýzy chemismu půd EPA (Environmental Protection Agency) – agentury životního prostředí v USA.

Vybavení

- pH – metr s přesností měření na 0,0X jednotek pH
- kombinovaná elektroda
- mechanická třepačka
- 50 ml lahvičky
- 1 skleněná tyčinka na každý vzorek
- váhy s přesností 0,00X

Reagencie

- destilovaná a deionizovaná voda
- 0,01 M CaCl₂
- 0,1 M KCl
- kalibrační pufrů o pH 4 a pH 7

Postup

20 g na vzduchu vysušené minerální půdy se odváží s přesností 0,00X g do lahvičky a přidá se 20 ml deionizované vody nebo 0,01 M CaCl₂, u organických půd se odváží 5 g a přidá se 25 ml deionizované vody nebo 0,01 M CaCl₂. Roztok se nechá vsřébat půdou bez zamíchání. Poté se suspenze míchá 10 sekund a nechá se stát 15 minut a to se opakuje 3krát. Po posledním promíchání se nechá suspenze usadit po dobu 1 minuty. pH se měří v supernatantu půdní suspenze.

3.6.5. Metoda na stanovení pH podle ICP Forests

Metody podle ICP Forests (International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests operating under United Nations Economic Commission for Europe - UNECE) jsou dostupné na www.icp-forests.org⁴. Tento mezinárodní kooperační program sledování a vyhodnocování vlivu znečištění ovzduší na lesy byl založen na zasedání výkonného orgánu Konvence o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států v červnu 1985. Úkolem ICP Forests je shromažďování srovnatelných údajů o změnách v lesních porostech v Evropě, souvisejících s aktuálním stavem prostředí. V současné době se programu účastní 39 zemí včetně České republiky, která do programu přistoupila již v roce 1986.

Vybavení

- pH – metr s přesností měření na 0,0X jednotek pH
- kombinovaná elektroda
- mechanická třepačka
- 50 ml lahvičky s uzávěrem
- lžička

Reagencie

- destilovaná a deionizovaná voda
- 0,01 M CaCl₂
- kalibrační pufrůy o pH 4 a pH 7

Postup

Odměří se 5 ml objem reprezentativního vzorku na vzduchu vysušené půdy (frakce < 2 mm) a vloží se do lahvičky. Přidá se 5-ti násobný objem vody nebo 0,01 M CaCl₂ a důkladně se třepe nebo míchá po dobu 5 minut na třepačce nebo jiném zařízení a poté se nechá 2 hodiny stát. Změří se teplota suspenze a dbá se na to, aby se neodlišovala od teploty pufru více než o 1°C. Před vlastním měřením na okalibrovaném pH – metru se musí půdní suspenze protřepat. pH se měří v usazené suspenzi a po stabilizování se odečte hodnota.

3.7. Stanovení výměnné acidity

Analýzy vzorků byly provedeny triplicitně. Vzorek vysušené půdy byl navážen s přesností 0,00X do polyetylenové lahvičky. U metody podle Petříka byl na výluh použit roztok 1 M KCl, který byl připraven rozpuštěním 74,56 g KCl (chlorid draselný p. a., M.h. = 74,56 g·mol⁻¹) v 1 l deionizované vody. U metod podle Bradáče a ICP Forests byl na výluh použit roztok 0,1 M BaCl₂, který byl připraven rozpuštěním 24,428 g BaCl₂ · 2H₂O (chlorid barnatý dihydrát p. a., M.h. = 244,28 g·mol⁻¹) v 1 l deionizované vody. Kromě půdních vzorků byly analyzovány u každé metody tři slepé vzorky a dva referenční materiály půd.

Půdní suspenze byla míchána na mechanické laboratorní třepačce. U metody podle ICP Forests byla ještě následně podle návodu provedena centrifugace. Půdní suspenze byla zfiltrována přes filtrační papír č. 389 s průměrem 125 mm pro kvalitativní analýzu se středně vysokou filtrační rychlostí. Na titraci 0,05 M NaOH byla použita automatická byreta, titrace 0,05 M HCl byla provedena pomocí automatického titrátoru SCHOTT Titroline Easy. pH bylo měřeno laboratorním pH – metrem s použitím skleněné kombinované elektrody. Po každém změření jednoho vzorku byla elektroda pečlivě opláchnuta v destilované vodě. Po každém 10. vzorku byl pH – metr nakalibrován pomocí dvou komerčně dostupných certifikovaných tlumivých roztoků o pH 7 a 4,01.

Výsledné hodnoty výměnné acidity byly spočítány podle vzorců z jednotlivých metod v programu MS Excel.

3.7.1. Metoda na stanovení EA podle Petřika

Vybavení

- Buchnerova nálevka
- odsávací baňka
- vodní vývěva
- filtrační papír s modrou nálepkou
- 100 ml polyethylenové lahvičky
- 250 ml polyethylenové lahvičky
- automatický titrátor
- 50 ml pipeta
- váhy s přesností 0,00X g
- mechanická třepačka

Reagencie

- destilovaná a deionizovaná voda
- 1 M roztok KCl
- 1 M roztok KF se připraví rozpuštěním 94,13 g $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v 1 l vody
- 0,1 M standardizovaný roztok NaOH uchovávaný v dusíkové atmosféře, faktor je třeba kontrolovat po měsíci
- 0,1 M standardizovaný roztok HCl

Postup

Do 100 ml polyethylenové lahvičky se odváží s přesností 0,00X 5 g půdy, odpipetuje se 50 ml 1 M roztoku KCl, lahvička se pečlivě uzavře a třepe se 2 h na třepačce. Do Buchnerovy nálevky se vloží filtr a ovlhčí se spolu se stěnami nálevky destilovanou vodou. Zapne se vývěva, zkontroluje se podtlak a přebytečná destilovaná voda se odsaje. Vývěva se vypne, z odsávací baňky se vyleje voda, vývěva se znovu zapojí a vzorek se filtruje mírným podtlakem. Prázdňá lahvička po vzorku se naplní 50 ml čistého roztoku KCl a tak, aby se i poslední zbytky půdy převedly do nálevky se jím propláchne filtr v nálevce. Toto se ještě jednou zopakuje a pak se celkových 150 ml filtrátu z odsávací baňky přelije do nové, čisté 250 ml lahvičky.

Na začátek každé série se musí zařadit slepý pokus. Nálevka a odsávací baňka se musí pečlivě po každém vzorku dvakrát propláchnout destilovanou vodou. Filtráty se skladují v chladu a měly by být analyzovány co nejdříve.

Titrace půdních výluhů se provádí 0,1 M NaOH na titrátoru do bodu pH 8,2. Hliník ve výluhu se následně zakomplexuje 1 N roztokem KF a výluh se retitruje zpět ke stejnému bodu 0,1 M HCl.

Do plastických kádinek se odpipetuje 50 ml filtrátu. Filtrát se titruje 0,1 M NaOH do pH 8,2. Po skončení titrace se do všech vzorků odpipetuje 10 ml 1 M roztoku KF. Krouživým pohybem kádinky se roztok promíchá, nechá se stát 30 minut a znovu se stejnou metodou titruje 0,1 M HCl do pH 8,2.

Výpočet

Celková acidita $H^+ + Al^{3+}$

$$\frac{\{ [A - B] \cdot DF \cdot N \cdot 100 \}}{C} \quad \text{meq celkové acidity na 100 g půdy}$$

Výměnný Al^{3+}

$$\frac{\{ D \cdot DF \cdot N \cdot 100 \}}{C} \quad \text{meq výměnného } Al^{3+} \text{ na 100 g půdy}$$

A – látkové množství NaOH v ml u vzorku

B – látkové množství NaOH v ml u slepého vzorku

C – hmotnost navážky půdy v g (5)

D – látkové množství HCl v ml u vzorku

DF – zředovací faktor – poměr extrakčního objemu k titračnímu objemu (3)

N – normalita NaOH nebo HCl

3.7.2. Metoda na stanovení EA podle Bradáče

Vybavení

- Buchnerova nálevka
- odsávací baňka
- vodní vývěva
- filtrační papír s modrou nálepkou
- polyethylenové lahvičky
- automatický titrátor
- váhy s přesností 0,00X g
- mechanická třepačka

Reagencie

- 0,025 M NaOH: 1 g NaOH se rozpustí v 1000 ml deionizované vody. Roztok NaOH je nutno pro každou sérii vzorků ofaktorovat.
- 0,1 M HCl: zásobní roztok se připraví ředěním normálu (roztok je stálý 3 měsíce).
- 0,025 M HCl: se připraví zředěním zásobního roztoku vždy znovu pro každou sérii vzorků.
- 0,1 M $BaCl_2$

Postup

Do 250 ml PE lahvičky se odváží 10 g přesátého vzorku minerální půdy a zalije se 100 ml 0,1 M BaCl₂. Lahvičky se uzavřou, protřepou v ruce a nechají se stát do druhého dne. Druhý den se dají lahvičky třepat na třepačku. Po 2 hod třepání se suspenze přefiltruje přes středně hustý filtr.

Standardizace odměrných roztoků a pH – metru

Faktor 0,025 M NaOH stanovíme titrací stejně koncentrovaného roztoku kyseliny chlorovodíkové a vypočítáme ze vztahu: $f = A/B$

A – pipetovaný objem 0,025 M HCl (ml)

B – spotřebovaný objem 0,025 M NaOH (ml)

Titraci pro stanovení faktoru provedeme nejméně 3x. Roztok 0,025 M HCl považujeme za standard.

pH – metr nakalibrujeme pomocí dvou standardních pufrů o pH 7,0 a 9,3.

Do 50 ml kádinky se odpipetuje 25 ml filtrátu a titruje se z byrety za současného míchání 0,025 M NaOH, u něhož se těsně před zahájením měření stanovil faktor titrací 0,025 M HCl. Titruje se do pH 7,8. pH se měří pH – metrem s kombinovanou elektrodou. Provádí se též titrace slepého pokusu tj. 0,1 M BaCl₂ použitého pro extrakci.

Výpočet

Výměnná acidita ($Al^{3+} + H^+$) = $(a - b) \cdot M \cdot f \cdot 0,4 \cdot 100$ (meq/100 g půdy)

a - objem NaOH spotřebovaný na vzorek (ml)

b - objem NaOH spotřebovaný na slepý pokus (ml)

M - molarita NaOH (mol/l)

f - faktor NaOH

0,4 - koeficient zahrnující navážku a pipetovaný objem

100 - koeficient přepočtu na 100 g půdy

3.7.3. Metoda na stanovení EA podle ICP Forests

Vybavení

- centrifuga
- centrifugační kyvety
- mechanická třepačka
- laboratorní sklo
- magnetické míchadélko
- AAS.

Reagencie

- 0,1 M BaCl₂
- 0,05 M NaOH
- 1 M NaF: se připraví rozpuštěním 41,99 g NaF v 1 l deionizované vody
- kalibrační pufrů o pH 4 a 7

Postup

Do 50 ml centrifugační kyvety se vloží 2,5 g na vzduchu vysušené půdy (< 2 mm) a přidá se 30 ml 0,1 M BaCl₂. Nechá se třepat 1 hodinu a potom se centrifuguje 10 min při 3000 g. Supernatant se převede do 100 ml odměrné lahvičky, opakuje se přidání 30 ml 0,1 M BaCl₂, třepání a centrifugace ještě 2 x a pokaždé se převede supernatant do 100 ml odměrné lahvičky. Objem 100 ml lahvičky se doplní roztokem 0,1 M BaCl₂, protřepe a zfiltruje.

Stanovení výměnného H⁺

Do nádoby se odpipetuje 25 ml extraktu, přidá se 1,25 ml roztoku 1 M NaF a titruje se 0,05 M roztokem NaOH do pH 7,8.

Stanovení výměnné acidity (Al³⁺ + H⁺)

Do nádoby se odpipetuje 25 ml extraktu a titruje se 0,05 M roztokem NaOH do pH 7,8. Provádí se též titrace slepého vzorku.

Výpočet výměnné acidity (Al³⁺ + H⁺)

$$E_A = \frac{(V_a - V_B) \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot 100 \cdot V}{V_s \cdot m}$$

E_A: celková výměnná acidita (cmol/kg) na vzduchu vysušené půdy

V_a: objem NaOH (ml) spotřebovaný pro vzorek půdy

V_B: objem NaOH (ml) spotřebovaný pro slepý vzorek

c_{NaOH}: koncentrace NaOH (mol/l)

V_s: objem (ml) pipetovaný pro analýzu

m: navážka (g) vzorku

V: celkový objem (ml) extraktu

Pro výpočet výměnného vodíku se použije stejný vzorec, ale pro V_a a V_B se použije objem NaOH spotřebovaného na titraci výměnného vodíku.

3.8. Stanovení kationtové výměnné kapacity

Analýzy vzorků byly provedeny triplicitně. Vzorek vysušené půdy byl navážen s přesností 0,00X do polyetylenové lahvičky. Kromě půdních vzorků byly analyzovány u každé metody i tři slepé vzorky. Dále byly analyzovány i dva referenční materiály půd.

Půdní suspenze byla míchána na mechanické laboratorní třepačce, u metody podle ICP Forests byla podle návodu provedena centrifugace. Půdní suspenze byla zfiltrována přes filtrační papír č. 389 s průměrem 125 mm pro kvalitativní analýzu se středně vysokou filtrační rychlostí.

Stanovení byla provedena metodou FAAS na přístroji SpectrAA 280 FS, fy VARIAN (Austrálie). Měření bylo prováděno za standardních podmínek doporučených výrobcem (Varian Pty., Ltd., 1989).

Naměřené hodnoty z AAS byly přepočítány na jednotky mg/kg a následně podle vzorců na jednotky meq/100 g v programu MS Excel.

3.8.1. Metoda na stanovení CEC podle Petříka

Princip

Půdní vzorek je vyluhován nepufrovaným roztokem BaCl_2 o dostatečné síle k odstranění výměnných kationtů. Kationty v roztoku se stanoví metodou plamenové AAS.

Vybavení

- Buchnerova nálevka
- odsávací baňka
- vodní vývěva
- filtrační papír s modrou nálepkou
- 100 ml polyetylenové lahvičky
- 50 ml pipeta
- váhy s přesností 0,00X g
- mechanická třepačka
- AAS

Reagencie

- destilovaná a deionizovaná voda
- 0,1 M BaCl_2 se připraví rozpuštěním 24,428 g $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ v 1 l deionizované vody
- koncentrovaná HCl

Postup

Do 100 ml polyetylenové lahvičky se odváží s přesností 0,00X 10 g vzorku půdy a odpipetuje se 50 ml roztoku 0,1 M BaCl_2 . Lahvička se pečlivě uzavře a třepe 2 h na třepačce. Do Buchnerovy nálevky se vloží filtr a ovlhčí se spolu se stěnami nálevky destilovanou vodou. Zapne se vývěva, zkontroluje se podtlak a přebytečná destilovaná voda se odsaje. Vývěva se vypne, z odsávací baňky se vyleje voda, vývěva se znovu zapojí a vzorek se přefiltruje mírným podtlakem. Do prázdné lahvičky po vzorku se odpipetuje 50 ml čistého roztoku BaCl_2 a tak, aby se i poslední zbytky půdy převedly do nálevky, se jím propláchne filtr. Konečných 100 ml filtrátu se přelije z odsávací baňky do čisté lahvičky a okyselí 1 ml koncentrované HCl na 100 ml vzorku. Na začátek každé série se musí zařadit slepý pokus. Filtráty se uskladňují v chladu a analyzují na AAS nejpozději do dvou týdnů.

Výpočet

$\{ [A - D] \cdot B \} / C$ mg kationtu na kg půdy

A – mg kationtu na litr ve vzorku

D – mg kationtu na litr ve slepém pokusu

B – celkový objem filtrátu v ml (100)

C – hmotnost navážky půdy v g (10)

$\{ Y / Z \} \cdot 0,1$ meq kationtu na 100 g půdy

Y – mg kationtu na kg půdy

Z – hmotnost 1 miliekvivalentu kationtu

Hmotnosti miliekvivalentů

1 meq Na ⁺	= 22,9898	mg Na ⁺
1 meq K ⁺	= 39,102	mg K ⁺
1 meq Mg ²⁺	= 12,156	mg Mg ²⁺
1 meq Ca ²⁺	= 20,04	mg Ca ²⁺
1 meq Mn ²⁺	= 27,469	mg Mn ²⁺
1 meq Fe ³⁺	= 18,616	mg Fe ³⁺
1 meq Al ³⁺	= 8,994	mg Al ³⁺

3.8.2. Metoda na stanovení CEC podle Bradáče

Vybavení

- Buchnerova nálevka
- odsávací baňka
- vodní vývěva
- filtrační papír s modrou nálepkou
- PE lahvičky
- pipety
- váhy s přesností 0,00X g
- mechanická třepačka
- AAS

Reagencie

- 0,1 M BaCl₂
- standardní roztoky všech stanovovaných kationtů

Postup

Do 250 ml PE (polyetylenové) lahvičky se odváží 10 g přesátého vzorku minerální půdy a zalije se 100 ml 0,1 M BaCl₂. Lahvičky se uzavřou, protřepou v ruce a nechají se stát do druhého dne. Druhý den se dají lahvičky třepat na třepačku. Po 2 hod třepání se suspenze přefiltruje přes středně hustý filtr. Aby nedocházelo k rozkladu filtrátu před vlastním měřením na AAS, konzervuje se přidávkem 0,15 ml 20% roztoku kyseliny benzoové v ethanolu, uchovává se v chladničce a analyzuje se na AAS.

Výpočet se provede stejně jako u předchozích metod (viz 3.8.1.).

$$\text{CEC (meq/100 g)} = \text{Ca} + \text{Mg} + \text{K} + \text{Na} + \text{výměnná acidita (Al}^{3+} + \text{H}^{\text{'}})$$

Výpočet stupně nasycení – BS

$$\text{BS (\%)} = (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{K} + \text{Na}) / \text{CEC} * 100$$

3.8.3. Metoda na stanovení CEC podle ICP Forests

Vybavení

- centrifuga
- centrifugační kyvety
- mechanická třepačka
- laboratorní sklo
- magnetické míchadélko
- AAS

Reagencie

- 0,1 M BaCl₂
- kalibrační roztoky

Postup

Do 50 ml centrifugační kyvety se vloží 2,5 g na vzduchu vysušené půdy (< 2 mm) a přidá se 30 ml 0,1 M BaCl₂. Nechá se třepat 1 hodinu a potom se centrifuguje 10 min při 3000 g. Supernatant se převede do 100 ml odměrné lahvičky, opakuje se přidání 30 ml 0,1 M BaCl₂, třepání a centrifugace ještě 2 x a pokaždé se převede supernatant do 100 ml odměrné lahvičky. Objem 100 ml lahvičky se doplní roztokem 0,1 M BaCl₂, protřepe a zfiltruje.

Výpočet se provede stejně jako u předchozích metod (viz 3.9.1.).

3.8.4. Metoda na stanovení CEC podle Bowera

Metoda podle Bowera s použitím Na jako indexového iontu je jedna z metod pro stanovení kationtové výměnné kapacity obsažená ve Vallovi a kol. (2002).

Princip

Rychlá metoda, dostatečně přesná pro rutinní práce, pokud je věnována dostatečná péče dispergaci a třepání vzorku. Výhodné je použít tuto metodu zejména pro analýzu zasolených půd. Sorpční komplex je nasycen Na⁺, přebytek Na⁺ je vymyt. Na⁺ adsorbovaný je vytěsněn NH₄⁺ a stanoven. Jeho množství se rovná sorpční kapacitě.

Vybavení

- centrifuga s 50 ml kyvetami
- gumové zátky
- třepačka
- 100 ml odměrná baňka
- pipeta
- AAS

Reagencie

- 1 M CH₃COONa se připraví rozpuštěním 136,08 g CH₃COONa · 3H₂O v 1 l destilované vody, pH se upraví na 8,2 buď pomocí NaOH nebo CH₃COOH

- 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ - 57 ml ledové kyseliny octové a 68 ml silného (27%) NH_4OH se přidá k 800 ml destilované vody. Doplní se destilovanou vodou na 1 l a pH se upraví na 7,0 (NH_4OH nebo CH_3COOH) nebo 0,5 M MgSO_4 se připraví rozpuštěním 107 g MgSO_4 v 1 l destilované vody
- 95% etanol

Postup

Do 50 ml centrifugačních kyvet se naváží 2 g jemnozeme, přidá se 10 ml 1 M octanu sodného a 5 minut se třepe. Kyvety mají být zazátkovány polyetylenovou nebo čistou gumovou, nikoliv korkovou zátkou. Centrifuguje se 5 minut při 200 ot. / min (dokud není supernatant čirý). Supernatant se odlije do výlevky a míchání, třepání a centrifugování se opakuje ještě 3 x vždy s novou dávkou octanu sodného. Potom se zemina třepe s 10 ml 95% etanolu 5 minut, centrifuguje a kapalina se odlije do výlevky. Promývání etanolem se opakuje 3x. Nakonec se zemina extrahuje 3x 10 ml 1 M octanu amonného a extrakt se vždy slije do 50 ml odměrné baňky. Někdy je nutné filtrovat extrakt po centrifugaci. Extrakt v baňce se doplní po značku $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ a stanoví se obsah Na plamenou fotometrií. Je-li použito rychlejší metody stanovení selektivními elektrodami, konečná extrakce se provádí octanem hořečnatým místo amonným.

Některé půdy se během sytícího procesu stávají lepivými a je tudíž velmi důležité při dalším přidání sytícího roztoku zajistit plné promíchání. Pro tyto půdy je vhodnější použít promývací techniky.

Výpočet

$$\text{Kationtová výměnná kapacita (mmol / 100 g)} = \frac{10 \times \text{koncentrace Na (mmol/dm}^{-3}\text{)}}{\text{navážka}}$$

4. VÝSLEDKY

4.1. Silikátová analýza

V tabulce 6 jsou uvedeny výsledky silikátové analýzy půdních vzorků. Z tabulky je patrné, že vzorky 1.6. MIN, 7.6. MIN (odebrané z hlubokého minerálního horizontu) a referenční vzorky měly nejnížší ztrátu žiháním a obsah vody. Jejich složení je blízké primárním horninám.

Vzorky obsahovaly vysoký podíl SiO_2 , kromě organických horizontů, u kterých byl nižší. Přítomnost SiO_2 u vzorků odebraných nad vápencovým podložím byla pravděpodobně způsobena ztrátou karbonátového substrátu a obohacením půdy o SiO_2 během půdního vývoje.

Všechny vzorky měly silnou převahu K_2O nad Na_2O , což indikuje zvětralý minerální podíl.

Zvýšený obsah CaO u vzorků 1.1. ORG, 1.1. MIN, 2.5. ORG a 2.5. MIN odpovídá vápencovému podloží. Vyšší podíl CaO u vzorků organického horizontu je dán vazbou Ca na organickou hmotu, ale může být i recentního původu. Vápencový prach se do svrchních horizontů mohl dostat lidskou činností z blízkých lomů nebo cementáren.

4.2. Mineralogický rozbor

Minerální fáze ve vzorcích půd stanovené RTG difrakcí jsou uvedeny v tabulce 7. Z tabulky vyplývá, že všechny vzorky obsahovaly ve větším množství křemen. Vzorky půd, kde podloží tvořila rula nebo leukogranit, obsahovaly ve větší míře slidy (převážně biotit). Půdy na podloží vápenců a leukogranitu obsahovaly K-živce. Vyšší podíl plagioklasu byl zastoupen hlavně u vzorků 1.6. MIN, 7.2. ORG a 7.6. MIN. Chlorit byl zastoupen zejména u vzorků 1.6. MIN, 1.1. ORG, 1.1. MIN a 2.5. MIN. Vzorky

z lokality Kobyla měly vyšší podíl smektitu. Referenční vzorek 2 obsahoval ve větší míře kaolinit a gibbsit. Vzorky 1.1. MIN a 2.5. MIN obsahovaly minerál anatas, čemuž odpovídá zvýšený obsah TiO_2 .

4.3. Organický uhlík, celkový dusík a přístupný fosfor

V tabulce 8 jsou uvedeny obsahy organického uhlíku (C), celkového dusíku (N), poměru C/N a přístupného fosforu (P_p). Poměr C/N je doporučovaným kritériem kvality organické hmoty. Pokud je poměr C/N větší než 14, jedná se o velmi nízkou zásobu celkového dusíku v půdě. Pokud je hodnota tohoto poměru menší než 5, jedná se o velmi vysokou zásobu celkového dusíku v půdě. Tento poměr také identifikuje stupeň humifikace a odbouratelnost sekundárních humusových látek (Jandák, 2003).

Vzorky 1.2. ORG, 1.6. MIN, 7.2. ORG, 7.6. MIN a 2.5. ORG měly velmi nízkou zásobu celkového dusíku.

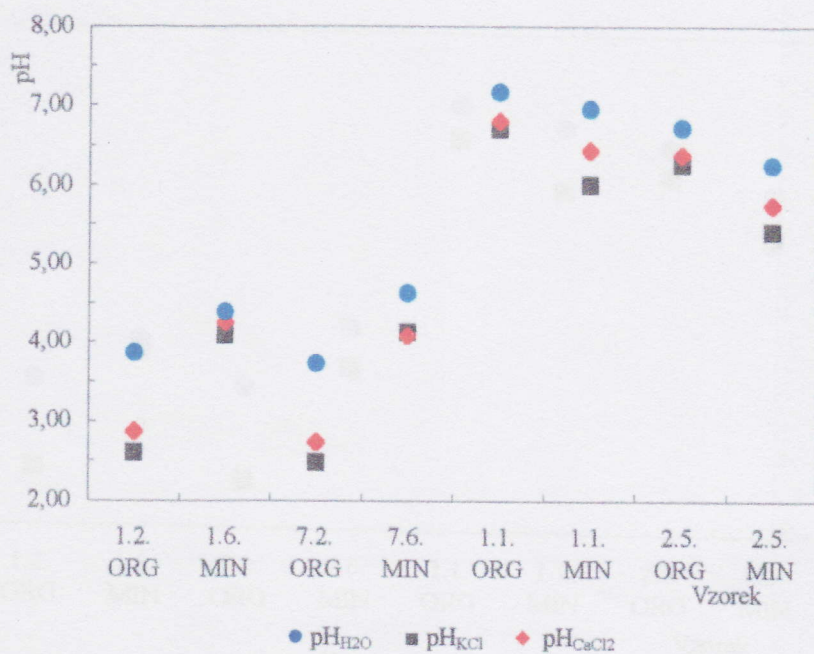
4.4. Půdní reakce

V tabulkách 9 až 13 v příloze jsou uvedeny výsledky měření $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, pH_{KCl} a $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ podle pěti postupů - dle metody Zbírala (tab.9), Petřika (tab.10), Bradáče (tab.11), US EPA (tab.12) a ICP Forests (tab.13). Ze tří změřených pH u každého vzorku byl spočítán aritmetický průměr a směrodatná odchylka (sd). Užívání aritmetických průměrů u logaritmické stupnice pH se nedoporučuje. Při převedení hodnot pH na mikroekvivalenty H^+ , z nich spočítání aritmetických průměrů, a poté znovu převedení na pH je však výsledná hodnota pH pouze minimálně rozdílná od hodnoty pH, spočítané aritmetickým průměrem přímo. Proto bylo dále pracováno pouze v jednotkách pH.

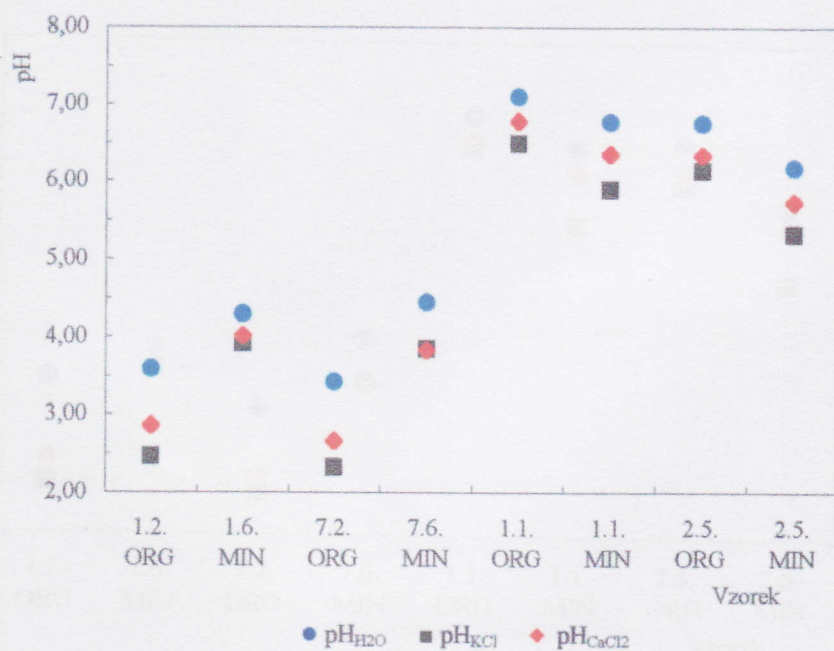
Obecně lze říci, že vzorky 1.2. ORG a 1.6. MIN z oblasti Krušných hor (lokality Načetín) a 7.2. ORG, 7.6. MIN ze Slavkovského lesa (lokality Lysina) mají nízké pH a vzorky z Českého krasu (1.1. ORG, 1.1. MIN, 2.5. ORG, 2.5. MIN) mají vyšší pH. Nejnižší pH má podle všech metod vzorek 7.2. ORG z lokality Lysina. U všech metod také shodně vychází, že nejvyšší pH má vzorek 1.1. ORG z lokality Kobyla v Českém krasu.

Aktivní i výměnné reakce půdy u vzorků 1.2. ORG, 1.6. MIN (z lokality Načetín) a 7.2. ORG a 7.6. MIN (lokality Lysina) odpovídají silně kyselým půdám u všech použitých metod. U vzorku 1.1. ORG z Českého krasu je u všech metod slabě alkalická aktivní reakce. Výměnná reakce půdy je neutrální, u metody podle Petřika však bylo změřeno pH_{KCl} 6,49 (tab. 10), což je podle tabulky 2 hodnocení reakce slabě kyselá. U vzorku 1.1. MIN vychází aktivní půdní reakce slabě kyselá kromě metody podle Zbírala (tab. 9), kde hodnota pH_{KCl} 6,96 po zaokrouhlení patří do kategorie neutrální aktivní reakce půdy. Hodnocení výsledků výměnné reakce půdy u vzorku 1.1. MIN pak vychází u všech metod stejně jako slabě kyselá. Slabě kyselou aktivní i výměnnou reakci má vzorek 2.5. ORG. Vzorek 2.5. MIN má aktivní půdní reakci slabě kyselou podle Zbírala, Petřika, Bradáče, US EPA a ICP Forests. Výměnná reakce půdy vychází kyselá mimo metodu podle Bradáče, kde je pH_{KCl} 5,59 (tabulka 11). Podle tabulky 2 tak patří výsledek již do slabě kyselé výměnné reakce půdy.

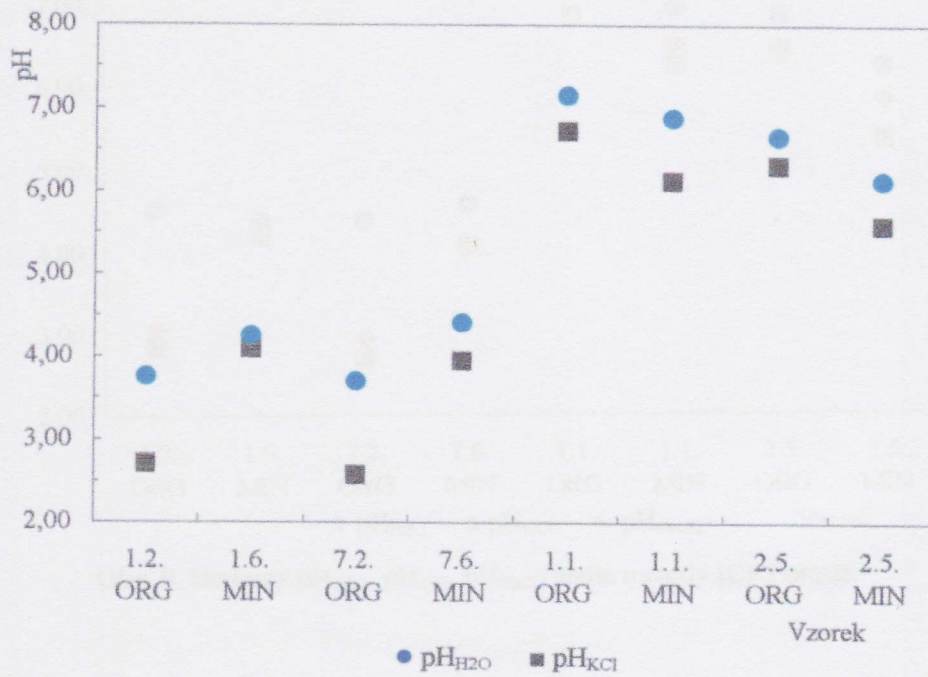
Obrázky 4 – 8 mezi sebou vzájemně porovnávají výluhy ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, pH_{KCl} a $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$) u jednotlivých metod podle Zbírala (obr.4), Petřika (obr.5), Bradáče (obr.6), US EPA (obr.7) a ICP Forests (obr.8). Nejvyšší pH bylo změřeno vždy ve výluhu H_2O , nižší pH ve výluhu CaCl_2 a nejnižší bylo naměřeno většinou pH_{KCl} .



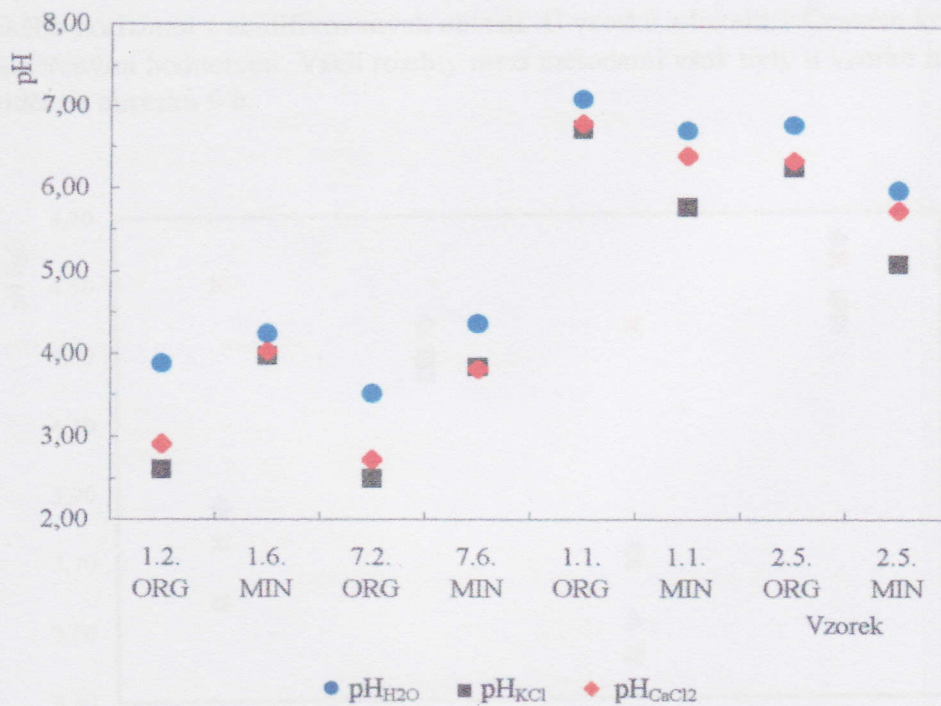
Obr. 4. Hodnoty pH_{H2O}, pH_{KCl}, pH_{CaCl2} podle metody Zbirala.



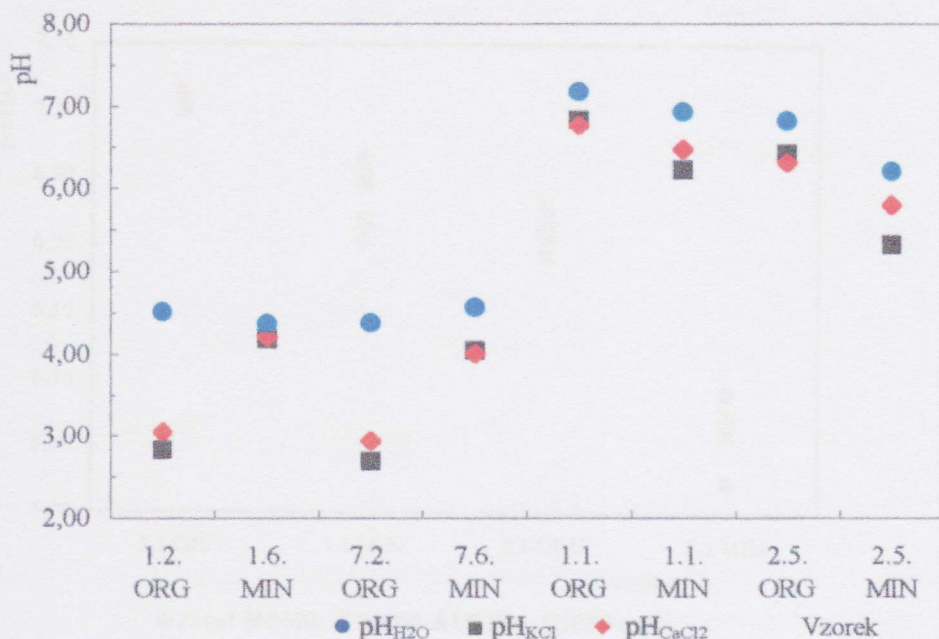
Obr. 5. Hodnoty pH_{H2O}, pH_{KCl}, pH_{CaCl2} podle metody Petřika.



Obr. 6. Hodnoty pH_{H2O}, pH_{KCl} podle metody Bradáče.

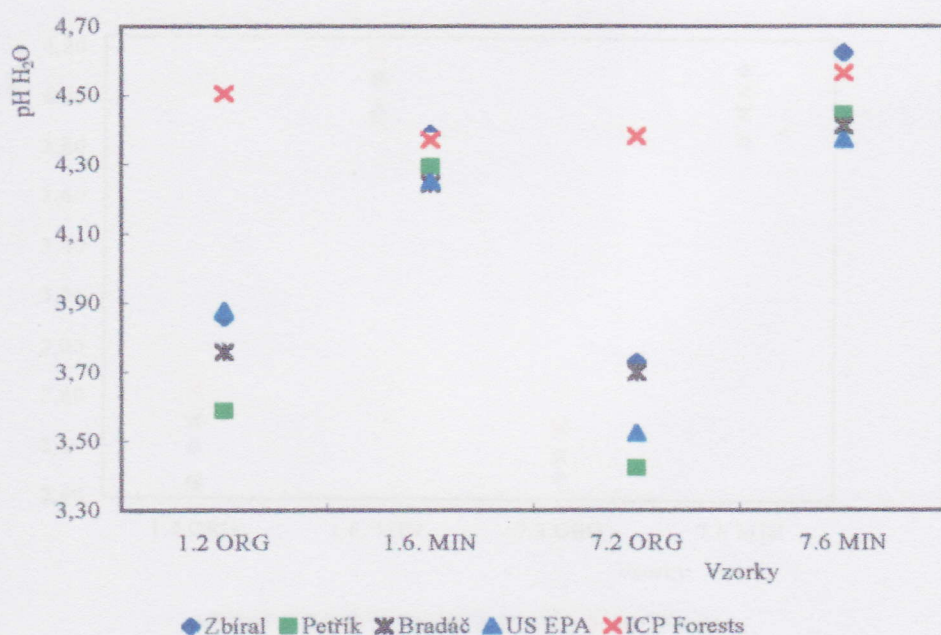


Obr. 7. Hodnoty pH_{H2O}, pH_{KCl}, pH_{CaCl2} podle metody US EPA.

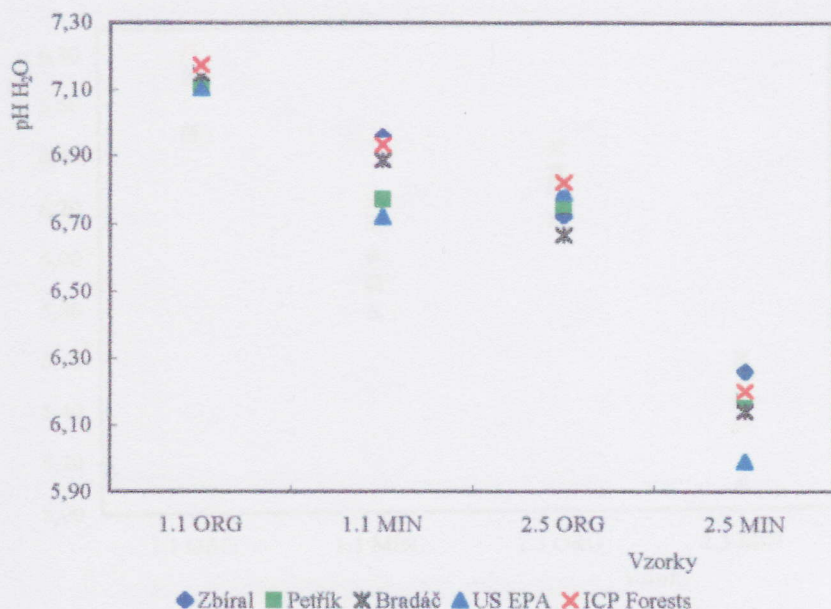


Obr. 8. Hodnoty pH_{H2O}, pH_{KCl}, pH_{CaCl2} podle metody ICP Forests.

Srovnání výsledků jednotlivých metod na stanovení pH_{H2O} ukazuje tabulka 14. Výsledná pH_{H2O} jsou nejvyšší u metody podle Zbírala a ICP Forests. Nižší hodnoty pH_{H2O} byly naměřeny metodou podle US EPA, Petříka a Bradáče. Největší rozdíl byl u vzorku 7.2. ORG, kde bylo postupováno podle metody Petřík a ICP Forests, kde je rozdíl 0,96 jednotek pH. U vzorku 1.1. ORG je mezi metodami největší shoda, rozdíl je zde maximálně 0,07 jednotek pH. Srovnání výsledků pH_{H2O} je názorněji vidět na obrázku 9 a a 9 b. Z obrázku 9 a vyplývá, že největší rozdíly mezi metodami byly u vzorků organického horizontu z acidifikovaných oblastí. U vzorků z lokalit v Českém krasu byl menší rozptyl mezi naměřenými hodnotami. Větší rozdíly mezi metodami však byly u vzorků minerálního horizontu, jak je vidět na obrázku 9 b.

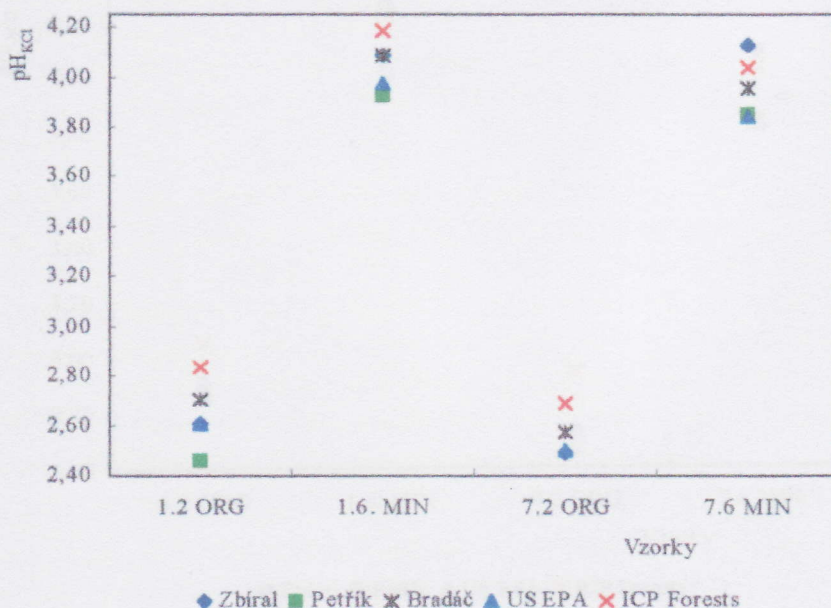


Obr. 9 a. Porovnání pH_{H2O} jednotlivých metod u vzorků z lokality Načetín a Lysina.

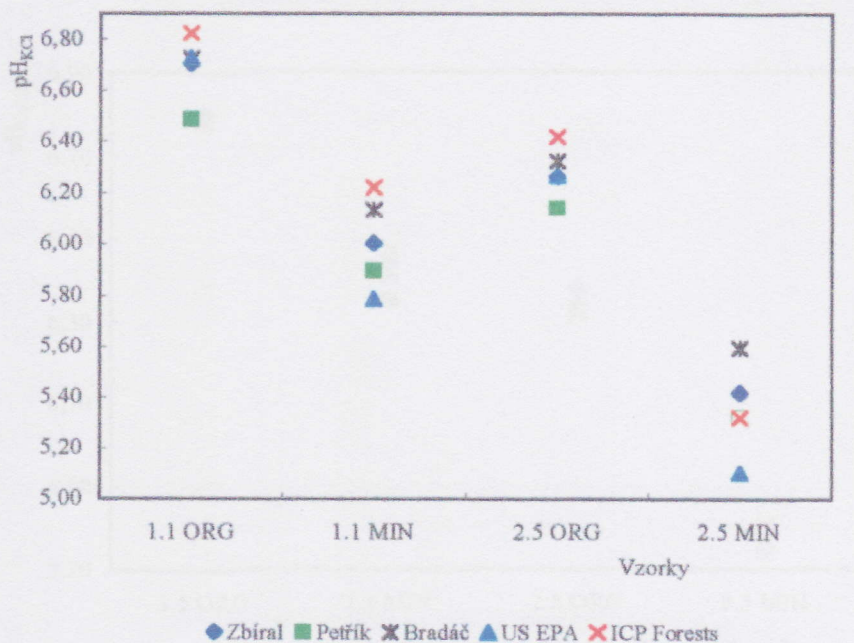


Obr. 9 b. Porovnání $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ jednotlivých metod u vzorků z Českého krasu.

Tabulka 15 ukazuje porovnání změřené výměnné půdní reakce ve výluhu 1 M chloridu draselného (u metod podle Zbírala, Petříka, US EPA a ICP Forests) a ve výluhu 0,2 M KCl u metody podle Bradáče. Nejnižší hodnoty pH_{KCl} byly naměřeny u vzorků, u kterých se postupovalo metodou podle Petříka. Výsledná pH_{KCl} jsou u 6 vzorků nejvyšší u metody ICP Forests. Vzorek 7.6. MIN má nejvyšší hodnotu (4,13) metodou podle Zbírala a vzorek 2.5. MIN metodou podle Bradáče. Metodou podle Bradáče byly naměřeny druhé nejvyšší hodnoty, u 7 vzorků jsou nejvýše o 0,12 jednotek pH nižší proti metodě podle ICP Forests. Nejnižší hodnoty pH_{KCl} byly naměřeny u vzorků, u kterých se postupovalo metodou podle Petříka. Neshoda byla nejvyšší u vzorku 2.5. MIN, rozdíl je zde 0,49 jednotek pH mezi metodou US EPA a Bradáč. Z obrázku 10 a je patrné, že největší rozptyl v hodnotách pH_{KCl} byl u vzorků organického horizontu z acidifikovaných oblastí a u vzorků minerálního horizontu z Českého krasu (obrázek 10 b).

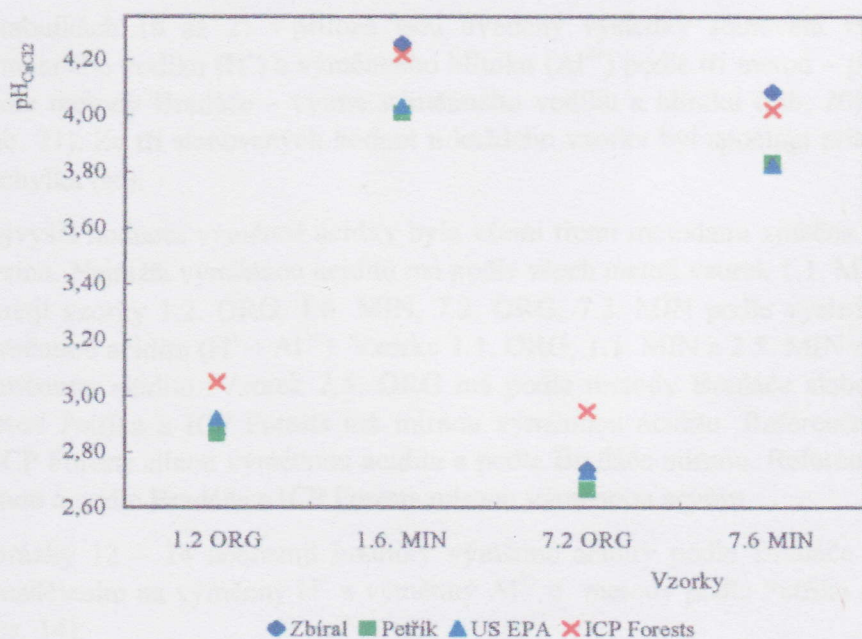


Obr. 10 a. Porovnání pH_{KCl} u jednotlivých metod u vzorků z lokality Načetín a Lysina.

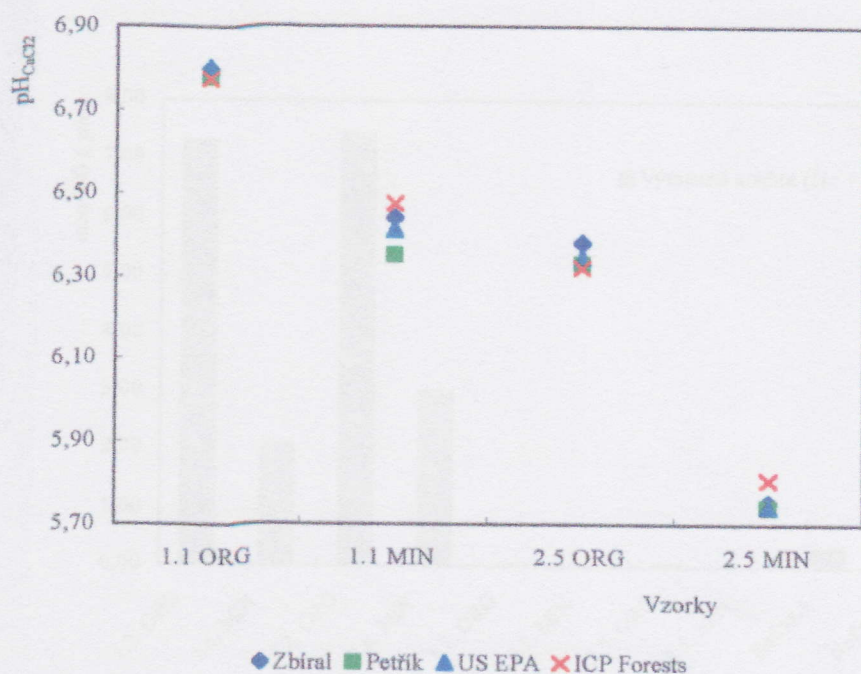


Obr. 10 b. Porovnání pH_{KCl} jednotlivých metod u vzorků z Českého krasu.

Porovnání změřených hodnot výměnné půdní reakce ve výluhu 0,01 M CaCl_2 u metod podle Zbírala, Petříka, US EPA a ICP Forests je uvedeno v tabulce 16. Nejnižší hodnoty $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ byly naměřeny u 5 vzorků, které byly analyzovány podle metody Petříka. Nejvyšší hodnoty $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ byly dosaženy u 4 vzorků analyzovaných podle metody ICP Forests a u 4 vzorků analyzovaných podle metody Zbírala. Změřené hodnoty pH ve výluhu 0,01 M CaCl_2 kolísají nejméně. Vyšší rozdílnost byla u vzorků z kyselých oblastí. Největší rozdíl byl zjištěn u vzorku 7.2. ORG, kde bylo postupováno podle metody Petříka a ICP Forests a to 0,29 jednotek pH. U vzorků z Českého Krasu byla odlišnost v naměřeném pH minimální a pohybovala se mezi 0,03 a 0,12 jednotkami pH. Srovnání naměřených $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ názorněji ukazuje obrázek 11 a a 11 b.



Obr. 11 a. Porovnání $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ jednotlivých metod u vzorků z lokality Načetín a Lysina.



Obr. 11 b. Porovnání pH_{CaCl2} jednotlivých metod u vzorků z Českého krasu.

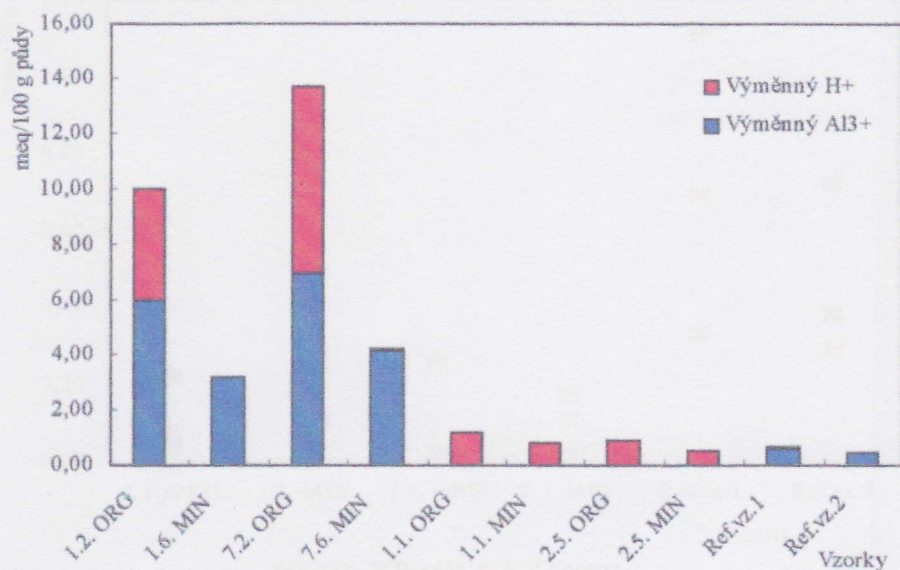
V tabulce 17 jsou uvedeny výsledky experimentálního loužicího testu, který byl proveden u dvou vzorků (7.2. ORG, 7.6. MIN) podle metody Petříka a Zbírala (obr. 26). Jsou zde uvedeny hodnoty pH_{H2O}, pH_{KCl} a pH_{CaCl2} měřené po 5 a 30 min a dále po 1, 6, 24, 48 a 168 hodinách třepání, směrodatné odchylky (sd), průměrné hodnoty (avg) a procentuální koeficienty variace (cv). Koeficienty variace odrážejí variabilitu změřených výsledků v časovém intervalu.

4.5. Výměnná acidita

V tabulkách 19 až 21 v příloze jsou uvedeny výsledky stanovení výměnné acidity ($H^+ + Al^{3+}$), výměnného vodíku (H^+) a výměnného hliníku (Al^{3+}) podle tří metod – podle metody Petříka (tab. 19), podle metody Bradáče – vyjma výměnného vodíku a hliníku (tab. 20) a podle metody ICP Forests (tab. 21). Ze tří stanovených hodnot u každého vzorku byl spočítán aritmetický průměr a směrodatná odchylka (sd).

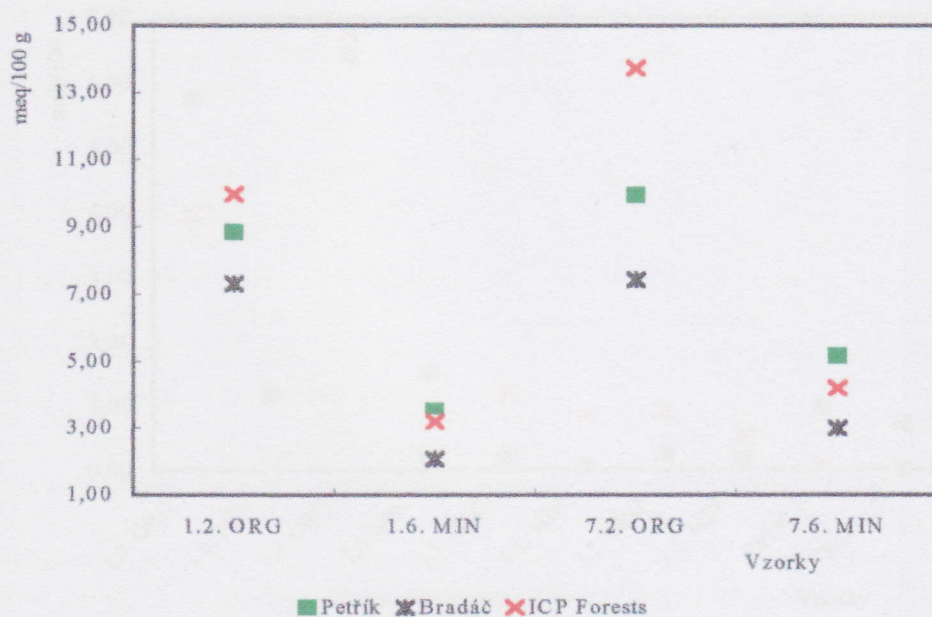
Nejvyšší hodnota výměnné acidity byla všemi třemi metodami zjištěna u vzorku 7.2. ORG z lokality Lysina. Nejnižší výměnnou aciditu má podle všech metod vzorek 1.1. MIN. Podle hodnocení v tabulce 3 mají vzorky 1.2. ORG, 1.6. MIN, 7.2. ORG, 7.2. MIN podle výsledků všech metod velmi silnou výměnnou aciditu ($H^+ + Al^{3+}$). Vzorky 1.1. ORG, 1.1. MIN a 2.5. MIN mají podle všech metod slabou výměnnou aciditu. Vzorek 2.5. ORG má podle metody Bradáče slabou výměnnou aciditu a podle metod Petříka a ICP Forests má mírnou výměnnou aciditu. Referenční vzorek 1 má podle Petříka a ICP Forests silnou výměnnou aciditu a podle Bradáče mírnou. Referenční vzorek 2 má podle Petříka silnou a podle Bradáče a ICP Forests mírnou výměnnou aciditu.

Obrázky 12 – 14 zobrazují hodnoty výměnné acidity podle Bradáče (obr. 12) a výměnné acidity s rozdělením na výměnný H^+ a výměnný Al^{3+} u metody podle Petříka (obr. 13), a podle ICP Forests (obr. 14).

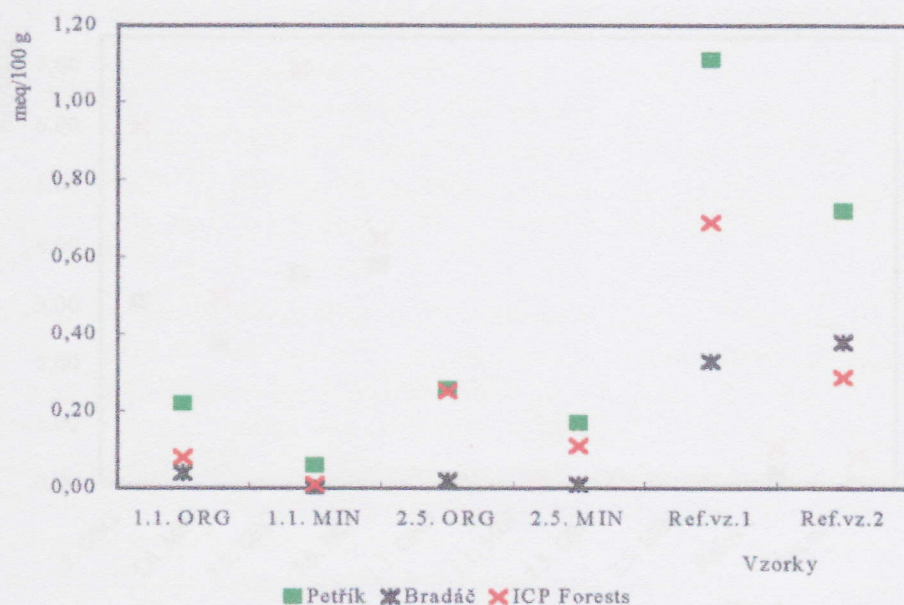


Obr. 14. Hodnoty vĕmĕnnĕ acidity ($H^+ + Al^{3+}$), vĕmĕnnĕho H^+ a vĕmĕnnĕho Al^{3+} podle metody ICP Forests.

Porovnĕnĕnĕ vĕsledkŕ jednotlivĕch metod na stanovenĕnĕ vĕmĕnnĕ acidity ($H^+ + Al^{3+}$) ukazuje tabulka 22. Nejvĕyšĕnĕ hodnoty vĕmĕnnĕ acidity jsou u 8 vzorkŕ analyzovanĕch podle metody Petřĕka a u dvou vzorkŕ (1.2. ORG a 7.2. ORG) podle metody ICP Forests. Nejnižĕnĕ hodnoty vĕmĕnnĕ acidity byly stanoveny v devĕti pŕĕpadech podle Petřĕka a u jednoho (Referenĕnĕi vzorek 2) podle ICP Forests. Nejvĕce se vĕsledky shodovaly podle vĕsch metod u vzorku 1.1. MIN z Āeskĕho Krasu, naopak nejrozdĕlnĕjšĕi byly u vzorku 7.2. ORG, kde byl rozptyl mezi metodami Bradĕĕe a ICP Forests aŕ 6,31 meq/100 g. Porovnĕnĕnĕ vĕsledkŕ vĕmĕnnĕ acidity je nĕzornĕji vidĕt na obrĕzku 15 a a 15 b. Z obrĕzkŕ vyplĕvĕ, ŕe rozdĕly ve vĕslednĕch hodnotĕch byly vĕtĕnĕi u vzorkŕ organickĕho horizontu neŕ u minerĕlnĕho.



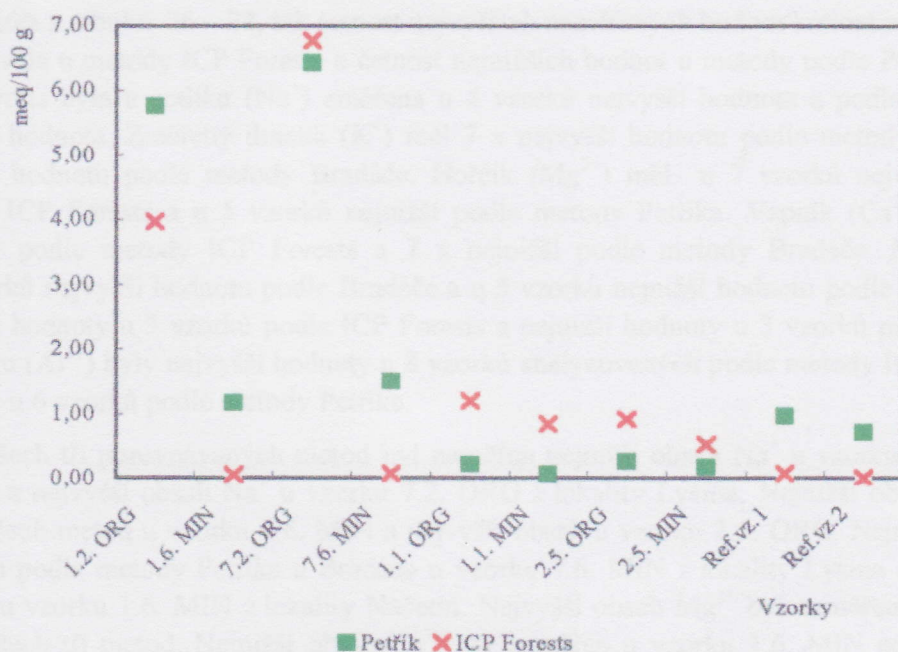
Obr. 15 a. Porovnĕnĕnĕ vĕmĕnnĕ acidity ($H^+ + Al^{3+}$) u jednotlivĕch metod u vzorkŕ z lokality Naĕtĕnĕ a Lysina.



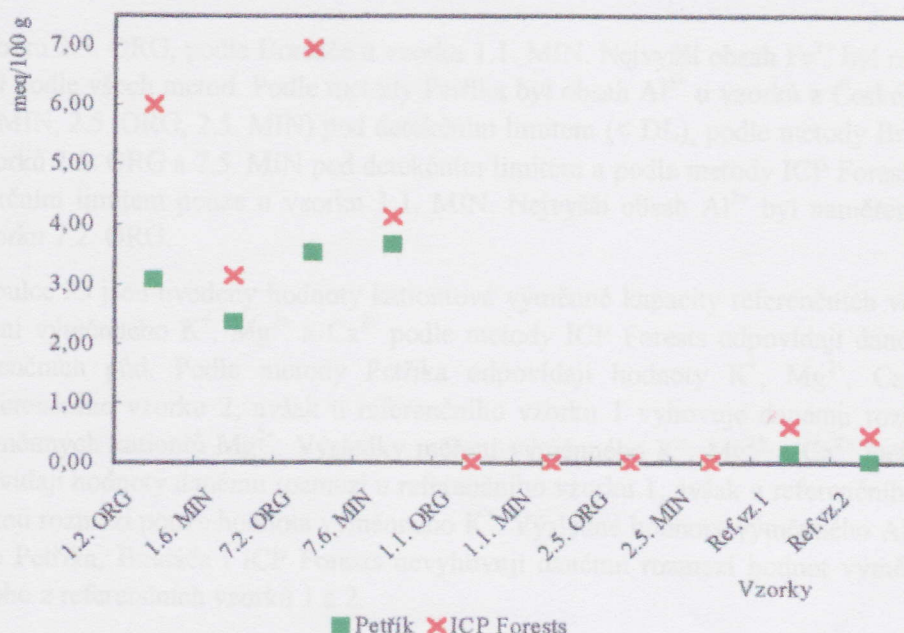
Obr. 15 b. Porovnání výměnné acidity ($H^+ + Al^{3+}$) u jednotlivých metod u vzorků z Českého krasu a referenčních vzorků.

Tabulka 23 ukazuje porovnání stanoveného výměnného vodíku H^+ podle metody Petříka a ICP Forests. Stanovené hodnoty podle Petříka byly u 5 vzorků převážně z acidních oblastí (1.2. ORG, 1.6. MIN, 7.6. MIN, Ref.vz. 1 a Ref. vz. 2) vyšší než hodnoty podle metody ICP Forests (obr. 16). Hodnoty se lišily od 0,34 meq/100 g (u vzorku 7.2. ORG) do 1,80 meq/100 g (u vzorku 1.2. ORG).

V tabulce 24 jsou porovnané hodnoty výměnného hliníku Al^{3+} , stanoveného podle metody Petříka a ICP Forests. Vzorky analyzované podle návodu ICP Forests mají vyšší hodnoty Al^{3+} než vzorky podle Petříka (obr. 17) kromě všech vzorků z Českého krasu, u kterých vyšel shodně výměnný hliník jako nulový ($< DL$). Stanovené hodnoty se lišily nejvýše o 3,43 meq/100 g u vzorku 7.2. ORG.



Obr. 16. Porovnání výměnného vodíku H^+ stanoveného podle jednotlivých metod.



Obr. 17. Porovnání výměnného hliníku Al^{3+} stanoveného podle jednotlivých metod.

4.6. Výměnné kationty

V tabulkách 26 až 28 v příloze jsou uvedeny výsledky měření výměnných kationtů – Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} v miliekvivalentech na 100 gramů půdy podle tří metod. Ze tří stanovených hodnot byl spočítán aritmetický průměr a směrodatná odchylka (sd). V tabulce 26 jsou výsledné hodnoty výměnných kationtů podle metody Petříka, v tabulce 27 podle metody Bradáče a v tabulce 28 jsou uvedeny hodnoty podle metody ICP Forests.

Jak je vidět z tabulek 26 – 28, tak četnost nejvyšších naměřených hodnot kationtové výměnné kapacity převažovala u metody ICP Forests a četnost nejnižších hodnot u metody podle Petříka. Podle metody ICP Forests byla u sodíku (Na^+) změřena u 4 vzorků nejvyšší hodnota a podle Petříka u 5 vzorků nejnižší hodnota. Změřený draslík (K^+) měl 7 x nejvyšší hodnotu podle metody ICP Forests a 7 x nejnižší hodnotu podle metody Bradáče. Hořčík (Mg^{2+}) měl u 7 vzorků nejvyšší hodnoty podle metody ICP Forests a u 5 vzorků nejnižší podle metody Petříka. Vápník (Ca^{2+}) měl 8 x nejvyšší hodnoty podle metody ICP Forests a 7 x nejnižší podle metody Bradáče. Mangan (Mn^{2+}) měl u 4 vzorků nejvyšší hodnotu podle Bradáče a u 5 vzorků nejnižší hodnotu podle Petříka. U Fe^{3+} byly nejvyšší hodnoty u 5 vzorků podle ICP Forests a nejnižší hodnoty u 3 vzorků podle metody Petříka. U hliníku (Al^{3+}) byly nejvyšší hodnoty u 8 vzorků analyzovaných podle metody ICP Forests a nejnižší hodnoty u 6 vzorků podle metody Petříka.

Podle všech tří porovnávaných metod byl naměřen nejnižší obsah Na^+ u vzorku 1.6. MIN z lokality Načetín a nejvyšší obsah Na^+ u vzorku 7.2. ORG z lokality Lysina. Nejnižší obsah K^+ byl naměřen podle všech metod u vzorku 7.6. MIN a nejvyšší obsah u vzorku 2.5. ORG. Nejnižší obsah Mg^{2+} byl naměřen podle metody Petříka a Bradáče u vzorku 7.6. MIN z lokality Lysina a podle metody ICP Forests u vzorku 1.6. MIN z lokality Načetín. Nejvyšší obsah Mg^{2+} byl naměřen u vzorku 2.5. ORG podle všech tří metod. Nejnižší obsah Ca^{2+} byl naměřen u vzorku 1.6. MIN podle všech tří metod a nejvyšší obsah u vzorku 1.1.ORG. Nejnižší obsah Mn^{2+} (0,01 meq/100 g) byl naměřen shodně podle všech porovnávaných metod u vzorků 1.6. MIN a 7.6. MIN. Nejvyšší obsah Mn^{2+} byl naměřen podle všech metod u vzorku 2.5. MIN. Nejnižší obsah Fe^{2+} byl naměřen podle Petříka a ICP Forests

u vzorku 2.5. ORG, podle Bradáče u vzorku 1.1. MIN. Nejvyšší obsah Fe^{2+} byl naměřen u vzorku 7.2. ORG podle všech metod. Podle metody Petříka byl obsah Al^{3+} u vzorků z Českého Krasu (1.1. ORG, 1.1. MIN, 2.5. ORG, 2.5. MIN) pod detekčním limitem ($< \text{DL}$), podle metody Bradáče byl obsah Al^{3+} u vzorků 2.5. ORG a 2.5. MIN pod detekčním limitem a podle metody ICP Forests byl obsah Al^{3+} pod detekčním limitem pouze u vzorku 1.1. MIN. Nejvyšší obsah Al^{3+} byl naměřen podle všech metod u vzorku 7.2. ORG.

V tabulce 35 jsou uvedeny hodnoty kationtové výměnné kapacity referenčních vzorků půd. Výsledky měření výměnného K^+ , Mg^{2+} a Ca^{2+} podle metody ICP Forests odpovídají danému rozmezí u obou referenčních půd. Podle metody Petříka odpovídají hodnoty K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} danému rozmezí u referenčního vzorku 2, avšak u referenčního vzorku 1 vyhovuje danému rozmezí pouze hodnota u výměnných kationtů Mg^{2+} . Výsledky měření výměnného K^+ , Mg^{2+} a Ca^{2+} metodou podle Bradáče odpovídají hodnoty danému rozmezí u referenčního vzorku 1, avšak u referenčního vzorku 2 vyhovuje danému rozmezí pouze hodnota výměnného K^+ . Výsledné hodnoty výměnného Al^{3+} měřené metodami podle Petříka, Bradáče i ICP Forests nevyhovují danému rozmezí hodnot výměnného hliníku u ani jednoho z referenčních vzorků 1 a 2.

4.7. Kationtová výměnná kapacita

V tabulkách 29 až 31 v příloze jsou uvedeny informace o struktuře kationtového výměnného komplexu. Jsou zde znovu uvedeny hodnoty výměnné acidity, podíly výměnného hliníku a výměnného vodíku na celkové výměnné aciditě a koncentrace výměnných kationtů. Dále jsou zde uvedeny sumy bazických kationtů (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) a suma tzv. kyselých kationtů hliníku, železa a manganu (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) a pro porovnání kationtová výměnná kapacita jako suma bazických kationtů a výměnné acidity, jako suma kationtů stanovených na AAS a jako suma kationtů stanovených na AAS a výměnného vodíku.

Veškeré hodnoty jsou uvedeny v jednotkách meq/100 g půdy. Ještě je zde uveden stupeň nasycení výměnného komplexu bázemi (BS) v %, který byl vypočítán z hodnot kationtové výměnné kapacity jako sumy stanovených kationtů na AAS. V tabulce 29 jsou uvedeny hodnoty podle metody Petříka, v tabulce 30 podle metody Bradáče a v tabulce 31 podle metody ICP Forests.

V tabulce 32 jsou uvedeny výsledné hodnoty kationtové výměnné kapacity podle metody Bowera v meq/100 g půdy. Ze tří stanovených hodnot byl spočítán aritmetický průměr a směrodatná odchylka (sd).

Obrázky 18 – 20 zobrazují hodnoty kationtové výměnné kapacity jako sumy bazických kationtů a výměnné acidity, dále jako sumy kationtů stanovených na AAS a jako sumy stanovených kationtů na AAS a výměnného vodíku podle metody Petříka (obr. 18), podle metody Bradáče (obr. 19) a podle metody ICP Forests (obr. 20). Obrázek 21 zobrazuje hodnoty kationtové výměnné kapacity podle metody Bowera.

Podle hodnocení v tabulce 4 mají vzorky 1.2. ORG a 7.2. ORG podle výsledků (sumy kationtů stanovených na AAS) metody Petříka a Bradáče velmi nízkou kationtovou výměnnou kapacitu (CEC), podle ICP Forests nízkou a podle metody Bowera velmi vysokou. Vzorek 1.6. MIN má podle metody Petříka, Bradáče a ICP Forests velmi nízkou CEC, podle metody Bowera nižší střední CEC. Vzorek 7.6. MIN má podle metody Petříka, Bradáče a ICP Forests velmi nízkou a podle Bowera nízkou CEC. Vzorky 1.1. ORG, 1.1. MIN, 2.5. ORG a 2.5. MIN mají podle všech čtyř porovnávaných metod velmi vysokou CEC. Referenční vzorek 1 má podle metody Petříka, Bradáče a ICP Forests velmi nízkou a podle metody Bowera nižší střední CEC. Referenční vzorek 2 má podle metody Petříka, Bradáče a ICP Forests velmi nízkou a podle metody Bowera nízkou CEC.

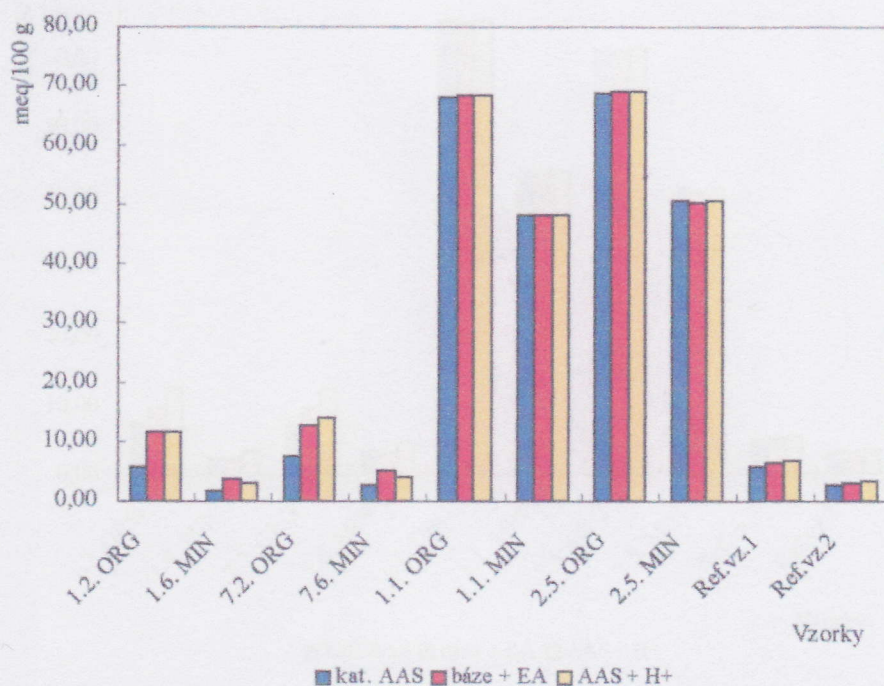
Porovnání výsledků stanovení kationtové výměnné kapacity jako sumy stanovených kationtů na AAS podle metody Petřika, Bradáče, ICP Forests ukazuje tabulka 33. Jsou zde uvedeny aritmetické průměry (avg), směrodatné odchylky (sd) a procentuální koeficienty variace (cv). Koeficienty variace odrážejí variabilitu výsledků stanovených podle tří porovnávaných metod. Porovnání výsledků kationtové výměnné kapacity jen jako sumy stanovených kationtů na AAS (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) bylo provedeno z toho důvodu, aby hodnota výsledné CEC nebyla zatížena rozdílnými výsledky stanovené výměnné acidity. Obrázek 22 ukazuje porovnání výsledků stanovení kationtové výměnné kapacity jako sumy stanovených kationtů na AAS podle metody Petřika, Bradáče, ICP Forests a metody na stanovení CEC podle Bowera. Po vyřazení nadhodnocených výsledků stanovených podle metody Bowera, nejvyšší hodnoty CEC byly stanoveny u osmi vzorků z deseti podle metody ICP Forests a u dvou vzorků z deseti podle metody Petřika. Naproti tomu nejnižší stanovené hodnoty CEC byly u šesti vzorků z celkového počtu deseti podle metody Bradáče a u čtyř vzorků z deseti podle metody Petřika.

Podle hodnot kationtové výměnné kapacity referenčních vzorků půd v tabulce 35 neodpovídají danému rozmezí hodnoty stanovené CEC podle metody Petřika, Bradáče, ICP Forests a Bowera.

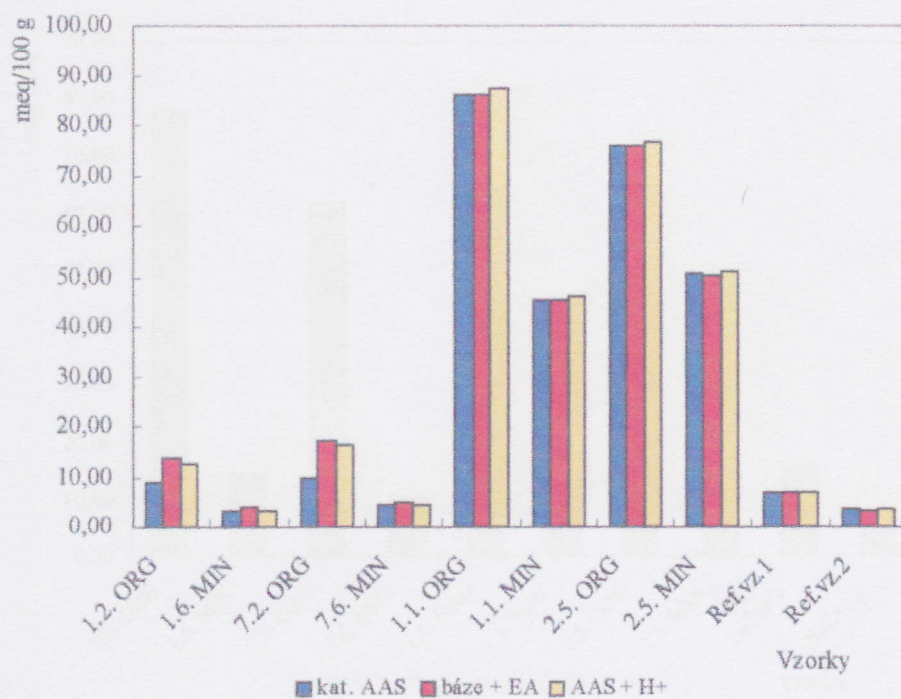
Stupeň nasycení sorpčního komplexu

V tabulce 34 a na obrázku 23 jsou porovnány výsledky stupně nasycení výměnného komplexu bázemi (BS) podle metody Petřika, Bradáče a ICP Forests.

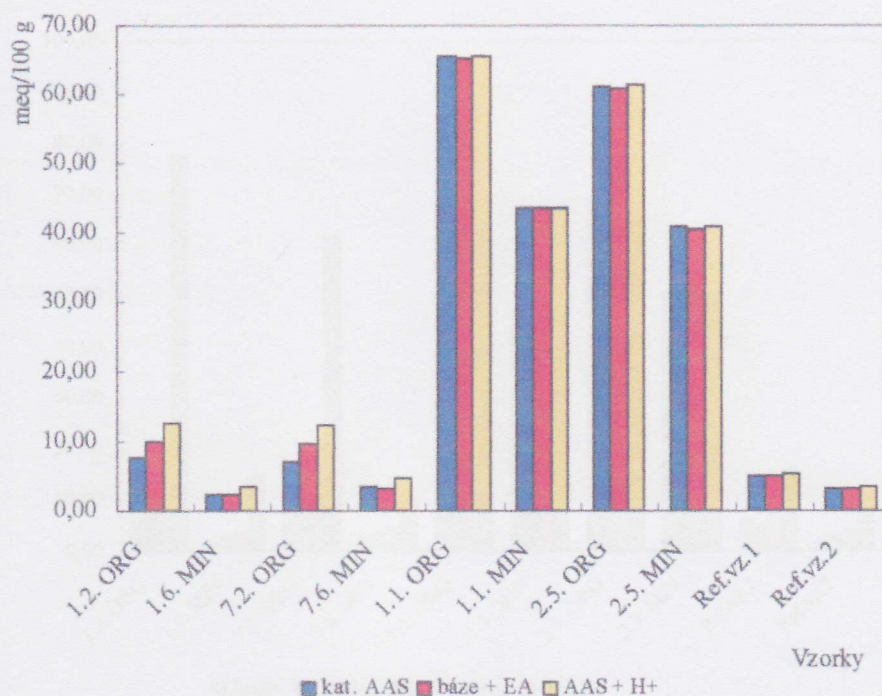
Podle hodnocení v tabulce 5 mají vzorky 1.6. MIN, 7.6. MIN extrémně nenasycený výměnný komplex, 1.2. ORG a 7.2. ORG nenasycený, referenční vzorek 2 nasycený a vzorky 1.1. ORG, 1.1. MIN, 2.5. ORG, 2.5. MIN a referenční vzorek 1 plně nasycený výměnný komplex bázemi podle výsledků všech porovnávaných metod – Petřika, Bradáče a ICP Forests.



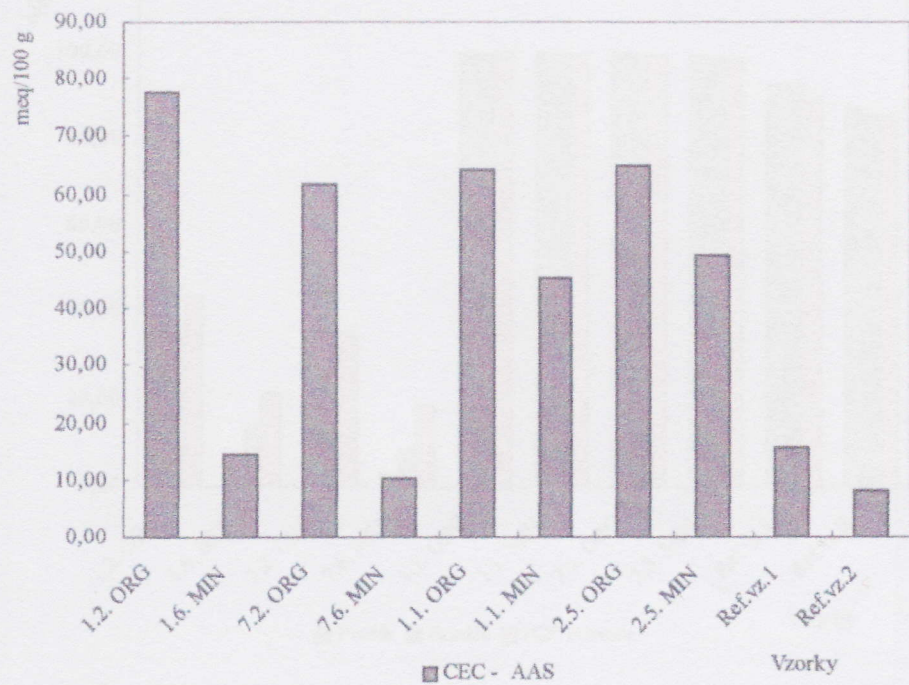
Obr. 18. Hodnoty kationtové výměnné kapacity jako sumy kationtů stanovených na AAS; jako sumy bazických kationtů a výměnné acidity a jako sumy stanovených kationtů na AAS a výměnného vodíku podle metody Petřika.



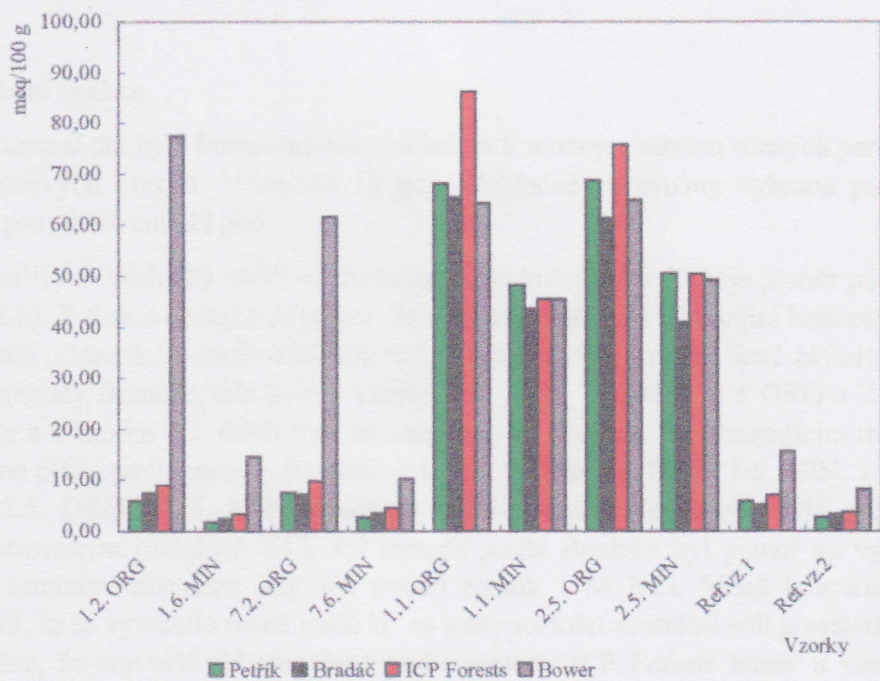
Obr. 19. Hodnoty kationtové výměnné kapacity jako sumy kationtů stanovených na AAS; jako sumy bazických kationtů a výměnné acidity a jako sumy stanovených kationtů na AAS a výměnného vodíku podle metody Bradáče.



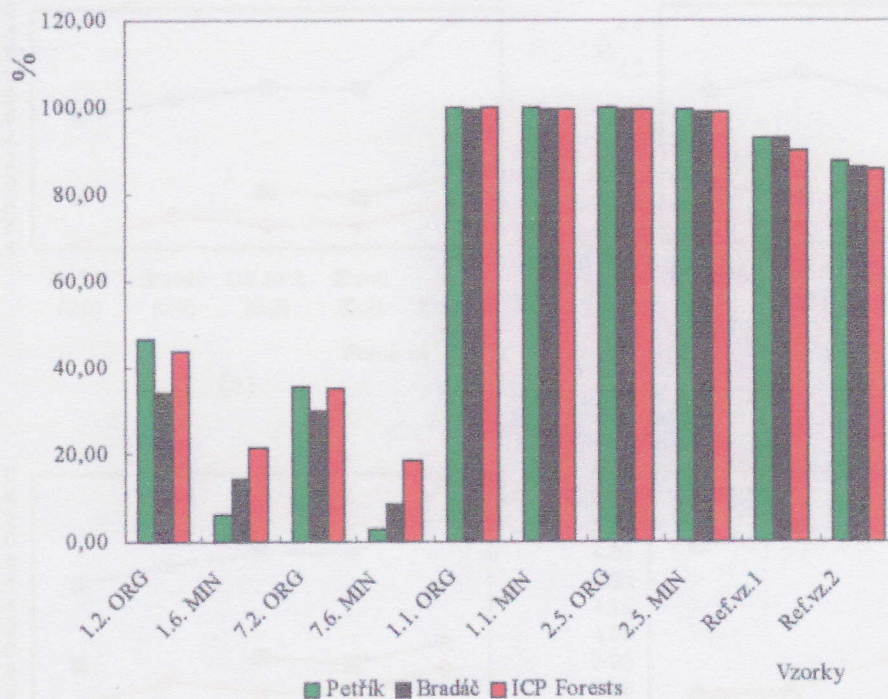
Obr. 20. Hodnoty kationtové výměnné kapacity jako sumy kationtů stanovených na AAS; jako sumy bazických kationtů a výměnné acidity a jako sumy stanovených kationtů na AAS a výměnného vodíku podle metody ICP Forests.



Obr. 21. Hodnoty kationtové výměnné kapacity podle metody Bowera.



Obr. 22. Porovnání stanovené kationtové výměnné kapacity podle metody Petříka, Bradáče, ICP Forests a Bowera.



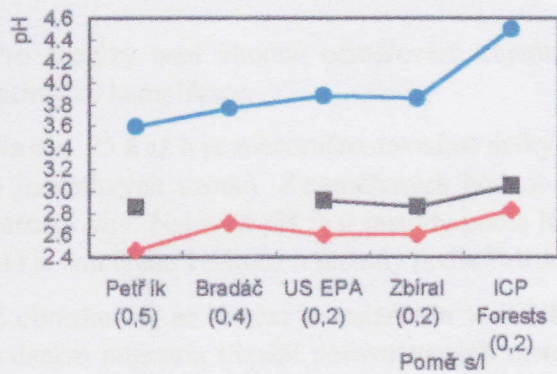
Obr. 23. Porovnání výsledků stupně nasycení výměnného komplexu bázemi (BS) podle metody Petříka, Bradáče a ICP Forests.

5. DISKUSE

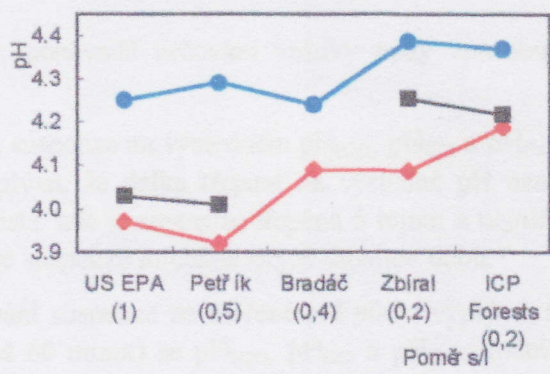
5.1. Půdní reakce

Vyhodnocení dat bylo komplikované vzhledem k možným vlivům různých parametrů na naměřená pH u jednotlivých vzorků. V tabulce 18 jsou přehledně porovnány vybrané parametry u jednotlivých metod pro stanovení pH půd.

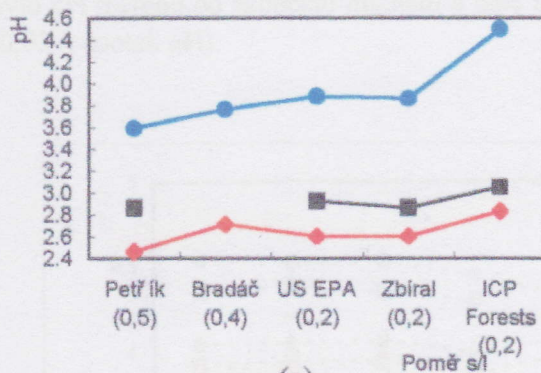
Z jednotlivých výsledků vyplývá, že hodnotu půdního pH ovlivňuje poměr půdy k loužidlu (s/l) (obr. 24 a až h). Z těchto obrázků je patrné, že ve většině případů s klesající hodnotou s/l roste hodnota pH, poněvadž přidavek vlastního loužidla ředí. Výjimku však v rámci dané závislosti tvoří změřená pH_{H_2O} podle metody Bradáče, kde byly u vzorků 1.6. MIN, 7.6. MIN, 2.5. ORG a 2.5. MIN naměřeny nižší hodnoty a u vzorku 7.2. ORG byla naměřena vyšší hodnota. Ve stoupajícím trendu tvoří výjimku také výsledné pH_{KCl} podle metody Bradáče, kde je u vzorků 1.2. ORG, 1.6. MIN, 7.2. ORG, 1.1. ORG, 1.1. MIN, 2.5. ORG a 2.5. MIN naměřena vyšší hodnota. Tento výkyv je zřejmě způsoben rozdílně koncentrovaným roztokem KCl. Při metodě podle Bradáče byl použit na výluh roztok 0,2 M KCl oproti ostatním metodám, kdy byl použit roztok 1 M KCl. Méně koncentrovaný roztok nejspíše způsobil, že se vyměnilo méně iontů H^+ za ionty roztoku neutrální soli a výsledné pH proto bylo vyšší. Je možné, že nejvyšší pH naměřené podle metody ICP Forests téměř u všech vzorků organického horizontu, při stejném poměru $s/l = 0,2$ jako má metoda podle US EPA a Zbírala, je způsobeno odlišným množstvím půdy. U metody ICP Forests se nepoužívá navážka (g), ale odměřuje se objem půdy (ml). Výsledný 5 ml objem neodpovídá navážce 5 g. Např. 5 ml vzorku 7.2. ORG odpovídalo navážce 1,360 g, což odpovídá poměru $s/l = 0,05$. Poměr s/l u organických vzorků půd je tedy u metody ICP Forests výrazně nižší a tomu odpovídají i naměřené hodnoty.



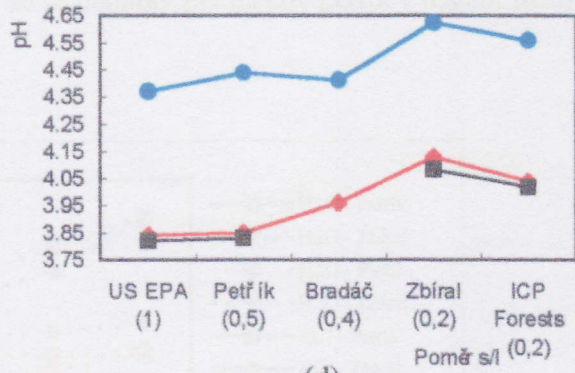
(a)



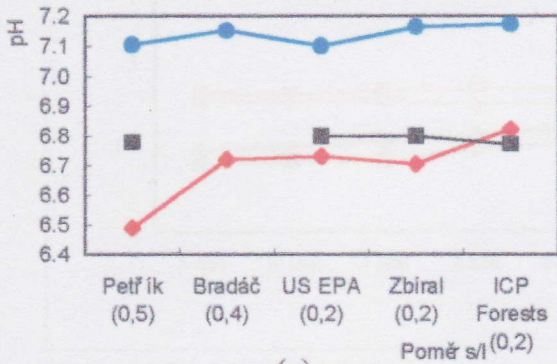
(b)



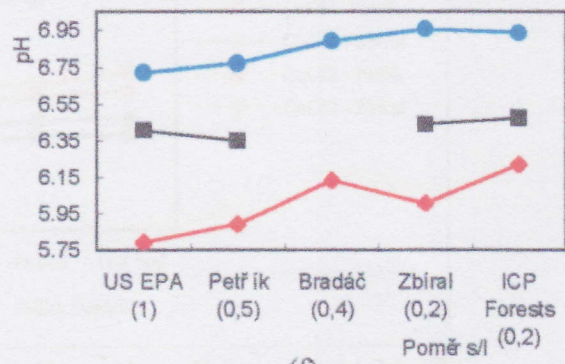
(c)



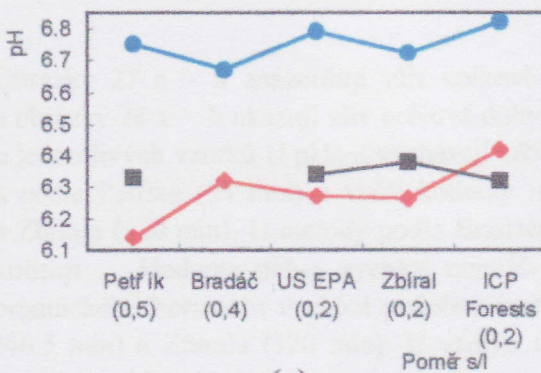
(d)



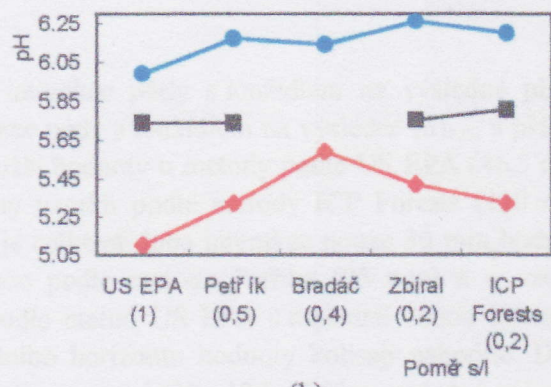
(e)



(f)



(g)



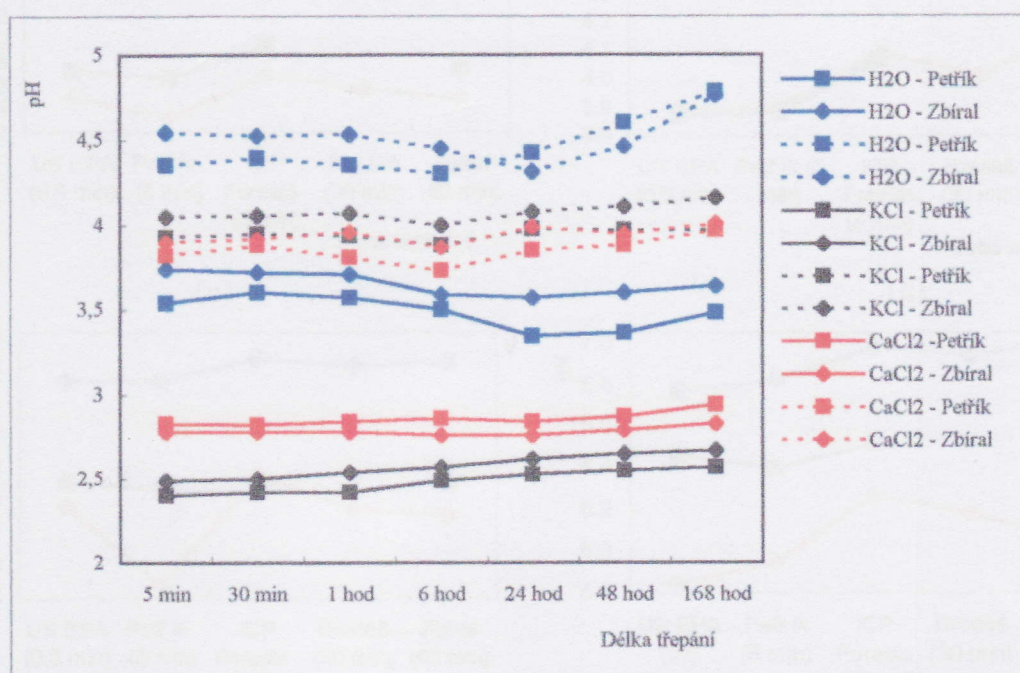
(h)

Obr. 24. Vliv poměru s/l na pH u vzorků 1.2. ORG (a), 1.6. MIN (b), 7.2. ORG (c), 7.6. MIN (d), 1.1. ORG (e), 1.1. MIN (f), 2.5. ORG (g), 2.5. MIN (h). —●— pH_{H_2O} —■— pH_{CaCl_2} —◆— pH_{KCl}

Pro analýzy není vhodné odměřování objemu půdy, poněvadž určování vsádky půdy způsobuje technické komplikace.

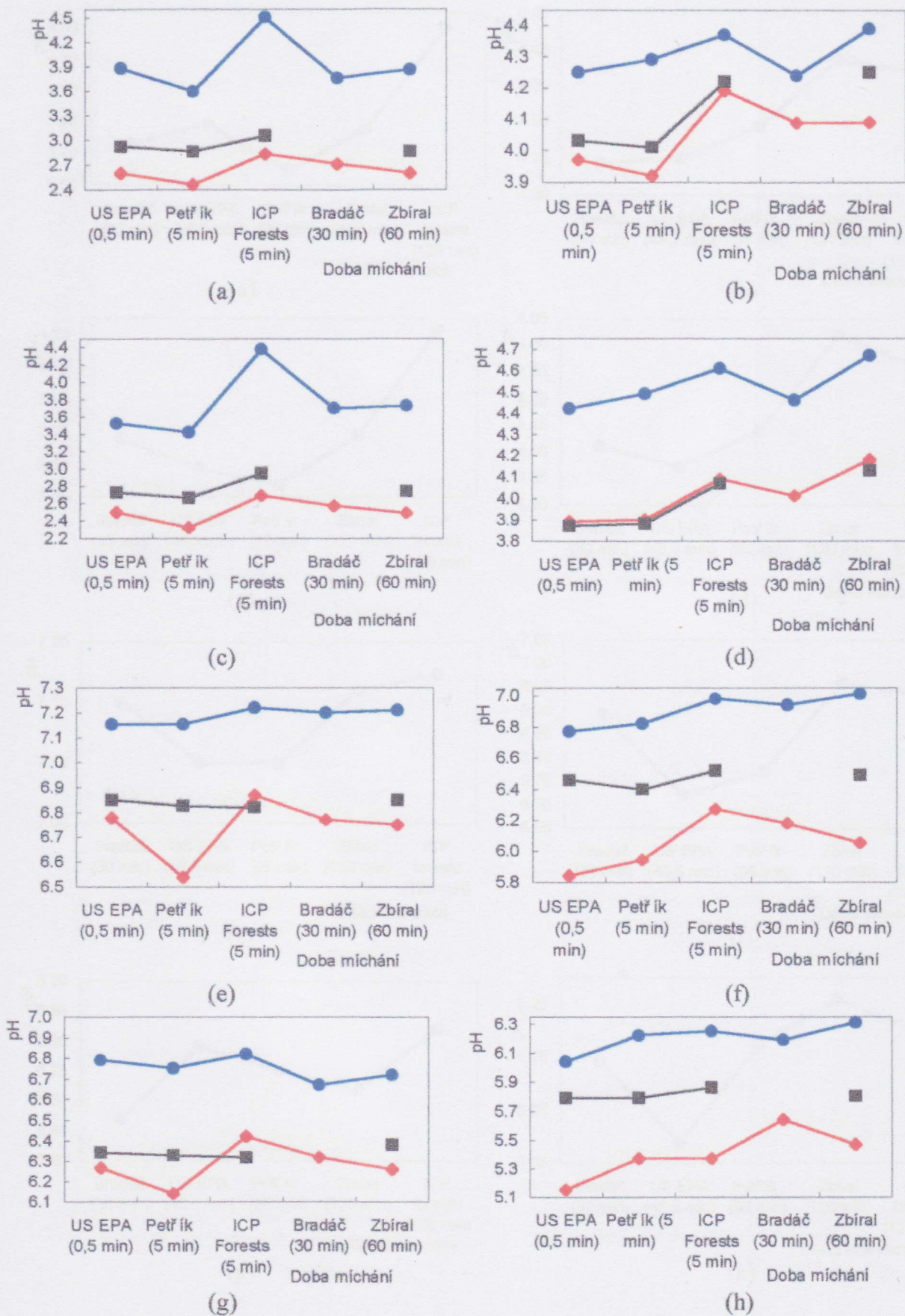
Na obr. 25 a až h je znázorněna závislost délky třepání suspenze na výsledném pH_{H_2O} , pH_{KCl} a pH_{CaCl_2} u jednotlivých vzorků. Z naměřených hodnot pH vyplývá, že délka třepání na výsledné pH nemá zásadní vliv. Nejvyšší pH je u metody podle ICP Forests, kde je suspenze třepána 5 minut a nejnižší pH je naměřeno většinou u metody podle Petřika, kde je suspenze míchána stejně dlouhou dobu.

Z obrázku 26, na kterém je znázorněn vliv délky třepání suspenze na měřené pH půdy, vyplývá, že v daném intervalu třepání porovnávaných metod (5 až 60 minut) se pH_{H_2O} , pH_{KCl} a pH_{CaCl_2} měnilo pouze v rozmezí nejvýše 0,07 jednotek pH . Petřík (1993) ve své práci zkoumal vliv doby třepání na měření pH po 1 a 2 hodinách kombinované s třemi časovými intervaly – 0,5, 2 a 5 minut, po kterých bylo pH měřeno od skončení míchání a také zjistil, že se hodnoty pH měnily pouze v malém rozmezí (0,03 jednotek pH).

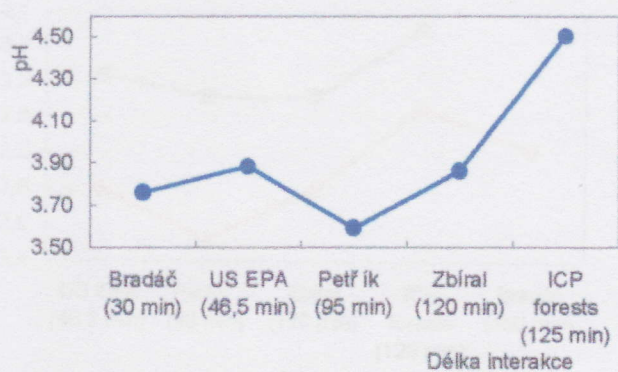


Obr. 26. Vliv délky třepání půdní suspenze na měření pH_{H_2O} , pH_{KCl} , pH_{CaCl_2} u vzorků 7.2. ORG a 7.6. MIN podle metody Petřika a Zbírala. Pozn.: — vzorek 7.2. ORG, ---- vzorek 7.6. MIN.

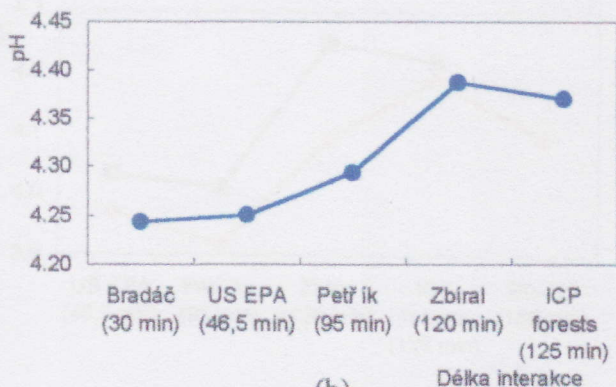
Obrázky 27 a – h znázorňují vliv celkové doby interakce půdy s loužidlem na výsledné pH_{H_2O} a obrázky 28 a – h ukazují vliv celkové doby interakce půdy s loužidlem na výsledné pH_{KCl} a pH_{CaCl_2} u jednotlivých vzorků. U pH_{H_2O} vycházejí většinou nižší hodnoty u metody podle US EPA (46,5 min) a podle Petřika (95 min) a vyšší hodnoty u většiny vzorků podle metody ICP Forests (120 min) a Zbírala (120 min). U metody podle Bradáče, kde je celková doba interakce pouze 30 min, hodnoty kolísají. Hodnota pH_{KCl} vychází nejnižší většinou podle metody Petřika (95 min) a u vzorků organického horizontu vychází podobné hodnoty podle metod US EPA s nejkratší dobou interakce (46,5 min) a Zbírala (120 min). U vzorků minerálního horizontu hodnoty kolísají nahodile. Doba kontaktu půdy s loužicím roztokem tedy nemá v daném rozmezí (30 – 120 min) na výsledné pH vliv, což dokazuje obrázek 26. Měřené hodnoty pH mírně klesly až po 6 hodinách třepání a následně začalo stoupat pravděpodobně vlivem rozpouštění primárních minerálů a spotřebě protonu při tomto procesu. Největší difference byly u pH_{H_2O} .



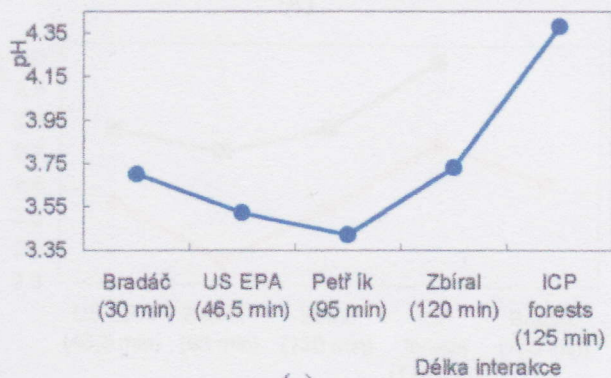
Obr. 25. Vliv doby míchaní na pH u vzorků 1.2. ORG (a), 1.6. MIN (b), 7.2. ORG (c), 7.6. MIN (d), 1.1. ORG (e), 1.1. MIN (f), 2.5. ORG (g), 2.5. MIN (h). —●— pH_{H₂O} —■— pH_{CaCl₂} —♦— pH_{KCl}



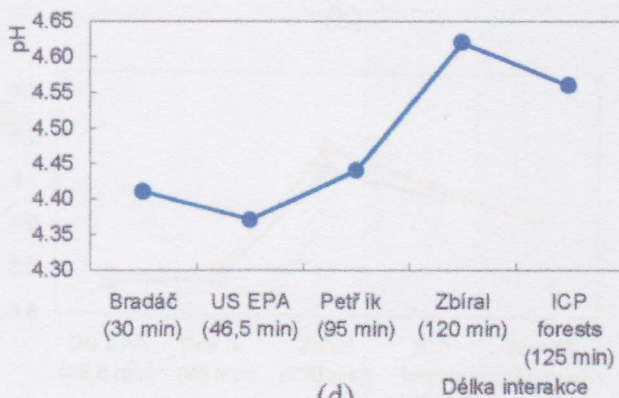
(a)



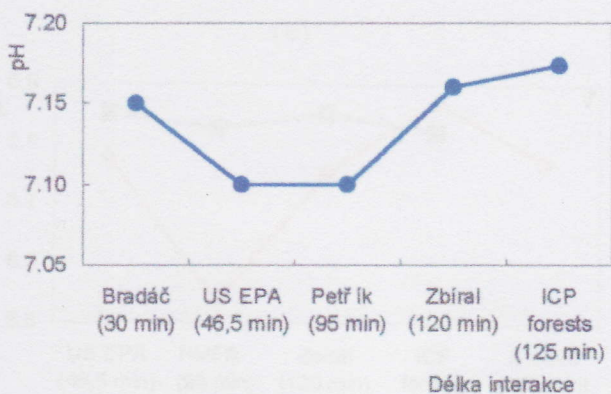
(b)



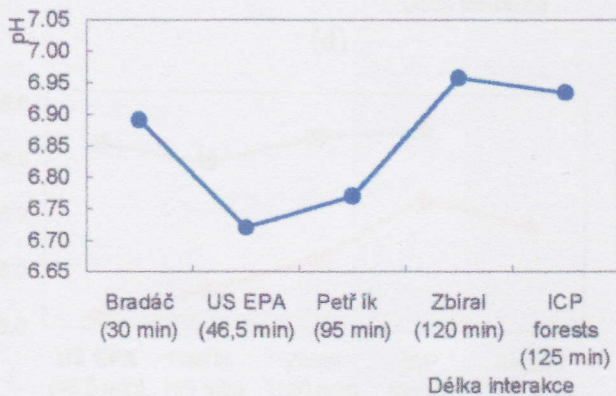
(c)



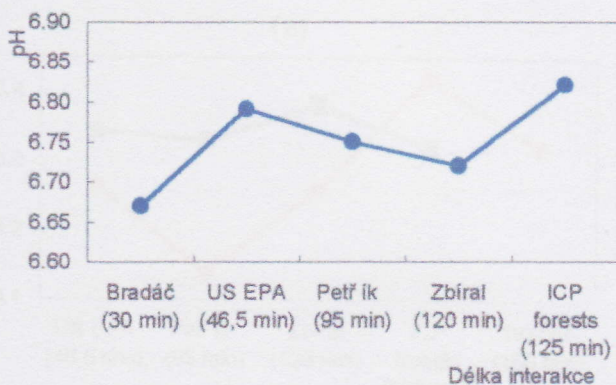
(d)



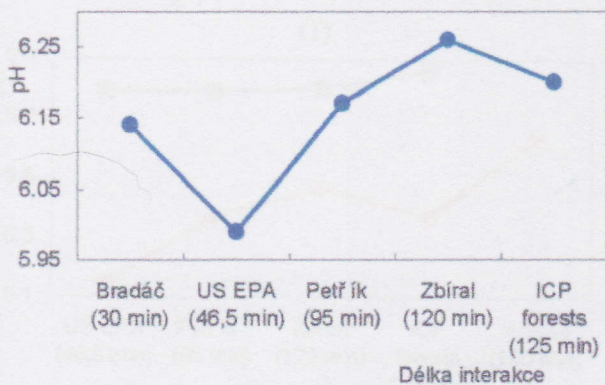
(e)



(f)

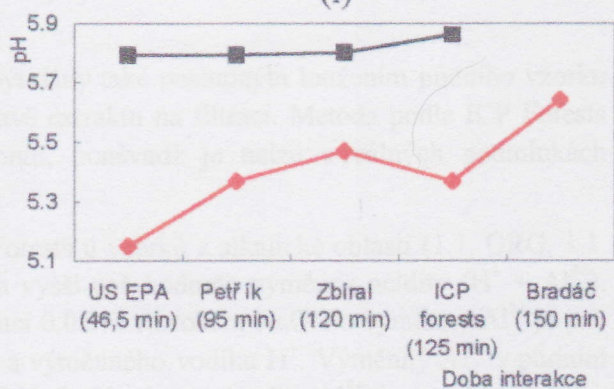
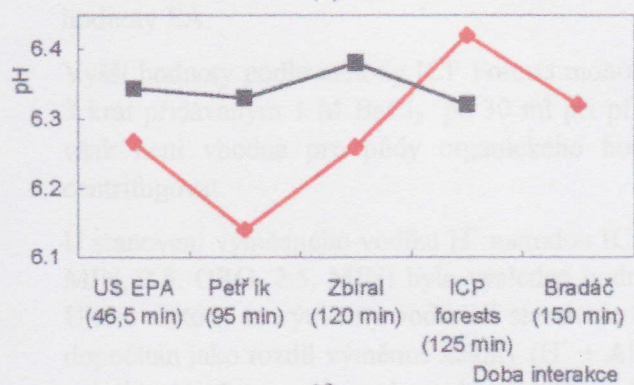
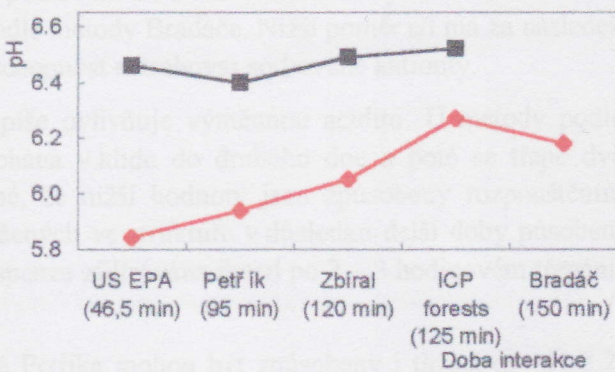
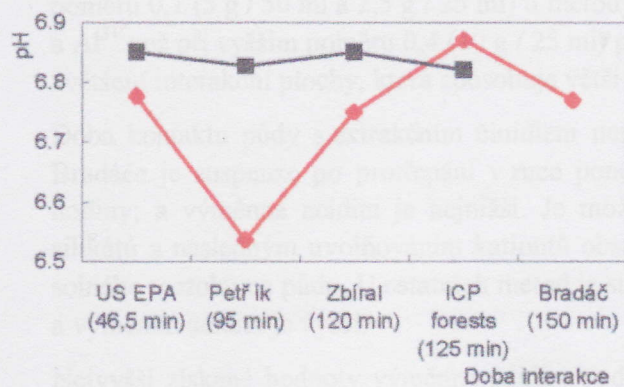
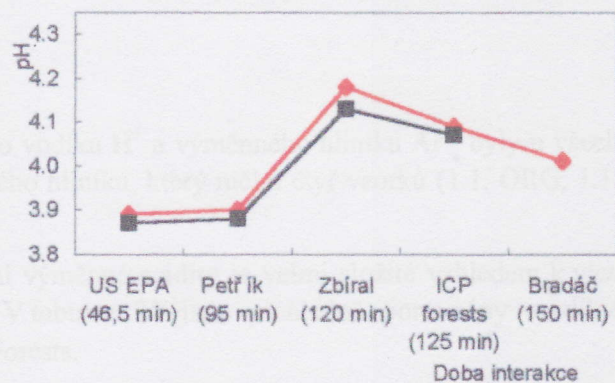
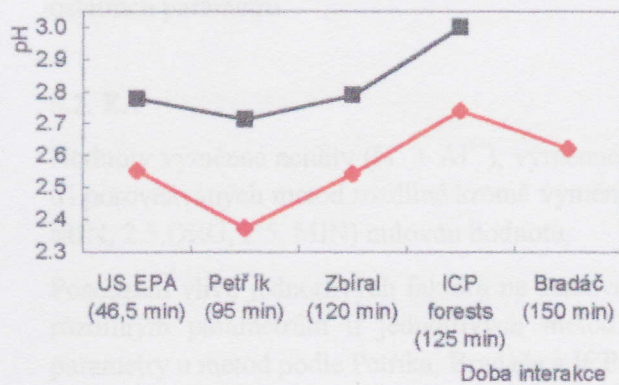
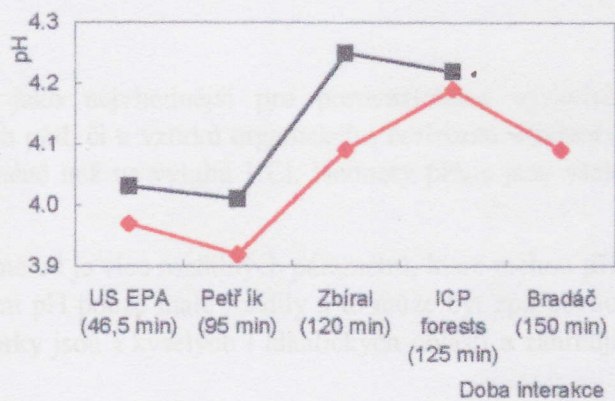
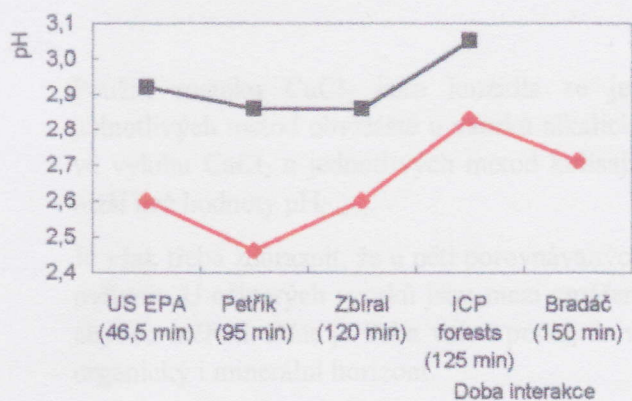


(g)



(h)

Obr. 27. Vliv délky interakce loužidla s půdou na pH u vzorků 1.2. ORG (a), 1.6. MIN (b), 7.2. ORG (c), 7.6. MIN (d), 1.1. ORG (e), 1.1. MIN (f), 2.5. ORG (g), 2.5. MIN (h). —●— pH_{H2O}



Obr. 28. Vliv doby interakce loužidla s půdou na pH u vzorků 1.2. ORG (a), 1.6. MIN (b), 7.2. ORG (c), 7.6. MIN (d), 1.1. ORG (e), 1.1. MIN (f), 2.5. ORG (g), 2.5. MIN (h). —■— pH_{CaCl₂} —♦— pH_{KCl}

Použití roztoku CaCl_2 jako loužidla se jeví jako nejvhodnější pro porovnatelnost výsledků jednotlivých metod obzvláště u vzorků alkalických půd, či u vzorků organického horizontu. Hodnoty ve výluhu CaCl_2 u jednotlivých metod kolísají méně než ve výluhu KCl . Hodnoty pH_{KCl} jsou však nižší než hodnoty $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$.

Je však třeba zdůraznit, že u pěti porovnávaných metod je více rozdílných parametrů, které mohou pH ovlivnit. U některých vzorků jsou mezi změřenými pH pouze malé rozdíly a to může být způsobeno chybou měření. Dále je třeba vzít v potaz, že vzorky jsou z kyselých i alkalických oblastí a zahrnují organický i minerální horizont.

Výzkum vlivu jednotlivých parametrů by měl být proveden u jedné metody, aby se vyrušily vlivy ostatních parametrů.

5.2. EA

Hodnoty výměnné acidity ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$), výměnného vodíku H^+ a výměnného hliníku Al^{3+} byly u všech tří porovnávaných metod rozdílné kromě výměnného hliníku, který měl u čtyř vzorků (1.1. ORG, 1.1. MIN, 2.5.ORG, 2.5. MIN) nulovou hodnotu.

Posouzení vlivu jednotlivých faktorů na stanovení výměnné acidity je velmi složité vzhledem k více rozdílným parametrům u jednotlivých metod. V tabulce 25 jsou přehledně porovnány rozdílné parametry u metod podle Petřika, Bradáče a ICP Forests.

Na stanovení výměnné acidity má zřejmě vliv poměr půdy ku loužidlu (s/l), poněvadž při nižším poměru 0,1 (5 g / 50 ml a 2,5 g / 25 ml) u metody podle Petřika a ICP Forests se vylouží více iontů H^+ a Al^{3+} než při vyšším poměru 0,4 (10 g / 25 ml) podle metody Bradáče. Nižší poměr s/l má za následek zvětšení interakční plochy, která způsobuje větší schopnost extrahovat sorbované kationty.

Doba kontaktu půdy s extrakčním činidlem nejspíše ovlivňuje výměnnou aciditu. U metody podle Bradáče je suspenze po protřepání v ruce ponechána v klidu do druhého dne a poté se třepe dvě hodiny; a výměnná acidita je nejnižší. Je možné, že nižší hodnoty jsou způsobeny rozpouštěním silikátů a následným uvolňováním kationtů obsažených ve struktuře v důsledku delší doby působení solného roztoku na půdu. U ostatních metod je suspenze zfiltrována ihned po 2 – 3 hodinovém třepání; a výměnná acidita je vyšší.

Nejvyšší získané hodnoty výměnné acidity podle Petřika mohou být způsobeny i titrací do pH 8,2; vzhledem k větší spotřebě činidla pro dosažení vyššího pH bodu ekvivalence a tím se vypočítají i vyšší hodnoty EA.

Vyšší hodnoty podle metody ICP Forests mohou být dány také postupným loužením půdního vzorku 3 krát přidávaným 1 M BaCl_2 po 30 ml při přípravě extraktu na filtraci. Metoda podle ICP Forests však není vhodná pro půdy organického horizontu, poněvadž je nelze v reálných podmínkách centrifugovat.

U stanovení výměnného vodíku H^+ metodou ICP Forests u vzorků z alkalické oblasti (1.1. ORG, 1.1. MIN, 2.5. ORG, 2.5. MIN) byla výsledná hodnota vyšší než hodnota výměnné acidity ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$). U této metody se výměnný vodík H^+ stanovuje titrací 0,05 M roztokem NaOH a výměnný Al^{3+} je pak dopočítán jako rozdíl výměnné acidity ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) a výměnného vodíku H^+ . Výměnný Al^{3+} v půdním extraktu je při tom zakomplexován přídatkem 1 M NaF . Obsah výměnného Al^{3+} je v těchto půdních vzorcích minimální, přídatek 1 M roztoku NaF nebyl spotřebován v komplexu s Al^{3+} a způsobil tak vyšší spotřebu titračního roztoku NaOH . Ve vodném prostředí půdního extraktu je iontová sloučenina NaF plně disociována, tím se zvýší jeho kyselost a spotřeba titračního činidla do bodu pH 7,8 je pak vyšší.

Při postupu podle Petříka k této chybě ve stanovení u půdních vzorků z alkalické oblasti (1.1. ORG, 1.1. MIN, 2.5. ORG, 2.5. MIN) nedošlo. V této metodě je stanovován výměnný Al^{3+} a výměnný vodík H^+ je dopočítán jako rozdíl výměnné acidity ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) a výměnného Al^{3+} . Po stanovení výměnné acidity ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) jsou Al^{3+} ionty zakomplexovány 1 M roztokem KF a množství uvolněných OH^- iontů je titrováno zpět 0,1 M HCl do pH 8,2. Při nedetekovatelném obsahu Al^{3+} v půdních vzorcích z alkalické oblasti je potom „dopočítaná“ hodnota výměnného vodíku H^+ rovna hodnotě výměnné acidity ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$).

5.3. CEC

Z obrázku 22 je vidět, že vyšší hodnoty kationtové výměnné kapacity mají vždy vzorky organického horizontu. To je způsobeno přítomností organické hmoty, která na svůj povrch nejvíce poutá výměnné kationty. Příčina nejvyšší kationtové výměnné kapacity u vzorků z Českého krasu je dána přítomností jílových minerálů, zejména smektitu a chloritu (tab. 7), které mají značnou schopnost výměny iontů.

V tabulce 36 jsou přehledně porovnány rozdílné parametry stanovení kationtové výměnné kapacity u metod podle Petříka, Bradáče, ICP Forests a Bowera.

Výrazně vyšší hodnoty CEC zejména u vzorků z acidních oblastí a referenčních vzorků stanovených podle metody Bowera jsou způsobeny nadhodnocením výsledné kationtové výměnné kapacity. Tato skutečnost je nejspíše způsobena úpravou pH sytícího roztoku 1 M CH_3COONa na 8,2. Zvýšení pH u kyselých vzorků zvyšuje podíl výměnné acidity, která způsobí zvýšení CEC a tím nadhodnocení výsledných hodnot kationtové výměnné kapacity. Ross¹ uvádí, že pro změření aktuální CEC půdy nesmí být pH v průběhu analýzy změněno a že starší pufrované metody téměř vždy dávají vyšší výsledky zejména pro kyselé půdy. Proto je pro interpretaci výsledků nutné vědět, jaký typ stanovení CEC byl proveden.

Stanovené hodnoty kationtové výměnné kapacity podle Bowera u vzorků z Českého krasu korelují s hodnotami stanovenými podle Petříka, Bradáče a ICP Forests. Metoda podle Bowera tedy není vhodná pouze pro kyselé půdy.

Četnost nejnižších stanovených hodnot CEC jako sumy stanovených kationtů na AAS podle metody Bradáče je pravděpodobně způsobena dobou působení roztoku 0,1 M BaCl_2 na půdní vzorek. U této metody je suspenze ponechána po protřepání v klidu do druhého dne a následně se třepe dvě hodiny. Nižší hodnoty jsou nejspíše způsobeny zpětnou desorpcí kationtů na povrch půdních částic vlivem dlouhého působení solného roztoku na půdu. Petřík (1993) ve své práci zkoumal vliv doby působení roztoku na výtěžek kationtů a zjistil, že při 12-ti hodinovém působení roztoku na vzorek dochází ke snižování koncentrace některých kationtů, zejména vápníku a hořčíku. Stejně tak Rasmussen, Schiff a Nesbitt (1991) našli u vápníku stejný jev. Vzhledem k vysokému zastoupení kationtů Ca^{2+} ve výměnném komplexu se na celkové výměnné kapacitě projeví významnější rozdíly. U metod podle Petříka a ICP Forests je půda v kontaktu s extrakčním činidlem pouze 2 – 3,5 hodiny a výsledné hodnoty CEC jsou vyšší. Z toho vyplývá, že doba kontaktu půdy s loužidlem ovlivňuje výsledné stanovení výměnných kationtů a CEC.

Četnost nejvyšších hodnot CEC (vyjma nadhodnocených CEC podle metody Bowera) analyzovaných podle metody ICP Forests je zřejmě ovlivněna poměrem půdy ku extrakčnímu činidlu (s/l), který je nejnižší (2,5 g / 90 ml) ze všech porovnávaných metod. Nižší poměr s/l má za následek zvětšení interakční plochy a to obvykle způsobuje větší schopnost extrahovat sorbované kationty.

K nejvyšším hodnotám CEC podle metody ICP Forests také asi přispívá postupné loužení půdního vzorku 3krát přidávaným 1 M BaCl_2 po 30 ml. Metoda ICP Forests však není vhodná pro půdy organického horizontu, jelikož je nelze v reálných podmínkách centrifugovat.

Jako nejlepší metoda pro stanovení výměnných kationtů a kationtové výměnné kapacity se jeví metoda podle ICP Forests, vzhledem k nejvyšší získané výtěžnosti a nejvyšší shodě v hodnotách výměnného K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} u obou referenčních vzorků půd.

Příčina nízkých hodnot stanoveného výměnného Al^{3+} podle všech metod u referenčních vzorků půd není známa. Rozdílnost stanovené CEC u referenčních vzorků je zřejmě způsobena zcela odlišnou metodou na stanovení kationtové výměnné kapacity.

6. ZÁVĚRY

Půdní reakce

- Stanovení půdního pH ovlivňuje zejména poměr s/l (množství půdy k extrakčnímu činidlu). Ve většině případů s klesající hodnotou s/l roste hodnota pH, poněvadž přidáním loužidla dochází k ředění.
- Délka třepání půdní suspenze a celková doba interakce s extrakčním činidlem nemá na pH zásadní vliv, nepřekročí-li limit cca 4 hodin.
- Pro analýzy není vhodné odměřování objemu půdy, poněvadž určování vsádky půdy způsobuje technické komplikace.
- Pro porovnatelnost výsledků stanovení výměnné půdní reakce je vhodnější použít extrakční roztok $CaCl_2$. U všech metod byly totiž hodnoty pH_{CaCl_2} méně variabilní než pH_{KCl} . Hodnoty pH_{KCl} však byly nižší než hodnoty pH_{CaCl_2} .

Výměnná acidita

- Stanovení výměnné acidity (EA) ovlivňuje poměr s/l. Nižší poměr s/l má za následek zvětšení interakční plochy, která způsobuje větší schopnost extrahovat sorbované kationty.
- Celková doba interakce půdy s extrakčním činidlem pravděpodobně ovlivňuje výměnnou aciditu. Delším působením loužidla dochází k rozpouštění silikátů a následnému uvolňování kationtů obsažených ve struktuře a to způsobuje nižší hodnoty výměnné acidity.
- Stanovené hodnoty EA ovlivňuje pH bod ekvivalence. Vyšší pH bod ekvivalence způsobuje větší spotřebu činidla a výpočtem se tak získají vyšší hodnoty výměnné acidity.
- Metoda podle ICP Forests není vhodná pro půdy organického horizontu, poněvadž je nelze v reálných podmínkách centrifugovat.
- Metoda podle Petřika je vhodnější na stanovení výměnného vodíku H^+ a hliníku Al^{3+} než metoda ICP Forests. Při výpočtu výměnného H^+ a Al^{3+} nedochází k rozdílům mezi celkovou aciditou a sumou obou jejích komponent jako u metody ICP Forests.

Kationtová výměnná kapacita

- Stanovení kationtové výměnné kapacity (CEC) ovlivňuje poměr s/l. Nižší poměr s/l má za následek zvětšení interakční plochy, která podobně jako v případě EA způsobuje větší schopnost extrahovat sorbované kationty.

- Celková doba interakce půdy s extrakčním činidlem pravděpodobně ovlivňuje stanovení CEC. Delším působením loužidla dochází ke zpětné desorpci kationtů na povrch půdních částic a to způsobuje nižší hodnoty CEC.
- Metoda podle ICP Forests není vhodná pro půdy organického horizontu, poněvadž je nelze v reálných podmínkách centrifugovat.
- Metoda podle Bowera není vhodná pro stanovení CEC kyselých půd. Úprava pH sycícího roztoku CH_3COONa zvyšuje podíl výměnné acidity, která zvyšuje CEC a tím se nadhodnotí výsledky.
- Metoda podle ICP Forests je nejvhodnější na stanovení výměnných kationtů a CEC. Tato metoda měla nejvyšší výtěžnost stanovených kationtů a shodu s hodnotami referenčních vzorků.

Posouzení vlivu jednotlivých faktorů na stanovení pH, výměnné acidity a kationtové výměnné kapacity je velmi složité vzhledem k více rozdílným parametrům u jednotlivých metod. Další výzkum vlivu jednotlivých parametrů by měl být proveden u jedné metody, abychom snáze identifikovali vlivy nejdůležitějších parametrů.

Nejednotnost metodik chemických půdních analýz má za následek vzájemnou neporovnatelnost stanovených hodnot u různých laboratoří. Pro snížení mezilaboratorní variability je nutná co největší jednotnost používaných laboratorních metod.

Cady R., Daniels Y., ... 1994. Quality assurance and quality control in forest soil analysis: A comparison between European soil laboratories. *Accred. Qual. Assur.* 9: 682-694.

Chapman A. R., Anderson J. O., ... 1998. Revisiting barium procedures for determination of exchangeable acidity and exchangeable aluminum in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.29, p.1973-1982.

ČSN ISO 10390: 1998. Kyselá půdy - Stanovení pH. Časť 1: normalizační metódy. Praha, 9 str.

Frank C. R., ... 1962. Determination of aluminum in soil extracts. *Soil Science*, v.83, p.317-324.

Gilman, G. P. 1977. A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. *Ann. J. Soil Res.* 17: 129-139.

Gilman, G. P., ... 1985. Modifications to the competitive exchange method for measuring exchange characteristics of soils. *Soil. J. Soil Res.* 24:61-66.

Hallbäck L., ... 1986. Changes in soil acidity from 1927 to 1982-1984 in a forest area of southern Sweden. *Soil. J. For. Res.* 1: 207-212.

Hauderick W. H., ... 1986. A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable nutrients. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50:607-608.

Hofmeister J. 2002. Vliv atmosférické deponie kyselých deštěk na vodnou imunitu vegetace dubohabrových lesů ČR. MSc. diplomová práce, katedra geochémie, mineralogie a geomorfologie Ústav PIF ÚH, Praha, 155 str. + přílohy.

Horsák J., ... 1994. Geologie a půdověda. Vydavatelství Jihočeská univerzita, Česká Budějovice, 114 str.

Chapman H.D. 1965. Cation exchange capacity. In: C. A. Black (ed.) *Methods of soil analysis. Chemical and microbiological properties*. Agronomy 9: 491-501.

Chytrá M., 2005. Úvod do systematické mineralogie. Silikátový svaz, Praha, 171 str.

ICDD: 2001. ICSDS PDF-7 database, ICDD Newton Square, PA, U.S.A. release 51.

7. LITERATURA

- Abreu C. H., Takashi M., Lavorante A. F., 2003. Exchangeable aluminium evaluation in acid soils. *Scientia Agricola*, v. 60, n.3, p. 543-548.
- Barnhisel R., Bertsch P. M., 1982. Aluminum. In: Page A. L., Miller R. H., Keeney D. B. (Ed.) *Methods of soil analysis: Part 2. Chemical and microbiological properties*. Madison: ASA, p.275-300.
- Blume L. J., 1990. *Handbook of methods for acid deposition studies. Laboratory analyses for soil chemistry*, EPA.
- Bohn H. L., McNeal B. L., O'Connor G. A., 1985. *Soil Chemistry*. Second edition. John Wiley & Sons, Inc., USA, 341 str.
- Borůvka L., 2003. *Pedogeochemie. Interní studijní text*. ČZU, Praha.
- Bradáč T., 2002. *Laboratorní metody AOPK ČR (Agentury ochrany přírody a krajiny). Vnitřní předpisy*. Brno.
- Brauner J. L. 1966. Extracão e determinação do alumínio „trocável“ do solo, variação no seu teor influenciado pela aplicação de carbonato de cálcio. Piracicaba: USP/ESALQ. 34 p. (Dissertação – Mestrado).
- Cools N., Delanote V., Scheldeman X., Quataert P., De Vos B., Roskams P., 2004. Quality assurance and quality control in forest soil analyses: a comparison between European soil laboratories. *Accred Qual Assur*, 9: 688-694.
- Coscione A. R., Andrade J. C., Raj B. van. 1998. Revisiting titration procedures for determination of exchangeable acidity and exchangeable aluminum in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.29, p.1973-1982.
- ČSN ISO 10390, 1996. *Kvalita půdy – Stanovení pH*. Český normalizační institut, Praha, 9 str.
- Frink, C. R., Peech, M., 1962. Determination of aluminum in soil extracts. *Soil Science*, v.93, p.317-324.
- Gillman, G. P. 1979. A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. *Aust. J. Soil. Res.* 17:129-139.
- Gillman, G. P., Sumpter E. A., 1986. Modification to the compulsive exchange method for measuring exchange characteristics of soils. *Aust. J. Soil Res.* 24:61-66.
- Hallbacken L., Tamm C. O., 1986. Changes in soil acidity from 1927 to 1982-1984 in a forest area of south-west Sweden. *Scan. J. For. Res.* 1: 219 – 232.
- Hendershot W. H., Duquette M., 1986. A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50:605-608.
- Hofmeister J., 2002. *Vliv atmosferické depozice sloučenin dusíku na současné změny vegetace dubohabrových lesů CHKO Český kras*. MS disertační práce, katedra geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK, Praha, 255 str. + přílohy.
- Horáček J., Ledvina R., Koubalíková J., 1994. *Geologie a půdoznalství*. Vydavatelství Jihočeská univerzita, Zemědělská fakulta, České Budějovice, 114 str.
- Chapman, H.D. 1965. Cation-exchange capacity. In: C. A. Black (ed.) *Methods of soil analysis - Chemical and microbiological properties*. Agronomy 9: 891-901.
- Chvátal M., 2005. *Úvod do systematické mineralogie*. Silikátový svaz, Praha, 171 str.
- ICDD, 2001. *JCPDS PDF-2 database*, ICDD Newtown Square, PA, U.S.A. release 51.

James B. R., Riha S. J., 1986. pH buffering in forest soil organic horizons: Relevance to acid precipitation. *J. Environ. Qual.* 15:229-234.

Jandák J. a kol., 2003. Cvičení z půdoznalství. Vydavatelství Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, Brno, 92 str.

Kidd P. S., Proctor J., 2001. Why plants grow poorly on very acid soils: are ecologists missing the obvious? *J. Exp. Bot.* 52:791-799.

Kinraide T. B., 1991. Identity of the rhizotoxic aluminum species. *Plant Soil* 134:167-178.

Koyama H., Toda T., Hara T., 2001. Brief exposure to low-pH stress causes irreversible damage to the growing root in *Arabidopsis thaliana*: pectin-Ca interaction may play an important role in proton rhizotoxicity. *J. Exp. Bot.* 52:361-368.

Kozák J., Němeček J., Matula S., Valla M., Borůvka L., 2002. Pedologie. Vydavatelství ČZU, Praha, 132 str.

Ledvina R., Koubalíková J., Horáček J., 1992. Geologie a půdoznalství. Vydavatelství Jihočeská univerzita, zemědělská fakulta, České Budějovice, 82 str.

Ledvina R., Horáček J., 1997. Agrotechnické požadavky na zemědělské stroje (část půdoznalství). Interní studijní text. Vydavatelství Jihočeská univerzita, Zemědělská fakulta, České Budějovice, 125 str.

Mantylahti V., Niskanen R., 1986. Effect of acidification on cation exchange capacity of eight Finnish mineral soils. *Acta Agric. Scand.* 36:339-346.

Marschner H., 1991. Mechanisms of adaptation of plants to acid soils. *Plant Soil* 134:1-20.

Marschner H., 1997. Mineral nutrition of higher plants. 2.ed. London: Academic Press, 889 p.

McLean E. O. 1965. Aluminum. In: Black C. A. (Ed.) *Methods of soil analysis: Part 2. Chemical methods.* Madison: ASA, p.978-998.

Meiwes K. J., Khanna P. K., Ulrich B., 1986. Parameters for describing soil acidification and their relevance to the stability of forest ecosystems. *For. Ecol. Manage.* 15:161-179.

Oates K. M., Kamprath E. J. 1983. Soil acidity and liming: I. Effect of the extracting solution cation and pH on the removal of aluminum from acid soils. *Soil Science Society of America Journal*, v.47, p.686-689.

Orvig C., 1993. The aqueous coordination chemistry of aluminum. In Robinson GH (ed), *Coordination chemistry of aluminum*, pp.85-121. VCH Publishers, New York, NY.

Pavan M. A., 1983. Alumínio em solos ácidos do Paraná: relação entre o alumínio não-trocável, trocável a solúvel, com o pH, CTC, porcentagem de saturação de Al a matéria orgânica. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.7, p.39-46.

Petrík S., 1993. Acidifikace půd v Krušných horách. MS diplomová práce, katedra mineralogie, geochemie a krystalografie PřF UK, Praha, 43 str., 51 příl.

Pokorný E., Šarapatka B., 2003. Půdoznalství pro ekozemědělce. Ministerstvo zemědělství ČR v Ústavu zemědělských a potravinářských informací, Praha, 40 str.

Raij B. van, Quaggio J. A., Cantarella H., Ferreira M. E., Lopes A. S., Bataglia O.C., 1987. Análise química do solo para fins de fertilidade. Campinas: Fundação Cargill, 170p.

Raij B. van; Andrade J. C., Cantarella H., Quaggio J. A., 2001. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas: Instituto Agrônomo, 285p.

- Rasmussen P. E., Schiff S. L., Nesbitt H. W., 1991. The determination of exchangeable cations in acid soils: Errors caused by weathering reactions during neutral salt extraction. *Can. J. Soil Sci.* 71:155-163
- Reis B.F., 1978. Determinação colorimétrica de alumínio em águas naturais, plantas e solos por injeção em fluxo contínuo. Piracicaba: USP/ESALQ, 64p. (Dissertação - Mestrado).
- Rhoades J.D. 1982. Cation exchange capacity. In: A.L. Page (ed.) *Methods of soil analysis, Part 2 Chemical and microbiological properties*, 2nd edition. *Agronomy* 9: 149-157.
- Robarge W. P., Fernandez I. (eds), 1986. *Quality assurance methods manual for laboratory analytical techniques*. Prepared for U.S: EPA and USDA Forest Service Forest Response Program.
- Robertson G. P., Sollins P., Ellis B. G., Lajtha K. , 1999. Exchangeable ions, pH and cation exchange capacity in *Standard Soil Methods for Long - Term Ecological Research*: 106 – 114. Oxford University Press, New York.
- Schachtschabel P., 1971. Methodenvergleich zur pH Bestimmung von Böden. *Z.P.D.B*, 130, 1.
- Smith K. A., Cresser M. S., 2004. *Soil and Environmental Analysis. Modern Instrumental Techniques Third Edition*. Marcel Dekker, Inc., New York, 576 str.
- Tamminen P., Starr M. R., 1990. A survey of forest soil properties related to soil acidification in southern Finland. In Kauppi P., Kenttämies K., Anttila P. (eds), *HAPRO Report on acidification in Finland*. Springer – Verlag.
- Thomas G.W., Hargrove W.L., 1984. The chemistry of soil acidity. In: Adams F. (Ed.) *Soil acidity and liming*. Madison: ASA, CSSA, SSSA, cap.1, p.3-56.
- Valla M., Kozák J., Němeček J., Matula S., Borůvka L., Drábek O., 2002. *Pedologické praktikum*. Vydavatelství ČZU, Praha, 151 str. + 4 přílohy.
- Varian Pty. Ltd., 1989. *FAAS – Analytical Methods*, Mulgrave Victoria, Australia, Publication No. 85-100009-00, 146 p.
- Vitorello V. A., Haug A., 1996. Short-term aluminium uptake by tobacco cells: Growth dependence and evidence for internalization in a discrete peripheral region. *Physiol. Plant.* 97:536-544.
- Zagatto E. A. G., Jacintho A. O., Reis B. F., Krug F. J., Bergamin Filho H., Pessenda L. C. R., Mortatti J., Giné M. F., 1981. *Manual de análises de plantas e águas empregando sistemas de injeção em fluxo*. Piracicaba: CENA, Secao de Radioquímica e Química Analítica, p.19-21.
- Zbírál J., 1995. *Analýza půd I, Jednotné pracovní postupy*. (Stanovení pH. Platné od 25.3. 2001). Odbor agrochemie, půdy a výživy rostlin, SKZÚZ, Brno.

WWW

1. Ross D. S. in <http://www.analytika.gr/METHODS/SOIL/cec.htm>, 12. 5. 2005
2. McNeal in <http://www.citygardening.net/CEC/>, 3.5. 2005
3. Cooper T. H. in <http://www.soils.agri.umn.edu/academics/classes/soil2125/doc/s11chp3.htm>, 16.3. 2005
4. ICP Forests: <http://www.icp-forests.org/pdf/manual3a.pdf> - Sampling and Analysis of Soil (last update 2003), 15.10. 2004

- Rasmussen P. E., Schiff S. L., Nesbitt H. W., 1991. The determination of exchangeable cations in acid soils: Errors caused by weathering reactions during neutral salt extraction. *Can. J. Soil Sci.* 71:155-163
- Reis B.F., 1978. Determinação colorimétrica de alumínio em águas naturais, plantas e solos por injeção em fluxo contínuo. Piracicaba: USP/ESALQ, 64p. (Dissertação - Mestrado).
- Rhoades J.D. 1982. Cation exchange capacity. In: A.L. Page (ed.) *Methods of soil analysis, Part 2 Chemical and microbiological properties*, 2nd edition. *Agronomy* 9: 149-157.
- Robarge W. P., Fernandez I. (eds), 1986. *Quality assurance methods manual for laboratory analytical techniques*. Prepared for U.S: EPA and USDA Forest Service Forest Response Program.
- Robertson G. P., Sollins P., Ellis B. G., Lajtha K. , 1999. Exchangeable ions, pH and cation exchange capacity in *Standard Soil Methods for Long - Term Ecological Research*: 106 – 114. Oxford University Press, New York.
- Schachtschabel P., 1971. Methodenvergleich zur pH Bestimmung von Böden. *Z.P.D.B*, 130, 1.
- Smith K. A., Cresser M. S., 2004. *Soil and Environmental Analysis. Modern Instrumental Techniques Third Edition*. Marcel Dekker, Inc., New York, 576 str.
- Tamminen P., Starr M. R., 1990. A survey of forest soil properties related to soil acidification in southern Finland. In Kauppi P., Kenttamies K., Anttila P. (eds), *HAPRO Report on acidification in Finland*. Springer – Verlag.
- Thomas G.W., Hargrove W.L., 1984. The chemistry of soil acidity. In: Adams F. (Ed.) *Soil acidity and liming*. Madison: ASA, CSSA, SSSA, cap.1, p.3-56.
- Valla M., Kozák J., Němeček J., Matula S., Borůvka L., Drábek O., 2002. *Pedologické praktikum*. Vydavatelství ČZU, Praha, 151 str. + 4 přílohy.
- Varian Pty. Ltd., 1989. *FAAS – Analytical Methods*, Mulgrave Victoria, Australia, Publication No. 85-100009-00, 146 p.
- Vitarello V. A., Haug A., 1996. Short-term aluminium uptake by tobacco cells: Growth dependence and evidence for internalization in a discrete peripheral region. *Physiol. Plant.* 97:536-544.
- Zagatto E. A. G., Jacintho A. O., Reis B. F., Krug F. J., Bergamin Filho H., Pessenda L. C. R., Mortatti J., Giné M. F., 1981. *Manual de análises de plantas e águas empregando sistemas de injeção em fluxo*. Piracicaba: CENA, Secao de Radioquímica e Química Analítica, p.19-21.
- Zbiral J., 1995. *Analýza půd I, Jednotné pracovní postupy*. (Stanovení pH. Platné od 25.3. 2001). Odbor agrochemie, půdy a výživy rostlin, SKZÚZ, Brno.

WWW

1. Ross D. S. in <http://www.analytika.gr/METHODS/SOIL/cec.htm>, 12. 5. 2005
2. McNeal in <http://www.citygardening.net/CEC/>, 3.5. 2005
3. Cooper T. H. in <http://www.soils.agri.umn.edu/academics/classes/soil2125/doc/s11chp3.htm>, 16.3. 2005
4. ICP Forests: <http://www.icp-forests.org/pdf/manual3a.pdf> - Sampling and Analysis of Soil (last update 2003), 15.10. 2004

SEZNAM PŘÍLOH ZA TEXTOVOU ČÁSTÍ

Tab. 6. Silikátová analýza půdních vzorků.....	I
Tab. 7. Přehled výsledků RTG difrakční analýzy.....	II
Tab. 8. Obsah organického uhlíku, celkového dusíku a přístupného fosforu ve vzorcích půd..	III
Tab. 9. Hodnoty pH podle Zbírala.....	III
Tab. 10. Hodnoty pH podle Petříka.....	III
Tab. 11. Hodnoty pH podle Bradáče.....	IV
Tab. 12. Hodnoty pH podle US EPA.....	IV
Tab. 13. Hodnoty pH podle ICP Forests.....	IV
Tab. 14. Srovnání výsledků pH_{H_2O} jednotlivých metod.....	V
Tab. 15. Srovnání výsledků pH_{KCl} jednotlivých metod.....	V
Tab. 16. Srovnání výsledků pH_{CaCl_2} jednotlivých metod.....	V
Tab. 17. Závislost pH na délce třepání.....	VI
Tab. 18. Porovnání vybraných parametrů u jednotlivých metod stanovení pH.....	VII
Tab. 19. Hodnoty výměnné acidity ($Al^{3+} + H^+$) podle Petříka.....	VIII
Tab. 20. Hodnoty výměnné acidity ($Al^{3+} + H^+$) podle Bradáče.....	VIII
Tab. 21. Hodnoty výměnné acidity ($Al^{3+} + H^+$) podle ICP Forests.....	VIII
Tab. 22. Porovnání výsledků výměnné acidity ($Al^{3+} + H^+$) podle metody Petříka, Bradáče a ICP Forests.....	IX
Tab. 23. Porovnání výsledků výměnného vodíku (H^+) podle metody Petříka a ICP Forests... ..	IX
Tab. 24. Porovnání výsledků výměnného hliníku (Al^{3+}) podle metody Petříka a ICP Forests..	X
Tab. 25. Porovnání vybraných parametrů u jednotlivých metod na stanovení výměnné acidity.X	
Tab. 26. Výsledné hodnoty výměnných kationtů podle Petříka.....	XI
Tab. 27. Výsledné hodnoty výměnných kationtů podle Bradáče.....	XI
Tab. 28. Výsledné hodnoty výměnných kationtů podle ICP Forests.....	XI
Tab. 29. Struktura kationtového výměnného komplexu podle metody Petříka.....	XII
Tab. 30. Struktura kationtového výměnného komplexu podle metody Bradáče.....	XII
Tab. 31. Struktura kationtového výměnného komplexu podle metody ICP Forests.....	XIII
Tab. 32. Hodnoty kationtové výměnné kapacity podle metody Bowera.....	XIV
Tab. 33. Porovnání výsledků stanovení CEC podle metody Petříka, Bradáče a ICP Forests....	XIV
Tab. 34. Porovnání výsledků stupně nasycení (BS) podle Petříka, Bradáče a ICP Forests.....	XV
Tab. 35. Hodnoty výměnných kationtů a CEC referenčních půd.....	XV
Tab. 36. Porovnání vybraných parametrů u jednotlivých metod na stanovení kationtové výměnné kapacity.....	XV

Tabulka 6. Silikátová analýza půdních vzorků.

Vzorek (%)	1.2. ORG	1.6. MIN	7.2. ORG	7.6. MIN	1.1. ORG	1.1. MIN	2.5. ORG	2.5. MIN	Ref. vz. 1	Ref. vz. 2
SiO ₂	24,26	63,88	24,68	62,16	29,68	53,72	31,74	50,28	68,02	79,64
TiO ₂	0,42	0,87	0,28	0,11	0,61	0,93	0,68	1,09	0,87	0,36
Al ₂ O ₃	3,86	14,97	5,88	19,98	7,41	11,75	6,76	10,83	14,78	10,48
Fe ₂ O ₃	1,96	5,79	1,25	1,91	3,84	5,86	3,93	5,87	5,36	1,64
MnO	0,01	0,07	0,02	0,05	0,22	0,20	0,21	0,17	0,03	0,02
MgO	0,16	1,47	0,12	0,44	0,56	0,74	0,64	0,93	0,47	0,17
CaO	0,19	0,32	0,12	0,45	3,68	1,85	3,31	1,95	0,15	0,15
Na ₂ O	0,24	0,82	0,63	2,15	0,17	0,26	0,19	0,26	0,08	0,04
K ₂ O	0,70	2,67	1,15	4,93	0,89	1,25	0,96	1,31	0,98	0,69
P ₂ O ₅	0,19	0,14	0,18	0,39	0,28	0,25	0,35	0,33	0,12	0,13
Ztráta žiháním	67,56	8,62	65,76	6,98	52,50	22,80	50,84	26,65	8,77	6,28
Součet	99,55	99,62	100,07	99,55	99,84	99,61	99,61	99,67	99,63	99,60
H ₂ O	20,78	1,08	14,62	1,42	9,36	4,40	8,04	4,98	1,34	0,44

Tabulka 7. Přehled výsledků RTG difrakční analýzy. Pozn.: počet "+" udává relativní podíl přítomných fází, ± fáze na mezi detekce, - nepřítomná fáze či pod mezí detekce, R1S/V - pravidelně uspořádaná smíšená jílová struktura slída/vermikulit (nejčastěji biotit/vermikulit) s mírnou převahou slídových vrstev.

Vzorek	křemen	slída	K-živec	plagioklas	chlorit	smektit	R1S/V	kaolinit	anatas	hematit	gibbsit	dolomit	amfibol
1.2. ORG	++++	+++	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-	-
1.6. MIN	+++	++++	+	++	++	-	+	-	-	-	-	-	-
7.2. ORG	++	++++	++	++	±	+	-	+	-	-	-	-	-
7.6. MIN	++	++++	+++	++	±	±	±	-	-	-	-	+	-
1.1. ORG	+++++	±	++	+	++	++	-	±	-	-	-	-	-
1.1. MIN	+++++	+	++	+	++	++	-	±	+	-	-	-	-
2.5. ORG	++++	-	+++	-	+	±	-	±	-	+	-	-	+
2.5. MIN	+++++	-	+	+	++	+	-	-	+	-	-	-	-
Ref. vz.1	++++++	+	+	-	+	-	-	+	±	±	±	-	-
Ref. vz.2	+++++	+	±	-	+	-	-	++	-	-	++	-	-

Tabulka 8. Obsah organického uhlíku (C), celkového dusíku (N) a přístupného fosforu (Pp.) ve vzorcích půd (převzato od Mgr. Jana Hofmeistera Ph.D.).

Vzorek	C %	N %	C/N	Pp. mg/kg
1.2. ORG	27,61	1,10	25,10	24
1.6. MIN	1,54	0,06	25,67	14
7.2. ORG	28,66	1,09	26,29	66
7.6. MIN	0,95	0,04	23,75	212
1.1. ORG	16,30	1,17	13,93	62
1.1. MIN	5,80	0,50	11,60	14
2.5. ORG	16,50	1,12	14,73	106
2.5. MIN	6,58	0,57	11,54	44

Tabulka 9. Hodnoty pH podle Zbírala.

Vzorek	pH _{H2O}	sd	pH _{KCl}	sd	pH _{CaCl2}	sd
1.2. ORG	3,86	0,02	2,60	0,01	2,86	0,02
1.6. MIN	4,39	0,00	4,09	0,01	4,25	0,01
7.2. ORG	3,73	0,01	2,49	0,01	2,74	0,01
7.6. MIN	4,62	0,01	4,13	0,02	4,08	0,01
1.1. ORG	7,16	0,02	6,70	0,02	6,80	0,03
1.1. MIN	6,96	0,02	6,00	0,00	6,44	0,03
2.5. ORG	6,72	0,02	6,26	0,01	6,38	0,02
2.5. MIN	6,26	0,03	5,42	0,03	5,75	0,01

Tabulka 10. Hodnoty pH podle Petříka.

Vzorek	pH _{H2O}	sd	pH _{KCl}	sd	pH _{CaCl2}	sd
1.2. ORG	3,59	0,04	2,46	0,03	2,86	0,01
1.6. MIN	4,29	0,09	3,92	0,05	4,01	0,08
7.2. ORG	3,42	0,03	2,32	0,06	2,66	0,06
7.6. MIN	4,44	0,01	3,85	0,02	3,83	0,07
1.1. ORG	7,10	0,04	6,49	0,09	6,78	0,07
1.1. MIN	6,77	0,04	5,89	0,03	6,35	0,07
2.5. ORG	6,75	0,03	6,14	0,01	6,33	0,06
2.5. MIN	6,17	0,07	5,32	0,00	5,74	0,06

Tabulka 11. Hodnoty pH podle Bradáče.

Vzorek	pH _{H2O}	sd	pH _{KCl}	sd
1.2. ORG	3,76	0,01	2,71	0,01
1.6. MIN	4,24	0,01	4,09	0,02
7.2. ORG	3,70	0,06	2,57	0,02
7.6. MIN	4,41	0,01	3,96	0,02
1.1. ORG	7,15	0,03	6,72	0,03
1.1. MIN	6,89	0,03	6,13	0,03
2.5. ORG	6,67	0,03	6,32	0,02
2.5. MIN	6,14	0,06	5,59	0,03

Tabulka 12. Hodnoty pH podle US EPA.

Vzorek	pH _{H2O}	sd	pH _{KCl}	sd	pH _{CaCl2}	sd
1.2. ORG	3,88	0,09	2,60	0,02	2,92	0,03
1.6. MIN	4,25	0,02	3,97	0,00	4,03	0,01
7.2. ORG	3,52	0,14	2,50	0,02	2,73	0,01
7.6. MIN	4,37	0,12	3,84	0,01	3,82	0,02
1.1. ORG	7,10	0,04	6,73	0,08	6,80	0,05
1.1. MIN	6,72	0,04	5,79	0,05	6,41	0,05
2.5. ORG	6,79	0,02	6,27	0,03	6,34	0,03
2.5. MIN	5,99	0,12	5,10	0,03	5,74	0,03

Tabulka 13. Hodnoty pH podle ICP Forests.

Vzorek	pH _{H2O}	sd	pH _{KCl}	sd	pH _{CaCl2}	sd
1.2. ORG	4,50	0,03	2,83	0,02	3,05	0,01
1.6. MIN	4,37	0,01	4,19	0,03	4,22	0,01
7.2. ORG	4,38	0,01	2,69	0,01	2,95	0,01
7.6. MIN	4,56	0,01	4,04	0,02	4,02	0,02
1.1. ORG	7,17	0,02	6,82	0,05	6,77	0,01
1.1. MIN	6,93	0,03	6,22	0,02	6,47	0,02
2.5. ORG	6,82	0,02	6,42	0,05	6,32	0,05
2.5. MIN	6,20	0,01	5,32	0,04	5,81	0,02

Tabulka 14. Srovnání výsledků pH_{H_2O} jednotlivých metod.

Vzorek	Zbírál pH_{H_2O}	Petřík pH_{H_2O}	Bradáč pH_{H_2O}	US EPA pH_{H_2O}	ICP Forests pH_{H_2O}
1.2 ORG	3,86	3,59	3,76	3,88	4,50
1.6. MIN	4,39	4,29	4,24	4,25	4,37
7.2 ORG	3,73	3,42	3,70	3,52	4,38
7.6 MIN	4,62	4,44	4,41	4,37	4,56
1.1 ORG	7,16	7,10	7,15	7,10	7,17
1.1 MIN	6,96	6,77	6,89	6,72	6,93
2.5 ORG	6,72	6,75	6,67	6,79	6,82
2.5 MIN	6,26	6,17	6,14	5,99	6,20

Tabulka 15. Srovnání výsledků pH_{KCl} jednotlivých metod.

Vzorek	Zbírál pH_{KCl}	Petřík pH_{KCl}	Bradáč pH_{KCl}	US EPA pH_{KCl}	ICP Forests pH_{KCl}
1.2 ORG	2,60	2,46	2,71	2,60	2,83
1.6. MIN	4,09	3,92	4,09	3,97	4,19
7.2 ORG	2,49	2,32	2,57	2,50	2,69
7.6 MIN	4,13	3,85	3,96	3,84	4,04
1.1 ORG	6,70	6,49	6,72	6,73	6,82
1.1 MIN	6,00	5,89	6,13	5,79	6,22
2.5 ORG	6,26	6,14	6,32	6,27	6,42
2.5 MIN	5,42	5,32	5,59	5,10	5,32

Tabulka 16. Srovnání výsledků pH_{CaCl_2} jednotlivých metod.

Vzorek	Zbírál pH_{CaCl_2}	Petřík pH_{CaCl_2}	US EPA pH_{CaCl_2}	ICP forests pH_{CaCl_2}
1.2 ORG	2,86	2,86	2,92	3,05
1.6. MIN	4,25	4,01	4,03	4,22
7.2 ORG	2,74	2,66	2,73	2,95
7.6 MIN	4,08	3,83	3,82	4,02
1.1 ORG	6,80	6,78	6,80	6,77
1.1 MIN	6,44	6,35	6,41	6,47
2.5 ORG	6,38	6,33	6,34	6,32
2.5 MIN	5,75	5,74	5,74	5,81

Tabulka 17. Závislost pH na délce třepání.

Vzorek	pH (metoda)	Délka třepání							sd	avg	cv %
		5 min	30 min	1 hod	6 hod	24 hod	48 hod	168 hod			
7.2. ORG	pH _{H2O} (Petřík)	3,54	3,60	3,57	3,50	3,34	3,36	3,48	0,09	3,48	3
7.2. ORG	pH _{H2O} (Zbiral)	3,74	3,72	3,71	3,59	3,57	3,60	3,64	0,06	3,65	2
7.6. MIN	pH _{H2O} (Petřík)	4,35	4,39	4,35	4,30	4,42	4,60	4,78	0,16	4,46	4
7.6. MIN	pH _{H2O} (Zbiral)	4,54	4,52	4,53	4,45	4,31	4,46	4,76	0,13	4,51	3
7.2. ORG	pH _{KCl} (Petřík)	2,40	2,42	2,42	2,49	2,53	2,55	2,57	0,06	2,48	3
7.2. ORG	pH _{KCl} (Zbiral)	2,49	2,50	2,54	2,57	2,62	2,65	2,67	0,07	2,58	3
7.6. MIN	pH _{KCl} (Petřík)	3,93	3,95	3,94	3,88	3,98	3,97	3,97	0,03	3,95	1
7.6. MIN	pH _{KCl} (Zbiral)	4,05	4,06	4,07	4,00	4,08	4,11	4,16	0,05	4,08	1
7.2. ORG	pH _{CaCl2} (Petřík)	2,83	2,82	2,84	2,86	2,84	2,87	2,94	0,04	2,86	1
7.2. ORG	pH _{CaCl2} (Zbiral)	2,78	2,78	2,78	2,76	2,76	2,79	2,83	0,02	2,78	1
7.6. MIN	pH _{CaCl2} (Petřík)	3,82	3,88	3,81	3,73	3,85	3,88	3,97	0,07	3,85	2
7.6. MIN	pH _{CaCl2} (Zbiral)	3,90	3,92	3,96	3,87	3,99	3,95	4,01	0,05	3,94	1

Tabulka 18. Porovnání vybraných parametrů u jednotlivých metod stanovení pH.

Parametr	Zbiral	Petřík	Bradáč	US EPA	ICP forests
Navážka	10 g	7 g	20 g	20 g - minerální půda 5 g - organická půda	5 ml
Loužidlo	H ₂ O 0,01 M CaCl ₂	H ₂ O 0,01 M CaCl ₂ 1 M KCl	H ₂ O 0,2 M KCl	H ₂ O 0,01 M CaCl ₂	H ₂ O 0,01 M CaCl ₂
Množství loužidla	50 ml	14 ml	50 ml	20 ml - minerální půda 25 ml - organická půda	25 ml
Poměr s/l	0,2	0,5	0,4	1 - minerální půda 0,25 - organická půda	0,2
Délka třepání	60 min ± 10 min	1 min po 0, 15, 30, 45 a 60 min	30 min	3 x 10 s po 15 min stání	5 min
Délka stání	60 min	30 min	0 min (H ₂ O); 120 min (KCl)	1 min	120 min
Celková doba kontaktu s loužidlem	120 min ± 10 min	95 min	30 min (H ₂ O); 150 min (KCl)	46,5 min	125 min

Tabulka 19. Hodnoty výměnné acidity ($\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$) podle Petříka.

Vzorek	Výměnná acidita ($\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$)		Výměnný H^+		Výměnný Al^{3+}	
	(meq/100g)		(meq/100g)		(meq/100g)	
1.2. ORG	8,85	0,24	5,77	0,62	3,08	0,50
1.6. MIN	3,54	0,09	1,17	0,17	2,37	0,12
7.2. ORG	9,96	0,06	6,43	0,21	3,53	0,26
7.6. MIN	5,17	0,17	1,51	0,03	3,66	0,15
1.1. ORG	0,22	0,04	0,22	0,04	< DL	0,00
1.1. MIN	0,06	0,04	0,06	0,04	< DL	0,00
2.5. ORG	0,26	0,06	0,26	0,06	< DL	0,00
2.5. MIN	0,17	0,11	0,17	0,11	< DL	0,00
Ref.vz.1	1,11		0,96		0,15	
Ref.vz.2	0,72		0,72		< DL	

Tabulka 20. Hodnoty výměnné acidity ($\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$) podle Bradáče.

Vzorek	Výměnná acidita ($\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$)		Výměnný H^+		Výměnný Al^{3+}	
	(meq/100g)		(meq/100g)		(meq/100g)	
1.2. ORG	7,30	0,30	5,16	0,46	2,14	0,76
1.6. MIN	2,07	0,02	1,16	0,32	0,91	0,30
7.2. ORG	7,42	0,59	5,17	0,45	2,25	0,13
7.6. MIN	3,00	0,10	1,25	0,13	1,75	0,03
1.1. ORG	0,04	0,02	0,04	0,02	< DL	0,00
1.1. MIN	< DL	0,03	< DL	0,03	< DL	0,00
2.5. ORG	0,02	0,03	0,02	0,03	< DL	0,00
2.5. MIN	0,01	0,02	0,01	0,02	< DL	0,00
Ref.vz.1	0,33		0,19		0,13	
Ref.vz.2	0,38		0,38		< DL	

Tabulka 21. Hodnoty výměnné acidity ($\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$) podle ICP Forests.

Vzorek	Výměnná acidita ($\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$)		Výměnný H^+		Výměnný Al^{3+}	
	(meq/100g)		(meq/100g)		(meq/100g)	
1.2. ORG	9,97	0,24	3,97	0,10	6,00	0,26
1.6. MIN	3,20	0,16	0,05	0,04	3,15	0,20
7.2. ORG	13,73	0,26	6,77	0,16	6,96	0,21
7.6. MIN	4,21	0,24	0,08	0,13	4,13	0,24
1.1. ORG	0,08	0,08	1,20	0,13	< DL	0,20
1.1. MIN	0,01	0,20	0,84	0,04	< DL	0,16
2.5. ORG	0,25	0,04	0,92	0,28	< DL	0,24
2.5. MIN	0,11	0,04	0,53	0,04	< DL	0,07
Ref.vz.1	0,69		0,08		0,61	
Ref.vz.2	0,29		< DL		0,45	

Tabulka 22. Porovnání výsledků výměnné acidity ($H^+ + Al^{3+}$) podle metody Petříka, Bradáče a ICP Forests.

Vzorek	Výměnná acidita ($H^+ + Al^{3+}$)		
	meq/100 g		
	Petřík	Bradáč	ICP Forests
1.2. ORG	8,85	7,30	9,97
1.6. MIN	3,54	2,07	3,20
7.2. ORG	9,96	7,42	13,73
7.6. MIN	5,17	3,00	4,21
1.1. ORG	0,22	0,04	0,08
1.1. MIN	0,06	< DL	0,01
2.5. ORG	0,26	0,02	0,25
2.5. MIN	0,17	0,01	0,11
Ref.vz.1	1,11	0,33	0,69
Ref.vz.2	0,72	0,38	0,29

Tabulka 23. Porovnání výsledků výměnného vodíku (H^+) podle metody Petříka a ICP Forests.

Vzorek	Výměnný vodík (H^+)	
	meq/100 g	
	Petřík	ICP Forests
1.2. ORG	5,77	3,97
1.6. MIN	1,17	0,05
7.2. ORG	6,43	6,77
7.6. MIN	1,51	0,08
1.1. ORG	0,22	1,20
1.1. MIN	0,06	0,84
2.5. ORG	0,26	0,92
2.5. MIN	0,17	0,53
Ref.vz.1	0,96	0,08
Ref.vz.2	0,72	< DL

Tabulka 24. Porovnání výsledků výměnného hliníku (Al^{3+}) podle metody Petříka a ICP Forests.

Vzorek	Výměnný hliník (Al^{3+})	
	meq/100 g	
	Petřík	ICP Forests
1.2. ORG	3,08	6,00
1.6. MIN	2,37	3,15
7.2. ORG	3,53	6,96
7.6. MIN	3,66	4,13
1.1. ORG	< DL	< DL
1.1. MIN	< DL	< DL
2.5. ORG	< DL	< DL
2.5. MIN	< DL	< DL
Ref.vz.1	0,15	0,61
Ref.vz.2	< DL	0,45

Tabulka 25. Porovnání vybraných parametrů u jednotlivých metod stanovení výměnné acidity.

Parametr	Petřík	Bradáč	ICP forests
Navážka	5 g	10 g	2,5 g
Loužidlo	1 M KCl	0,1 M BaCl_2	0,1 M BaCl_2
Celkové množství roztoku	150 ml	100 ml	100 ml
Množství roztoku na titraci	50 ml	25 ml	25 ml
Titrace 1	0,1 M NaOH	0,025 M NaOH	0,05 M NaOH
Titrace do bodu pH	8,2	7,8	7,8
Poměr s/l	0,1	0,4	0,1
Délka třepání	2 hod	2 hod	3 hod
Centrifugace	-	-	30 min
Zakomplexování hliníku	1 M KF	-	1 M NaF
Množství 1 M KF/ 1 M NaF	10 ml	-	1,25 ml
Délka stání s 1 M KF	30 min	-	-
Titrace 2	0,1 M HCl	-	0,05 M NaOH
Titrace do bodu pH	8,2	-	7,8

Tabulka 26. Výsledné hodnoty výměnných kationtů podle Petřika.

Vzorek	Na ⁺	sd	K ⁺	sd	Mg ²⁺	sd	Ca ²⁺	sd	Mn ²⁺	sd	Fe ³⁺	sd	Al ³⁺	sd
	meq/100 g		meq/100 g		meq/100 g		meq/100 g		meq/100 g		meq/100 g		meq/100 g	
1.2. ORG	0,08	0,00	0,44	0,00	0,71	0,02	1,55	0,17	0,06	0,00	0,04	0,00	3,09	0,15
1.6. MIN	0,01	0,00	0,04	0,00	0,02	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	1,70	0,07
7.2. ORG	0,11	0,00	0,66	0,04	0,57	0,03	1,37	0,04	0,09	0,00	0,30	0,01	4,46	0,04
7.6. MIN	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	2,59	0,06
1.1. ORG	0,03	0,00	1,14	0,03	3,17	0,06	63,69	3,79	0,05	0,00	0,01	0,00	< DL	0,00
1.1. MIN	0,04	0,00	0,43	0,01	1,60	0,06	45,99	2,06	0,09	0,00	0,01	0,00	< DL	0,00
2.5. ORG	0,03	0,00	1,62	0,07	3,95	0,27	63,04	3,34	0,11	0,00	0,00	0,00	< DL	0,00
2.5. MIN	0,04	0,00	0,63	0,06	1,81	0,04	47,69	1,96	0,29	0,01	0,01	0,00	< DL	0,00
Ref.vz.1	0,04		0,41		1,15		3,86		0,05		0,01		0,34	
Ref.vz.2	0,06		0,54		0,19		1,56		0,03		0,03		0,27	

Tabulka 27. Výsledné hodnoty výměnných kationtů podle Bradáče.

Vzorek	Na ⁺	sd	K ⁺	sd	Mg ²⁺	sd	Ca ²⁺	sd	Mn ²⁺	sd	Fe ³⁺	sd	Al ³⁺	sd
	meq/100 g		meq/100 g		meq/100 g		meq/100 g		meq/100 g		meq/100 g		meq/100 g	
1.2. ORG	0,09	0,01	0,33	0,03	0,71	0,04	1,46	0,03	0,07	0,00	0,04	0,01	4,87	0,29
1.6. MIN	0,02	0,01	0,03	0,00	0,04	0,03	0,25	0,12	0,01	0,00	0,02	0,00	1,99	0,03
7.2. ORG	0,09	0,02	0,54	0,09	0,40	0,09	1,12	0,24	0,07	0,01	0,20	0,06	4,71	0,66
7.6. MIN	0,03	0,01	0,02	0,00	0,01	0,03	0,24	0,00	0,01	0,00	0,04	0,03	3,07	0,18
1.1. ORG	0,04	0,02	1,24	0,14	3,44	0,27	60,48	2,81	0,21	0,04	0,01	0,01	0,04	0,03
1.1. MIN	0,05	0,01	0,32	0,01	1,73	0,17	41,33	1,32	0,11	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
2.5. ORG	0,05	0,02	1,59	0,09	4,07	0,19	55,23	1,01	0,37	0,03	0,01	0,00	< DL	0,00
2.5. MIN	0,06	0,01	0,55	0,02	1,66	0,06	38,33	2,32	0,38	0,03	0,01	0,00	< DL	0,00
Ref.vz.1	0,04		0,29		1,14		3,25		0,07		0,01		0,29	
Ref.vz.2	0,08		0,50		0,27		1,95		0,04		0,06		0,35	

Tabulka 28. Výsledné hodnoty výměnných kationtů podle ICP Forests.

Vzorek	Na ⁺	sd	K ⁺	sd	Mg ²⁺	sd	Ca ²⁺	sd	Mn ²⁺	sd	Fe ³⁺	sd	Al ³⁺	sd
	meq/100 g		meq/100 g		meq/100 g		meq/100 g		meq/100 g		meq/100 g		meq/100 g	
1.2. ORG	0,10	0,02	0,38	0,04	0,78	0,06	2,63	0,06	0,07	0,00	0,07	0,02	4,84	0,25
1.6. MIN	0,02	0,01	0,05	0,00	0,06	0,01	0,58	0,03	0,01	0,00	0,02	0,00	2,54	0,06
7.2. ORG	0,12	0,01	0,71	0,01	0,62	0,03	1,95	0,12	0,09	0,00	0,19	0,02	5,96	0,19
7.6. MIN	0,03	0,02	0,03	0,01	0,07	0,01	0,68	0,06	0,01	0,00	0,02	0,00	3,54	0,06
1.1. ORG	0,05	0,01	1,48	0,08	4,01	0,48	80,48	8,17	0,09	0,01	0,02	0,01	0,09	0,05
1.1. MIN	0,03	0,01	0,49	0,01	1,51	0,01	43,23	1,29	0,14	0,00	0,02	0,01	< DL	0,00
2.5. ORG	0,07	0,01	2,10	0,13	4,19	0,16	69,11	2,55	0,18	0,02	0,01	0,00	0,08	0,03
2.5. MIN	0,04	0,00	0,79	0,01	1,84	0,14	47,27	4,01	0,38	0,02	0,02	0,01	0,09	0,03
Ref.vz.1	0,06		0,41		1,10		4,75		0,05		0,06		0,58	
Ref.vz.2	0,03		0,44		0,23		2,47		0,03		0,05		0,44	

Tab. 29. Struktura kationtového výměnného komplexu podle metody Petřika (Pozn.: BS - stupeň nasycení sorpčního komplexu).

Vzorek	Výměnná acidita EA (meq/100 g)			Výměnné kationty (meq/100 g)							Suma		Kationtová výměnná kapacita (CEC)			BS (%)
	H ⁺ + Al ³⁺	Al ³⁺	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Al ³⁺	(Na, K, Mg, Ca)	(Mn, Fe, Al)	báze + EA	kat. AAS	AAS + H ⁺	
1.2. ORG	8,85	3,08	5,77	0,08	0,44	0,71	1,55	0,06	0,04	3,09	2,78	3,19	11,63	5,97	11,74	46,54
1.6. MIN	3,54	2,37	1,17	0,01	0,04	0,02	0,04	0,01	0,02	1,70	0,12	1,72	3,66	1,84	3,01	6,41
7.2. ORG	9,96	3,53	6,43	0,11	0,66	0,57	1,37	0,09	0,30	4,46	2,72	4,85	12,68	7,56	13,99	35,93
7.6. MIN	5,17	3,66	1,51	0,01	0,02	0,01	0,04	0,01	0,01	2,59	0,08	2,62	5,25	2,70	4,21	3,05
1.1. ORG	0,22	< DL	0,22	0,03	1,14	3,17	63,69	0,05	0,01	< DL	68,03	0,06	68,25	68,09	68,31	99,91
1.1. MIN	0,06	< DL	0,06	0,04	0,43	1,60	45,99	0,09	0,01	< DL	48,06	0,10	48,12	48,17	48,23	99,79
2.5. ORG	0,26	< DL	0,26	0,03	1,62	3,95	63,04	0,11	0,00	< DL	68,65	0,12	68,91	68,76	69,02	99,83
2.5. MIN	0,17	< DL	0,17	0,04	0,63	1,81	47,69	0,29	0,01	< DL	50,18	0,29	50,35	50,47	50,64	99,42
Ref.vz.1	1,11	0,15	0,96	0,04	0,41	1,15	3,86	0,05	0,01	0,34	5,46	0,41	6,57	5,86	6,82	93,09
Ref.vz.2	0,72	< DL	0,72	0,06	0,54	0,19	1,56	0,03	0,03	0,27	2,34	0,33	3,06	2,67	3,39	87,52

IX

Tab. 30. Struktura kationtového výměnného komplexu podle metody Bradáče (Pozn.: BS - stupeň nasycení sorpčního komplexu).

Vzorek	Výměnná acidita EA (meq/100 g)			Výměnné kationty (meq/100 g)							Suma		Kationtová výměnná kapacita (CEC)			BS (%)
	H ⁺ + Al ³⁺	Al ³⁺	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Al ³⁺	(Na, K, Mg, Ca)	(Mn, Fe, Al)	báze + EA	kat. AAS	AAS + H ⁺	
1.2. ORG	7,30	2,14	5,16	0,09	0,33	0,71	1,46	0,07	0,04	4,87	2,59	4,98	9,89	7,57	12,73	34,23
1.6. MIN	2,07	0,91	1,16	0,02	0,03	0,04	0,25	0,01	0,02	1,99	0,34	2,02	2,41	2,36	3,52	14,50
7.2. ORG	7,42	2,25	5,17	0,09	0,54	0,40	1,12	0,07	0,20	4,71	2,15	4,97	9,57	7,12	12,29	30,19
7.6. MIN	3,00	1,75	1,25	0,03	0,02	0,01	0,24	0,01	0,04	3,07	0,29	3,12	3,29	3,41	4,66	8,61
1.1. ORG	0,04	< DL	0,04	0,04	1,24	3,44	60,48	0,21	0,01	0,04	65,20	0,25	65,24	65,45	65,49	99,61
1.1. MIN	< DL	< DL	< DL	0,05	0,32	1,73	41,33	0,11	0,00	0,02	43,42	0,14	43,42	43,56	43,56	99,69
2.5. ORG	0,02	< DL	0,02	0,05	1,59	4,07	55,23	0,37	0,01	< DL	60,94	0,38	60,96	61,32	61,34	99,38
2.5. MIN	0,01	< DL	0,01	0,06	0,55	1,66	38,33	0,38	0,01	< DL	40,59	0,39	40,60	40,98	40,99	99,06
Ref.vz.1	0,33	0,13	0,19	0,04	0,29	1,14	3,25	0,07	0,01	0,29	4,72	0,37	5,05	5,08	5,27	92,77
Ref.vz.2	0,38	< DL	0,38	0,08	0,50	0,27	1,95	0,04	0,06	0,35	2,80	0,45	3,18	3,25	3,63	86,17

Tab. 31. Struktura kationtového výměnného komplexu podle metody ICP Forests (Pozn.: BS - stupeň nasycení sorpčního komplexu).

Vzorek	Výměnná acidita EA (meq/100 g)			Výměnné kationty (meq/100 g)							Suma		Kationtová výměnná kapacita (CEC)			BS (%)
	H ⁺ + Al ³⁺	Al ³⁺	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Al ³⁺	(Na, K, Mg, Ca)	(Mn, Fe, Al)	báze + EA	kat. AAS	AAS + H ⁺	
1.2. ORG	9,97	6,00	3,97	0,10	0,38	0,78	2,63	0,07	0,07	4,84	3,89	4,98	13,86	8,87	12,84	43,90
1.6. MIN	3,20	3,15	0,05	0,02	0,05	0,06	0,58	0,01	0,02	2,54	0,71	2,57	3,91	3,28	3,33	21,58
7.2. ORG	13,73	6,96	6,77	0,12	0,71	0,62	1,95	0,09	0,19	5,96	3,41	6,25	17,14	9,65	16,42	35,31
7.6. MIN	4,21	4,13	0,08	0,03	0,03	0,07	0,68	0,01	0,02	3,54	0,82	3,57	5,03	4,39	4,47	18,63
1.1. ORG	0,08	< DL	1,20	0,05	1,48	4,01	80,48	0,09	0,02	0,09	86,01	0,20	86,09	86,21	87,41	99,77
1.1. MIN	0,01	< DL	0,84	0,03	0,49	1,51	43,23	0,14	0,02	< DL	45,26	0,15	45,27	45,42	46,26	99,66
2.5. ORG	0,25	< DL	0,92	0,07	2,10	4,19	69,11	0,18	0,01	0,08	75,47	0,27	75,73	75,75	76,67	99,64
2.5. MIN	0,11	< DL	0,53	0,04	0,79	1,84	47,27	0,38	0,02	0,09	49,94	0,49	50,05	50,43	50,96	99,03
Ref.vz.1	0,69	0,61	0,08	0,06	0,41	1,10	4,75	0,05	0,06	0,58	6,32	0,70	7,01	7,02	7,10	90,09
Ref.vz.2	0,29	0,45	< DL	0,03	0,44	0,23	2,47	0,03	0,05	0,44	3,17	0,52	3,46	3,69	3,69	85,85

Tabulka 32. Hodnoty kationtové výměnné kapacity podle metody Bowera.

Vzorek	Kationtová výměnná kapacita (CEC)	
	meq/100 g	
1.2. ORG	77,42	2,81
1.6. MIN	14,47	0,68
7.2. ORG	61,59	3,41
7.6. MIN	10,12	1,71
1.1. ORG	64,27	4,88
1.1. MIN	45,36	1,71
2.5. ORG	64,85	6,17
2.5. MIN	49,22	2,60
Ref.vz.1	15,47	
Ref.vz.2	8,11	

Tabulka 33. Porovnání výsledků stanovení CEC podle metody Petříka, Bradáče a ICP Forests.

Vzorek	Kationtová výměnná kapacita (CEC) - kat. AAS					
	meq/100 g					
	Petřík	Bradáč	ICP Forests	sd	avg	cv %
1.2. ORG	5,97	7,57	8,87	1,19	7,47	16
1.6. MIN	1,84	2,36	3,28	0,60	2,49	24
7.2. ORG	7,56	7,12	9,65	1,10	8,11	14
7.6. MIN	2,70	3,41	4,39	0,69	3,50	20
1.1. ORG	68,09	65,45	86,21	9,23	73,25	13
1.1. MIN	48,17	43,56	45,42	1,89	45,71	4
2.5. ORG	68,76	61,32	75,75	5,89	68,61	9
2.5. MIN	50,47	40,98	50,43	4,47	47,29	9
Ref.vz.1	5,86	5,08	7,02	0,79	5,99	13
Ref.vz.2	2,67	3,25	3,69	0,42	3,20	13

Tabulka 34. Porovnání výsledků stupně nasycení (BS) podle Petříka, Bradáče, ICP Forests.

Vzorek	Petřík	Bradáč	ICP Forests
	Stupeň nasycení (BS)		
	%		
1.2. ORG	46,54	34,23	43,90
1.6. MIN	6,41	14,50	21,58
7.2. ORG	35,93	30,19	35,31
7.6. MIN	3,05	8,61	18,63
1.1. ORG	99,91	99,61	99,77
1.1. MIN	99,79	99,69	99,66
2.5. ORG	99,83	99,38	99,64
2.5. MIN	99,42	99,06	99,03
Ref.vz.1	93,09	92,77	90,09
Ref.vz.2	87,52	86,17	85,85

Tabulka 35. Hodnoty výměnných kationtů a CEC referenčních půd.

Vzorek	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	CEC
	meq/100 g	meq/100 g	meq/100 g	meq/100 g	meq/100 g	meq/100 g
Ref.vz.1	/0.11/	0.40+/-0.10	1.21+/-0.12	4.2+/-0.8	0.91+/-0.22	11.2+/-1.5
Ref.vz.2	/0.11/	0.50+/-0.09	0.27+/-0.06	2.6+/-0.7	0.72+/-0.20	6.0+/-0.5

Tabulka 36. Porovnání vybraných parametrů u jednotlivých metod stanovení kationtové výměnné kapacity.

	Petřík	Bradáč	ICP forests	Bower
Navážka	10 g	10 g	2,5 g	2 g
Loužidlo	0,1 M BaCl ₂	0,1 M BaCl ₂	0,1 M BaCl ₂	1 M CH ₃ COONH ₄
Množství loužidla	50 ml	100 ml	3 x 30 ml	3 x 10 ml
Celkové množství roztoku	100 ml	100 ml	100 ml	50 ml
Poměr s/l	0,2	0,1	0,028	0,07
Délka třepání	2 hod	2 hod	3 x 1 hod	3 x 5 min
Centrifugace	-	-	3 x 10 min	3 x 5 min
Doba ekvilibrace	2 hod	1 den a 2 hod	3 hod 30 min	30 min